

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

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

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE



FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND DOCTORAL
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

**Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl par des
polyoxométallates lacunaires de type Keggin ($K_7PW_{11}O_{39}$ et
 $K_9AlW_{11}O_{39}$) et par un extrait de plante (*Ficus pumila* Linn.)
enrichi en polyphénols**

THESE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat/Ph.D** en Chimie
Spécialité : **Chimie Inorganique**
Option : **Chimie Analytique**

Par:

WAMBA TCHIO Odilon Romaric,
Matricule : 14U2212
Master en Chimie



Soutenue publiquement le 21 Juin 2023 à l'Université de Yaoundé I, devant le jury composé de :

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

Rapporteur : NANSEU NJIKI Charles Péguy, *Professeur, Université de Yaoundé I*

Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, *Professeur, Université de Yaoundé I*

TCHAKOUTE KOUAMO Hervé, *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

ETOH Marie Annie, *Maître de Conférences, Université de Douala*

KENNE DEDZO Gustave, *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

Année 2023

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCE

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



UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
CHIMIE ET APPLICATIONS

*POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY AND
GEOSCIENCE*

*RESEARCH AND DOCTORAL
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

**Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl par des
polyoxométallates lacunaires de type Keggin ($K_7PW_{11}O_{39}$ et
 $K_9AlW_{11}O_{39}$) et par un extrait de plante (*Ficus pumila* Linn.)
enrichi en polyphénols**

THESE

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat/Ph.D en Chimie**
Spécialité : **Chimie Inorganique**
Option : **Chimie Analytique**

Par:

WAMBA TCHIO Odilon Romaric,
Matricule : 14U2212
Master en Chimie

Soutenue publiquement le 21 Juin 2023 à l'Université de Yaoundé I, devant le jury composé de :

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

Rapporteur : NANSEU NJIKI Charles Péguy, *Professeur, Université de Yaoundé I*

Membres : DJOUFAC WOUMFO Emmanuel, *Professeur, Université de Yaoundé I*

TCHAKOUTE KOUAMO Hervé, *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

ETOH Marie Annie, *Maître de Conférences, Université de Douala*

KENNE DEDZO Gustave, *Maître de Conférences, Université de Yaoundé I*

Année 2023

DEDICACE

A mes très chers parents, Lontchi Jean et Nguepon Thérèse

A ma tendre épouse, amie et confidente, Yakam Liliane Curie

*A mes frères et sœurs, Lazou Juslin Briss, Kazé Lontchi Marina, Matchinda Lontchi Laken,
Mafopa Lontchi claudia, Lontsi Lontchi Guily Orlane, Kuémo Lontchi Fredy Geoffroy*

A mon fils, Toka Wamba Eden Mathéo

*Que ce modeste travail soit la manifestation visible de l'exhaussement des prières que vous
n'avez sans cesse élevées vers le Très haut à mon endroit !!!*

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été effectués de manière conjointe au Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée (LCPAA) de l'Université de Yaoundé I, et à l'Institut de Chimie Physique (ICP) de l'Université Paris-Sud plus précisément au sein de l'équipe de recherche de Transfert d'Electrons en Milieu Condensé (TEMiC).

L'aboutissement de ce travail n'aurait été possible sans les soutiens scientifique, financier, et psychologique de plusieurs. Je tiens à leur exprimer, au travers des mots qui suivent ma très profonde et sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent ainsi :

- Au Professeur NGAMENI Emmanuel, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Ngaoundéré et Responsable de l'équipe de recherche de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour avoir autorisé mon admission depuis le Master 2 au sein de l'équipe de recherche qu'il dirige et pour avoir suscité en moi au travers de ses enseignements un intérêt immense pour le domaine de l'électrochimie.
- A mon Directeur de thèse, le Professeur NANSEU NJIKI Charles Péguy, pour tous les efforts consentis pour mon encadrement malgré ses multiples occupations. Je reste profondément marqué et ce de manière très positive par la rigueur scientifique dont il a su faire preuve durant l'élaboration et la réalisation de ce travail, et par ses multiples qualités humaines qui se sont plusieurs fois exprimées tant au sein du laboratoire qu'en dehors. Je garde de lui cette expression mythique : « quand vous ne connaissez pas, demandez ! »
- Aux membres du jury et aux experts qui ont pris de leur précieux temps pour examiner et corriger ce travail, la perfection n'étant pas humaine.
- Au Professeur PENGOU Martin pour ses multiples apports (scientifiques principalement) pendant l'élaboration, la réalisation et la rédaction de cette thèse. Véritable mentor de l'axe de recherche portant sur la corrosion au Laboratoire de Chimie Analytique, je lui suis infiniment reconnaissant pour tout le savoir qu'il a su me transmettre et pour la confiance dont il a su faire preuve à mon égard, et ce depuis mes années de Master.
- A l'équipe d'électrochimie du groupe TEMiC, en particulier les Professeurs Pedro DE OLIVEIRA, Israël Martyr MBOMEKALLE et Anne Lucie TEILLOUT pour m'avoir accueilli et aidé dans mon intégration au sein de l'ICP durant mes différents séjours, pour leurs qualités humaines et scientifiques extraordinaires, pour leurs implications sans relâches dans le suivi de ce travail et pour leurs sens aiguisés de la recherche, sens ayant

permis de mettre en lumière différents pans de ce travail. Je leur suis infiniment reconnaissant.

- A l'Université de Yaoundé I, à travers tous les enseignants qui ont contribué à ma formation académique, et plus particulièrement aux enseignants du Département de Chimie Inorganique.
- A l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour la bourse de mobilité qui m'a été accordée grâce au projet AUF-DRACGL-2017-006 et sans laquelle ce travail n'aurait pas été effectué dans son intégralité.
- Au Professeur KENNE Gustave pour le soutien scientifique et le réconfort moral qu'il m'a apportés durant la réalisation de ce travail, pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons eues durant ces cinq années et pour toutes les valeurs qu'il a su m'inculquées et ce même de façon inconsciente.
- Au Docteur Cédric BAUMIER du Laboratoire de Physique des 2 Infinis - Irène Joliot-Curie de l'Université Paris-Sud dont les multiples contributions et l'aide inestimable ont rendu possible la réalisation des analyses de surface MEB/EDX durant ce travail.
- Aux aînés dans cet axe de recherche portant sur la corrosion électrochimique, à savoir le Docteur NGOUNE Bertrand et Monsieur NDOUKEU Blondel, pour leur disponibilité, leurs conseils, leurs discussions enrichissantes et surtout leur travail d'initiation effectué avec brio durant mes études de Master dans cette nouvelle thématique.
- Aux camarades de l'axe amicalement appelés « corrodeurs », MATANGOUE Baudelaire et MEGHA Armel pour leurs assistances inconditionnelles durant ces difficiles années de réalisation de ce travail. Les échanges scientifiques que nous avons eus, qui même parfois étaient très houleux, me permettaient à chaque fois de passer à un niveau supérieur dans la compréhension de ce processus complexe qu'est la corrosion électrochimique.
- Aux aînés de laboratoire, MOUAFO Edwige, POUAGAM Gilles, SIEUGAING Marie, FOZING Ariane et aux Docteurs SEUMO Patrick, NJINE Charles, KAMENI Aude, NGUELO Boniface, YANKE Géralde, TCHOFFO Rodrigue et TCHOUMENE Roland pour l'esprit d'échange scientifique et de solidarité qu'ils ont su insufflé au sein du laboratoire durant toutes ces années.
- Aux camarades de laboratoire, KAMAHA Armand, TCHOUMI Firmin, DZEMZE Franck et NZONE Vianney pour les longs et agréables moments passés ensemble sur les bancs des amphithéâtres, au laboratoire et même lors des différents événements qui nous ont réunis durant ces difficiles années.

- Aux cadets de laboratoire, plus particulièrement à NGEUMALEU Yannick, NGNOKAM Valéry, TOUKAP Roger, BOUTIANALA Michelle, SAMBANG Lionel, SIEGNIN Raïssa, MATANG Epiphanie, MBIAGAING Cyril, TAGNE Junior, NGAMI Perrin pour les différents échanges que nous avons eus, tant sur le plan scientifique que social. Beaucoup de courage à vous pour la suite de vos travaux.
- A mes amis, GUIMFACK Boris, SEUTCHA Romaric Landry et NGOUNI Clémence pour les encouragements mutuels et les moments passés ensemble à discuter sur l'évolution de nos travaux respectifs.
- Aux membres de la grande famille KUEMO et de la grande famille KAZE pour tous les encouragements et soutiens multiples dont j'ai pu bénéficier de leur part durant mon cursus universitaire. Seul Dieu saura récompenser chacun de vous, merci infiniment.
- A tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et dont les noms n'ont pas pu être inscrits sur cette liste, probablement par oubli, je vous exprime ma profonde gratitude et que tout ce dont vous avez accompli pour l'aboutissement de ce travail vous soit rendu au centuple.

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	v
LISTE DES ABREVIATIONS	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES SCHEMAS	xvii
RESUME	xviii
ABSTRACT	xix
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. REVUE DE LA LITTERATURE	5
1. Généralités sur les aciers	5
1.1. Différents types d'aciers.....	5
1.2. Aciers ordinaires	5
1.3. Applications des aciers demi-dur.....	6
2. Généralités sur la corrosion des aciers	7
2.1. Définition.....	7
2.2. Formes de corrosion.....	8
2.2.1. Corrosion générale (ou uniforme).....	9
2.2.2. Corrosion localisée.....	9
2.3. Mécanisme de corrosion des aciers.....	10
2.4. Evaluation cinétique du processus de corrosion des aciers	13
2.5. Moyens de protection contre la corrosion des aciers	15
2.5.1. Sélection appropriée des matériaux	16
2.5.2. Conception appropriée du matériau ou du système technique	16
2.5.3. Protection cathodique	17
2.5.4. Protection anodique	18
2.5.5. Application de revêtements	18
2.5.6. Utilisation des inhibiteurs de corrosion	19
2.6. Inhibiteurs de corrosion.....	19

2.6.1.	Classement des inhibiteurs selon leur mode d'action	19
2.6.2.	Classement des inhibiteurs selon leur composition chimique	23
2.6.3.	Classement des inhibiteurs selon la nature électrochimique du processus	24
3.	Mise au point bibliographique sur l'utilisation des polyoxométallates et des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion	26
3.1.	Polyoxométallates	26
3.1.1.	Définition et formation	26
3.1.2.	Différents types de POMs	26
3.1.3.	Propriété redox des POMs	28
3.1.4.	Polyoxométallates comme inhibiteurs de corrosion	29
3.2.	Extraits de plante	33
3.2.1.	Inhibition de la corrosion par des extraits de plante	33
3.2.2.	Les composés polyphénoliques	38
	CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	40
1.	Matériel métallique, végétal et réactifs chimiques	40
1.1.	Matériel métallique	40
1.2.	Matériel végétal	40
1.3.	Réactifs chimiques	41
1.4.	Milieu agressif	41
2.	Synthèse de polyoxométallates	42
2.1.	Synthèse du α -H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	43
2.2.	Synthèse du α_2 -K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉]	43
2.3.	Synthèse du α -H ₅ [AlW ₁₂ O ₄₀]	43
2.4.	Synthèse du α_2 -K ₉ [AlW ₁₁ O ₃₉]	44
2.5.	Synthèse du α -K ₄ [PFe(OH ₂)W ₁₁ O ₃₉]	45
3.	Protocole d'extraction de la fraction hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn.	45
4.	Caractérisations du matériel métallique, des polyoxométallates synthétisés et de la fraction hydroalcoolique	46
4.1.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	47
4.2.	La spectroscopie d'absorption UV-Visible	48
4.3.	La voltammétrie cyclique	50

4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayon X à énergie dispersive	52
5. Conditions expérimentales d'évaluation du processus de corrosion	53
5.1. Mesures électrochimiques : mise en œuvre expérimentale	53
5.1.1. Préparation de l'échantillon métallique	54
5.1.2. La chronopotentiométrie à courant nul	54
5.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique : principe et mise en œuvre ...	55
5.1.4. La voltammétrie à balayage linéaire : courbes de polarisation	59
5.2. Mesures gravimétriques : mise en œuvre expérimentale	62
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION	63
1. Evaluation de l'activité inhibitrice de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn. sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M	63
1.1. Caractérisation de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn.	63
1.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	63
1.1.2. Tests phytochimiques et dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes totaux de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn.....	64
1.2. Activité inhibitrice de l'EHFP contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M	65
1.2.1. Etude chronopotentiométrique de l'acier XC38 en présence et en absence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M	65
1.2.2. Polarisation linéaire potentiodynamique de l'acier XC38 en présence et en absence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M	67
1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en présence et en absence d'EHFP en milieu NaCl 0,1M	69
1.3. Optimisation de l'effet inhibiteur de l'EHFP vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M	72
1.3.1. Effet du Zn^{2+} sur l'activité inhibitrice de l'EHFP vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M).....	73
1.3.2. Analyse de la surface de l'acier par MEB/EDX en absence et en présence de l'EHFP et de la formulation EHFP + Zn^{2+}	93
1.3.3. Mécanisme d'inhibition de corrosion de la formulation EHFP + Zn^{2+} et simulation de l'effet synergique.....	96
2. Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M par de polyoxométallates lacunaires de type Keggin.....	103

2.1.	Caractérisations des polyoxométallates synthétisés.....	103
2.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	103
2.1.2.	Voltammétrie cyclique	105
2.2.	Etude de la stabilité des polyoxométallates lacunaires et de leurs équivalents saturés en milieu NaCl	108
2.3.	Comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de PW11, de AlW11 et de leurs équivalents saturés (PW12 et AlW12) en milieu NaCl 0,1M	110
2.3.1.	Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier XC38 : chronopotentiométrie ...	110
2.3.2.	Polarisation linéaire potentiodynamique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M..	112
2.3.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M	115
2.4.	Comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de POMs lacunaires en milieu NaCl 0,1M désaéré	119
2.5.	Analyses de la surface de l'acier XC38 : aspect visuel, MEB et EDX.....	122
2.5.1.	Aspect visuel de la surface de l'acier en absence et en présence de POMs	122
2.5.2.	Analyses MEB et EDX de la surface de l'acier en absence et en présence de POMs	123
2.6.	Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl en présence de POMs.....	125
2.6.1.	Elucidation du mécanisme d'inhibition	125
2.6.2.	Evaluation de l'activité inhibitrice du PW11Fe ^{III}	128
2.6.3.	Influence de la quantité de POM en solution sur le mécanisme d'inhibition..	130
	CONCLUSION	133
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	136
	LISTES DES COMMUNICATIONS ET ARTICLES SCIENTIFIQUES TIRES DE CE TRAVAIL.....	I

LISTE DES ABREVIATIONS

- CEE** : Circuit Electrique Equivalent
- CPE** : Constant Phase Element
- EDX** : Energie Dispersive à Rayon X
- EHFP** : Extrait Hydroalcoolique des feuilles de *Ficus Pimula Linn.*
- FRA** : Frequency Resonance Analyzer
- GPES** : General Purpose Electrochemical System
- IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- NACE** : National Association of Corrosion Engineers
- PCN** : Potentiel de Charge Nul
- PCO** : Potentiel à Circuit Ouvert
- PTFE** : Polytétrafluoroéthylène
- SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Armatures pour béton à base d'aciers demi-dur	6
Figure 2. Corrosion générale (uniforme)	9
Figure 3. Illustration du phénomène de corrosion localisée	10
Figure 4. Mécanisme électrochimique de la corrosion	10
Figure 5. Couche d'oxydes et d'oxy-hydroxydes à la surface de l'acier doux	12
Figure 6. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge (cinétique tafelienne)	14
Figure 7. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de masse (diffusion de l'oxygène dissout)	15
Figure 8. Illustration d'un système de protection cathodique par courant imposé	17
Figure 9. Illustration d'un système de protection cathodique par anode sacrificielle	18
Figure 10. Processus d'interface lors de la corrosion d'un métal en solution	20
Figure 11. Diagrammes de polarisation illustrant l'effet d'un inhibiteur anodique (a), d'un inhibiteur cathodique (b) et d'un inhibiteur mixte (c) sur le potentiel de corrosion et sur le courant de corrosion ; I_{corr} et I_{inh} étant respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.	24
Figure 12. Formations des POMs	26
Figure 13. Représentation polyédrique (a) de l'octaèdre MO ₆ et du tétraèdre XO ₄ , (b) du groupement trimétallique M ₃ O ₁₃ et (c) de la structure de Keggin ; (d) Représentation éclatée de la structure de Keggin. Les éléments métalliques M sont représentés en bleu, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge	27
Figure 14. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin, (a) [XM ₁₁ O ₃₉] ⁿ⁻ , (b) [XM ₁₀ O ₃₆] ⁿ⁻ , (c) [XM ₉ O ₃₄] ⁿ⁻	28
Figure 15. Formation de la couche barrière sur les sites cathodiques (a) et anodiques (b) à la surface du métal	34
Figure 16. Illustration du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique par un composé inhibiteur cationique	36
Figure 17. Classification et structure chimique des grandes classes de polyphénols	39
Figure 18. Echantillons cylindrique (a) et cubique (b) d'acier XC38	40

Figure 19. Feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn. attachées sur un mur	41
Figure 20. Protocole d'extraction de la fraction hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn.	46
Figure 21. Techniques d'échantillonnage en spectroscopie IR : (a) méthode par transmission/absorption, (b) méthode ATR.....	48
Figure 22. Illustration du mode de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible	49
Figure 23. Droites d'étalonnage de l'acide gallique (a) et de la quercétine (b).....	50
Figure 24. Illustration du dispositif expérimental utilisé pour les analyses électrochimiques	51
Figure 25. (a) Variation linéaire de potentiel appliqué à l'électrode de travail lors des expériences de voltammétrie cyclique; (b) Voltammogramme cyclique enregistré pour un couple Ox/Red.....	51
Figure 26. Illustration du principe physique de la microscopie électronique à balayage.....	52
Figure 27. Exemple de spectre de rayons X détecté en EDS et présentant des raies caractéristiques d'éléments chimiques de l'échantillon analysé.....	53
Figure 28. Préparation de la surface de travail pour un échantillon d'acier XC38	54
Figure 29. Principe de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et la réponse en courant.....	55
Figure 30. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge	56
Figure 31. Représentation, dans le plan de Bode, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge	57
Figure 32. Simulation d'une courbe de Nyquist grâce au logiciel ZsimpWin V3.21	58
Figure 33. Circuit équivalent de Randles (Re : résistance de l'électrolyte, C_{dl} : capacité de double couche, R_{tc} : résistance de transfert de charge).....	58
Figure 34. Circuit équivalent de Randles avec un CPE.....	59
Figure 35. Ajustement d'une courbe de polarisation grâce au logiciel EC-lab V10.40.....	61

Figure 36. Détermination de la R_p à partir de la courbe de polarisation linéaire au voisinage de E_{corr}	62
Figure 37. Spectre IRTF de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de <i>Ficus pumila</i> Linn.	63
Figure 38. Mise en évidence de la présence de polyphénols et de flavonoïdes dans l'EHFP par des tests colorimétriques.	65
Figure 39. Courbes de chronopotentiométrie de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en présence et en absence d'EHFP.....	66
Figure 40. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M.....	67
Figure 41. Courbes de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier XC38 en présence et en absence d'EHFP	69
Figure 42. Modélisation des courbes de Nyquist en absence et en présence d'EHFP (a) ; Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation de l'interface métal-électrolyte en absence (b) et en présence (c) d'EHFP.....	70
Figure 43. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de $ZnSO_4$ en milieu NaCl 0,1M.....	74
Figure 44. Spectre UV-Vis d'une solution de NaCl 0,1M en présence de l'EHFP (200ppm) et de la formulation 200ppm EHFP + 50ppm Zn^{2+}	76
Figure 45. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M et en présence de différentes formulations du mélange EHFP + Zn^{2+} : (a) 100 ppm EHFP + x ppm Zn^{2+} ; (b) 200 ppm EHFP + x ppm Zn^{2+} ; (c) 400 ppm EHFP + x ppm Zn^{2+} avec x = 25 ; 50 ; 100 et 200 ppm	77
Figure 46. Courbes de Nyquist (a, b et c) et de Bode (d, e et f) de l'acier XC38 en absence et en présence de différentes formulations extrait + Zn^{2+} en milieu NaCl (0,1M)	81
Figure 47. Simulation du digramme de Nyquist en présence d'une formulation EHFP + Zn^{2+}	83
Figure 48. Circuit électrique modélisant l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion, où i_{dc} représente le courant de charge/décharge de la double couche, i_{Fa} le courant faradique anodique et i_{Fc} le courant faradique cathodique	85

- Figure 49.** Courbes de Nyquist enregistrées autour du potentiel de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200ppm EHFP + 100ppm Zn²⁺ (b) 85
- Figure 50.** Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/électrolyte en absence d'inhibiteur à **E_{corr}** – 50 mV..... 86
- Figure 51.** Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en présence et en absence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ 88
- Figure 52.** Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (b) à différentes températures..... 89
- Figure 53.** Courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (b) à différentes températures 91
- Figure 54.** Courbes **ln I_{corr} = f(1/T)** pour l'acier XC38 dans une solution NaCl (0,1 M) en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ 92
- Figure 55.** Cartographies MEB et spectres EDX de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M sans inhibiteur (a et d), et en présence de 200 ppm EHFP (b et e) et de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (c et f)..... 94
- Figure 56.** Structures chimiques de la quercétine (a) et de l'acide gallique (b) 97
- Figure 57.** Courbes de polarisation et de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de quercétine (Querc), d'acide gallique (AG) et des mélanges Querc + GA, Querc + Zn²⁺, GA + Zn²⁺ et Querc + GA + Zn²⁺ 98
- Figure 58.** Spectre IRTF des POMs synthétisés (PW12, PW11, AlW12 et AlW11)..... 104
- Figure 59.** Voltammogrammes cycliques du PW12 (a) en milieu H₂SO₄ (1M), du PW11 (b) en milieu Na₂SO₄ (0.2M) / H₂SO₄ (pH = 2,03), du AlW12 (c) en milieu CH₃COO⁻ (0,2M) / CH₃COOH (pH = 5,32) et du AlW11 (d) en milieu Na₂SO₄ (0.2M) / H₂SO₄ (pH = 2,03)... 106
- Figure 60.** Spectres UV-Visibles du PW11 (a), du AlW11 (b), du PW12 (c) et du AlW12 (d) en milieu NaCl 0,1M..... 109
- Figure 61.** Courbes de chronopotentiométrie de l'acier XC38 en présence de PW11 et de PW12 (a), de AlW11 et de AlW12 (b) en milieu NaCl 0,1M..... 110
- Figure 62.** Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de PW11, PW12, AlW11 et AlW12 en milieu NaCl 0,1M 112

- Figure 63.** Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés 116
- Figure 64.** CEEs utilisés pour modéliser l'interface métal/électrolyte en absence d'inhibiteur (a) et en présence de POM en solution (b)..... 117
- Figure 65.** Courbes de polarisation (a) et diagramme de Nyquist (b) de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en présence et en absence de PW11..... 120
- Figure 66.** Aspect visuel de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence (a) et en présence de PW11 (b), de AlW11 (c), de PW12 (d) et de AlW12 (e) 122
- Figure 67.** MEB, profil EDX et cartographie EDX de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M en absence d'inhibiteur (a) et en présence de 100 ppm de PW11 (b) et de 100 ppm d'AlW12 (c)..... 123
- Figure 68.** (a) Voltammogrammes cycliques du PW11 et du PW11Fe^{III} en milieu CH₃COO⁻ (0,2M) / CH₃COOH (pH = 5,32) sur électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage de 20mV/s ; (b) Spectres UV-Visibles du PW11Fe en milieu NaCl 0,1M..... 128
- Figure 69.** Courbes de polarisation (a) et diagrammes de Nyquist (b) de l'acier XC38 en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe en milieu NaCl 0,1M..... 129
- Figure 70.** Courbes de polarisation (a et c) et diagrammes de Nyquist (b et d) en absence et en présence de PW11 et de AlW11 131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. Aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés.....	6
Tableau II. Classification morphologique de la corrosion	8
Tableau III. Composition chimique de l'acier XC38.....	40
Tableau IV. Récapitulatifs des réactifs chimiques utilisés	42
Tableau V. Potentiel de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de l'EHFP.....	66
Tableau VI. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M.....	67
Tableau VII. Paramètres électrochimiques de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence d'EHFP	71
Tableau VIII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de ZnSO4 en milieu NaCl 0,1M.....	75
Tableau IX. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de ZnSO4 en milieu NaCl 0,1M.....	75
Tableau X. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence en présence du mélange EHFP + Zn ²⁺ en milieu NaCl 0,1M	79
Tableau XI. Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence des formulations EHFP + Zn ²⁺	83
Tableau XII. Paramètres électrochimiques obtenus des diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	86
Tableau XIII. Vitesses de corrosion de l'acier XC38 en présence et en absence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺ pour 4, 12, 24, 48 et 72h d'immersion	87
Tableau XIV. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺ (b) à différentes températures.....	90
Tableau XV. Paramètres d'impédance électrochimique obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺ (b) à différentes températures.....	91
Tableau XVI. Proportions élémentaires relatives à l'élément Fer en absence et en présence de 200 ppm EHFP et de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	95

Tableau XVII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence des différentes formulations inhibitrices..... 99

Tableau XVIII. Paramètres d'impédance électrochimique obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence des différentes formulations inhibitrices 99

Tableau XIX. Potentiel de corrosion (**E_{corr}**) de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés..... 111

Tableau XX. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés 113

Tableau XXI. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés 118

Tableau XXII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en absence et en présence de PW11 121

Tableau XXIII. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en absence et en présence de PW11 121

Tableau XXIV. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe 129

Tableau XXV. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe 129

Tableau XXVI. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de différentes concentrations de PW11 et de AlW11 131

Tableau XXVII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de différentes concentrations de PW11 et de AlW11 132

LISTE DES SCHEMAS

<i>Schéma 1. Illustration du fort pouvoir oxydant des POMs à la surface d'un métal.....</i>	<i>30</i>
<i>Schéma 2. Illustration du renforcement de la couche d'oxyde par incorporation des POMs au niveau des points de rupture de la couche</i>	<i>30</i>
<i>Schéma 3. Illustration du mécanisme d'incorporation des composés oxygénés dans le film d'oxyde à la surface du métal.....</i>	<i>37</i>
<i>Schéma 4. Illustration du mécanisme d'inhibition en présence du mélange flavonoïde, acide phénolique et Zn^{2+}</i>	<i>101</i>
<i>Schéma 5. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des polyoxométallates en milieu NaCl 0,1M</i>	<i>125</i>

RESUME

Ce travail porte sur l'évaluation et l'élucidation des capacités inhibitrices de composés oxygénés organiques (polyphénols extrait de plante) et inorganiques (polyoxométallates lacunaires de type Keggin) vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. La première partie de ce travail a consisté à évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion d'un extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. (EHFP) enrichi en polyphénols vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Les mesures électrochimiques réalisées ont montré que l'EHFP est un mauvais inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 dans ces conditions au regard des faibles pourcentages d'inhibition obtenus (inférieurs à 50%). Cette activité inhibitrice médiocre a été attribuée à la forte réactivité entre des composés majoritaires de l'extrait (polyphénols) et les produits de l'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}), qui réduit considérablement la quantité de composés organiques susceptible de diffuser et de s'adsorber à la surface du métal. Afin d'optimiser le pouvoir inhibiteur de l'EHFP, cet extrait a été associé à un sel de zinc (ZnSO_4) ceci en raison de la capacité des polyphénols à chélater les ions Zn^{2+} réduisant alors leur réactivité avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les résultats obtenus par des mesures électrochimiques couplées à des analyses de surface (MEB/EDX) ont prouvé que la présence d'ions Zn^{2+} augmente significativement la capacité inhibitrice de l'EHFP. Les pourcentages d'inhibition maximales (91,1% et 88,9%) ont été obtenus en présence des formulations 200 ppm EHFP + 50 ppm Zn^{2+} et 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} respectivement. Un mécanisme concerté impliquant les ions Zn^{2+} chélatés, les produits d'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et les agents complexant du Fer(II) et du Fer(III) contenus dans l'EHFP, a été proposé pour justifier l'inhibition observée en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} . Dans la deuxième partie de ce travail, l'effet de deux polyoxométallates (POMs) lacunaires de type Keggin ($\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ et $\text{K}_9[\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}]$) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M a également été étudié. Les analyses de surface et les mesures électrochimiques réalisées ont prouvé que la présence de quantités contrôlées de ces POMs lacunaires améliorerait la protection de l'acier XC38 contre la corrosion. Ces POMs lacunaires ont d'ailleurs montré une capacité inhibitrice supérieure à celle de leurs équivalents saturés ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_5\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}$), mettant en évidence le rôle clé joué par la lacune dans le mécanisme d'inhibition. Cette efficacité inhibitrice des POMs lacunaires a été attribuée à leur capacité à favoriser la formation rapide d'une couche d'oxyde plus dense et plus protectrice ceci en raison de leur fort pouvoir oxydant et de leur habilité à enrichir l'interface métal/électrolyte en Fer(II).

Mots clés: Acier XC38, Inhibition de la corrosion, Composés oxygénés, Couches d'oxyde, Adsorption.

ABSTRACT

This work focuses on the evaluation and elucidation of the inhibiting capacities of organic oxygenated compounds (polyphenols extracted from plants) and inorganic oxygenated compounds (Keggin-type lacunar polyoxometallates) with respect to the corrosion of XC38 steel in 0.1M NaCl medium. The first part of this work was to study the inhibitive properties of the *Ficus pumila* Linn. leaves hydroalcoholic extract (HEFP) against corrosion of XC38 steel in 0.1M NaCl solution. Electrochemical measurements (chronopotentiometry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy) have shown that HEFP is a poor corrosion inhibitor under these conditions with respect to the low inhibition percentages obtained (below 50%). This poor inhibitive activity was attributed to the high reactivity between major compounds of the extract (polyphenols) and the steel oxidation products (Fe^{2+} and Fe^{3+}), which significantly reduces the amount of organic compounds that can adsorb on the metal surface. In order to optimize the inhibitive capacity of EHFP, this extract was combined with a zinc salt (ZnSO_4) because of the ability of polyphenols to chelate Zn^{2+} ions, thus reducing their reactivity with Fe^{2+} and Fe^{3+} ions. The results obtained by electrochemical measurements coupled with surface analyses (SEM/EDX) have proved that the presence of Zn^{2+} ions significantly increases the inhibitive activity of HEFP. The maximum inhibition percentages (91.1% and 88.9%) were obtained in the presence of the formulations 200 ppm HEFP + 50 ppm Zn^{2+} and 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} respectively. A concerted mechanism involving chelated Zn^{2+} ions, steel oxidation products (Fe^{2+} and Fe^{3+}) and Iron(II) and Iron(III) complexing agents contained in HEFP, was proposed to justify the inhibition observed in the presence of HEFP + Zn^{2+} mixture. In the second part of this work, the effect of two Keggin-type lacunary polyoxometalates (POMs) ($\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ and $\text{K}_9[\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}]$) on the corrosion inhibition of XC38 steel in 0.1 M NaCl solution was also investigated. Surface analysis and electrochemical measurements showed that the presence of controlled amounts of these lacunar POMs improved the corrosion protection of XC38 steel. These lacunary POMs also showed a higher inhibitive capacity than their saturated counterparts ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_5\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}$), highlighting the key role played by the lacuna in the inhibition mechanism. The inhibitive efficiency of the lacunary POMs was attributed to their ability to promote the rapid formation of a denser and more protective oxide layer due to their high oxidizing power and their ability to enrich the metal/electrolyte interface with Iron(II).

Keywords: XC38 steel, Corrosion inhibition, Oxygenated compounds, Oxide layers, Adsorption.

INTRODUCTION GENERALE

L'acier est un matériau métallique largement utilisé en raison de son usinabilité, de sa ductilité, de son point de fusion élevé et de sa bonne conductivité thermique et électrique. Cependant, lorsque ce matériau est soumis à un environnement agressif (milieux acides, neutres ou alcalins contenant des ions chlorures, ...), il est susceptible de se détériorer suite à un processus de corrosion induit par un agent oxydant du milieu environnant [1, 2]. Au niveau mondial, la corrosion détruit près de 3% de la production annuelle d'acier, soit environ 50 millions de tonnes par an, avec un préjudice économique pouvant s'évaluer à des milliards de dollars [3-5]. Les conséquences de cette corrosion sont de ce fait très importantes et en particulier dans les industries agroalimentaires, pétrolières et minières [6]. Même si au Cameroun aucune étude statistique n'a encore été faite concernant les pertes liées à la corrosion, plusieurs infrastructures, industries et oléoducs du pays sont néanmoins victimes de ce problème [7-9].

En milieu neutre chloruré, le principal agent oxydant est l'oxygène [10]. Son action se traduit par le recouvrement de la surface de l'acier par des couches d'oxydes. Lorsque ces oxydes sont uniformément repartis à la surface du métal, ils agissent comme une couche barrière qui empêche à l'oxygène d'accéder à la surface du métal, ralentissant ainsi le processus de corrosion [11-14]. Cependant, il est connu que les couches d'oxydes se formant naturellement à la surface des aciers au carbone en milieu neutre, sont poreuses, mal réparties et très peu protectrices contre la corrosion [2]. Si en plus le milieu contient des ions chlorure, ces couches d'oxydes sont détruites localement par ces anions suite à un mécanisme de corrosion localisée, forme de corrosion insidieuse et très dévastatrice [10, 11, 15]. Dès lors, il devient important de développer des moyens de protection contre la corrosion de l'acier en milieu neutre chloruré et plus particulièrement contre la corrosion localisée, ne nécessitant pas de grands investissements financiers au regard des pertes économiques énormes causées directement ou indirectement par la corrosion [16]. L'emploi d'inhibiteurs de corrosion est une solution recommandable car il présente l'originalité d'être le seul moyen d'intervention qui peut être implémenter directement à partir du milieu corrosif, ce qui en fait un moyen de protection efficace, peu onéreux et facile à mettre en œuvre comparé aux autres méthodes de protection (protection cathodique, anode sacrificielle, revêtements, ...) [17-19].

Pour ce qui concerne l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu neutre ou proche de la neutralité, la grande majorité des inhibiteurs utilisés sont des composés oxygénés organiques ou inorganiques [1]. L'activité inhibitrice de ces derniers consiste généralement à préserver, à réparer et à renforcer le film d'oxyde présent à la surface de l'acier. Leurs mécanismes d'inhibition permettent de les regrouper en deux principales catégories. La première concerne

les composés ayant un fort pouvoir oxydant à l'instar des chromates et des nitrites, qui favorise une formation rapide de la couche d'oxyde à la surface du métal. Ces inhibiteurs permettent ainsi d'avoir des couches d'oxyde mieux réparties, plus denses, peu poreuses et donc très protectrices [1, 17, 20-22]. La deuxième catégorie regroupe les composés possédants des centres oxygénés nucléophiles tels que les polyphosphates, les benzoates, les silicates et les composés oxygénés d'origine naturelle (tannins, flavonoïdes, ...). L'inhibition dans ce second cas repose sur l'adsorption de ces composés à la surface de l'acier ou sur la couche d'oxyde par un processus d'incorporation dans le film d'oxyde ou de formation de complexes de surface [1, 23-25]. Ce dernier mécanisme permet ainsi d'avoir à la surface de l'acier, un film protecteur qui par effet barrière bloque l'évolution cinétique du processus de corrosion en empêchant à l'agent oxydant d'accéder directement à la surface de l'acier.

Cependant, au regard de la littérature il convient néanmoins de mentionner que, le fort pouvoir oxydant d'un inhibiteur et/ou la présence de centres riches en électrons dans sa structure chimique ne suffisent pas à garantir une bonne inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre chloruré [24-27]. Cette remarque illustre le fait que des points d'ombre concernant les mécanismes réellement mis en jeu pour ces deux catégories d'inhibiteurs, demeurent encore. D'autres mécanismes doivent donc être proposés afin d'apporter plus d'arguments pouvant justifier l'inhibition observée dans certains cas. En outre, il se trouve également que la grande majorité des inhibiteurs de corrosion utilisés selon les approches susmentionnées, est aujourd'hui proscrite en raison des problèmes d'écotoxicité liés à leurs synthèses ou à leurs utilisations [18, 19, 28]. Il se dégage ainsi deux enjeux majeurs dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu neutre ou proche de la neutralité :

- Rechercher de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces et respectueux de l'environnement.
- Apporter une contribution à l'élucidation et la compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre chloruré.

C'est dans ce contexte que, dans ce travail, il a été question d'évaluer et d'élucider les activités inhibitrices de corrosion de composés oxygénés possédant des propriétés redox et/ou des éléments structuraux pouvant justifier une possible activité inhibitrice en milieu neutre chloruré. Les inhibiteurs de corrosion qui seront étudiés sont des polyoxométalates (POMs) lacunaires de type Keggin ($K_7PW_{11}O_{39}$ et $K_9AlW_{11}O_{39}$) et un extrait d'une plante de la flore camerounaise (*Ficus pumila* Linn.) enrichi en polyphénols.

Les POMs lacunaires possèdent des atomes d'oxygène très nucléophiles au niveau de leur lacune structurale et une capacité à accepter un grand nombre d'électrons sans modification de leurs structures [29, 30]. Cette dernière leur confère un fort pouvoir oxydant. Ils sont de ce fait particulièrement intéressants comme inhibiteurs de corrosion oxydants et filmogènes [31]. D'ailleurs, plusieurs travaux utilisant des POMs saturés (c'est-à-dire ayant un édifice structural complet) ont mis en évidence la capacité de ces oxydes métalliques à renforcer les couches d'oxyde présentes à la surface de certains métaux tels que l'aluminium, le cuivre et le fer attribuant cette capacité au fort pouvoir oxydant de ces composés [31-34]. Cependant, à notre connaissance, aucun travail n'a été orienté vers l'évaluation des propriétés inhibitrices des POMs lacunaires contre la corrosion de l'acier en milieu proche de la neutralité ; pourtant ces composés possèdent en plus de leur fort pouvoir oxydant, des éléments de structure pouvant justifier une meilleure inhibition que leurs équivalents saturés.

Les extraits polyphénoliques constituent une véritable alternative écologique en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu neutre chloruré. En effet, ces composés polyphénoliques possèdent dans leurs structures des centres oxygénés nucléophiles, ce qui leur confère la capacité d'agir efficacement contre la corrosion en milieu chloruré neutre ou proche de la neutralité. Cependant leur utilisation n'assure pas toujours une bonne inhibition de la corrosion de l'acier dans ce milieu comme l'ont d'ailleurs prouvé plusieurs travaux à l'instar de ceux de Xu et *al.* en 2019 [27]. Ceci justifie ainsi la nécessité d'approfondir les études d'inhibition avec ces types de composés pour l'optimisation de leur action inhibitrice et pour l'élucidation des mécanismes d'inhibition réellement mis en jeu. L'extrait polyphénolique utilisé dans le cadre de ce travail a été obtenu à partir d'une plante de la flore camerounaise (*Ficus pumila* Linn.) dont les feuilles sont reconnues pour leur richesse en polyphénols [35-37]. Des extraits de cette plante n'ont pas encore été utilisés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion ; leur utilisation dans ce travail offre donc en plus une possibilité de valorisation de la flore camerounaise dans le domaine de l'inhibition de la corrosion.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est une revue de la littérature présentant des généralités sur les aciers, sur la corrosion et sur l'utilisation des polyoxométallates et des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion.

- ❖ Le deuxième chapitre présente le matériel utilisé, les principales méthodes de caractérisation (physicochimiques et électrochimiques) et les protocoles de synthèse des POMs et d'obtention de l'extrait polyphénolique ayant servi à la réalisation de ce travail.
- ❖ Le troisième chapitre présente les résultats obtenus au cours ce travail et les discussions y afférentes. Il comporte deux parties principales. La première porte sur l'évaluation de l'activité inhibitrice de la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila Linn.* contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M, et la deuxième sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 toujours en milieu NaCl 0,1M par des polyoxométallates lacunaires de type Keggin.

CHAPITRE I. REVUE DE LA
LITTERATURE

Ce chapitre présente un bref aperçu des aciers et de leurs applications (avec un accent particulier sur les aciers doux), une synthèse bibliographique sur le processus de corrosion des aciers (mécanisme et évaluation) et un état de l'art en rapport avec l'utilisation des polyoxométallates et d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion des aciers.

1. Généralités sur les aciers

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone, avec une teneur en carbone inférieure à 2%. Il peut encore contenir d'autres éléments tels que le Chrome, le Manganèse, le Nickel, ... Les teneurs de ces différents éléments d'alliages, couplées à celle du carbone déterminent les propriétés de l'acier. Ces propriétés influencent fortement sur le degré de résistance de l'acier vis à vis de sollicitations mécaniques, d'agressions chimiques ou d'une combinaison des deux [38].

1.1. Différents types d'aciers

Il existe une très grande variété d'aciers regroupés selon leurs compositions chimiques ou selon leurs domaines d'utilisation. Ce dernier critère permet d'en recenser quatre grandes familles :

- Les aciers ordinaires ;
- Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non ;
- Les aciers à outils ;
- Les aciers inoxydables.

Seul les aciers ordinaires seront décrits dans la suite car ils représentent la grande famille à laquelle appartient le matériau métallique choisi pour ce travail.

1.2. Aciers ordinaires

Les aciers ordinaires sont des aciers standards d'usage général qui sont parfois improprement appelés aciers au carbone. Ils constituent 80% de la production d'aciers dans le monde [17]. Les différents types d'aciers ordinaires sont regroupés dans le Tableau I.

L'acier utilisé dans le cadre de ce travail est un acier dénommé XC38 et ayant une proportion en carbone comprise entre 0,30 et 0,40 %. Il appartient donc à la catégorie des aciers demi dur.

Tableau I. Aciers ordinaires ou aciers au carbone non alliés

Nuances	Pourcentage de carbone (C)	Utilisation
Extra-doux	$C < 0,15$	Tôles pour carrosseries, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
Doux	$0,15 < C < 0,20$	Charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fil ordinaires
Demi-doux	$0,20 < C < 0,30$	Pièces de machines pour application mécanique, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
Demi-dur	$0,30 < C < 0,40$	Petit outillage, éléments de machine agricole, organes de transmission, armatures courantes de béton armé
Dur	$0,40 < C < 0,60$	Pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
Extra-dur	$C < 0,60$	Outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

1.3. Applications des aciers demi-dur

Les aciers demi-dur sont très souvent utilisés en mécanique générale du fait de leur bonne usinabilité et de leurs caractéristiques mécaniques. Ils sont très courants dans le domaine de la construction notamment pour la conception de cage d'armature de renfort pour béton (Figure 1).

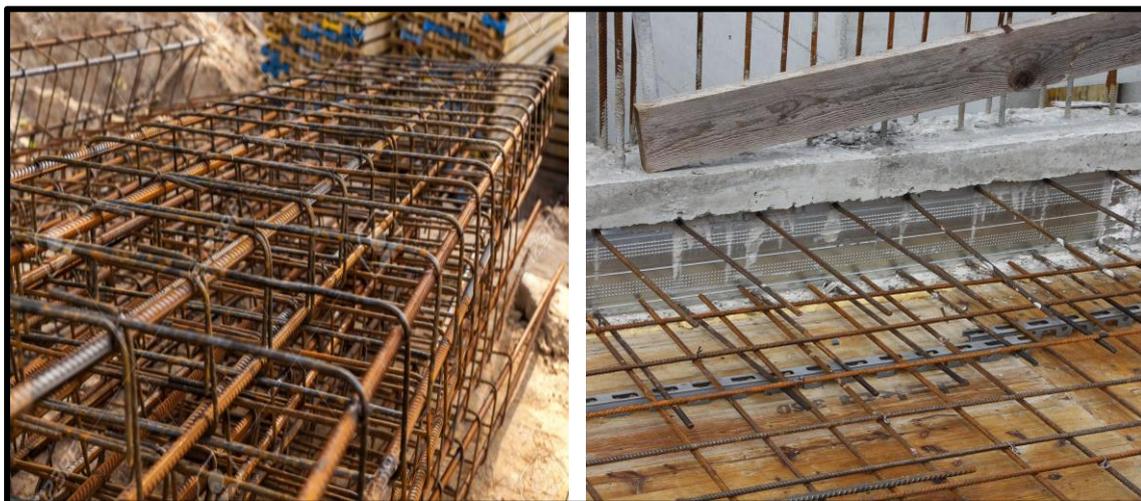


Figure 1. Armatures pour béton à base d'aciers demi-dur

Ces aciers sont également utilisés dans les stations de pompage, dans les conduites d'eau d'irrigation et dans l'industrie pétrolière pour la construction de pipeline [39]. Ils entrent donc dans l'élaboration d'édifices métalliques de grandes importances et nécessitant de lourds investissements financiers. Leur protection contre toute forme de dégradation (corrosion) dans leur milieu d'utilisation constitue donc un enjeu économique majeur.

2. Généralités sur la corrosion des aciers

2.1. Définition

La plupart des matériaux métalliques à l'exception de l'or et du platine (métaux dit nobles) sont thermodynamiquement instables dans leur environnement d'utilisation car ils sont obtenus par réduction à très haute température des minerais de base dans lesquels ils sont présents sous leur forme oxydée. En raison de cette instabilité, ces métaux ont tendance à interagir de manière irréversible avec leurs environnements afin de retourner dans leur état thermodynamiquement stable. C'est alors cette interaction irréversible, toujours accompagnée d'une dégradation plus ou moins rapide du matériau métallique, qui est connue sous le terme de corrosion. Pour la plupart des métaux, ce phénomène de corrosion signifie qu'il y a formation d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de composés métalliques de base généralement considérés comme des minerais.

La corrosion d'un matériau métallique peut donc être définie comme la perte de matière de celui-ci sous l'action d'un ou de plusieurs agents agressifs (oxydants) pouvant être l'oxygène et/ou un constituant de l'air (H_2O , CO_2 , H_2S , brouillard salin, ...) ou d'une solution (acide, basique). Ce phénomène a une incidence économique non négligeable dans le monde. D'après un rapport de la NACE (National Association of Corrosion Engineers) publié en 2016, la corrosion cause des pertes pouvant s'estimer à 20 milliards de dollars tous les ans aux USA [4]. Même si au Cameroun aucune étude statistique n'a encore été faite concernant les pertes liées à la corrosion, plusieurs infrastructures, industries et oléoducs du pays en sont néanmoins victimes [9]. Il s'agit donc d'un problème complexe pour lequel une profonde connaissance des aspects théorique et pratique serait d'un grand avantage dans l'optique d'élaborer des dispositifs et moyens de protection encore plus efficace afin de lutter contre la corrosion des métaux et plus particulièrement de l'acier.

2.2. Formes de corrosion

La corrosion peut se manifester sous diverses formes pouvant être regroupées selon plusieurs paramètres allant des paramètres environnementaux (le pH, la composition et la température du milieu environnant) aux paramètres liés à la conception du métal. Cependant, le mode de classification des formes de corrosion le plus approprié est celui basé sur la morphologie apparente du processus de corrosion en lui-même [1, 40]. L'avantage d'une telle classification est que certaines formes de corrosion peuvent être identifiées par simple inspection visuelle, soit à l'œil nu, soit éventuellement à l'aide d'une loupe ou d'un microscope. C'est ainsi que selon la morphologie, six principales formes de corrosion peuvent être identifiées (Tableau II).

Tableau II. Classification morphologique de la corrosion

Forme principale de corrosion	Types de corrosion correspondante
Corrosion générale	Corrosion uniforme, quasi-uniforme, non uniforme et galvanique
Corrosion localisée	Corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion filiforme
Corrosion sous influence métallurgique	Corrosion intergranulaire
Corrosion microbiologique	
Corrosion assistée mécaniquement	Corrosion par usure, corrosion par érosion, fatigue-corrosion
Fissuration induite par l'environnement	Fissuration par corrosion sous contrainte, fragilisation et craquage induit par l'hydrogène à haute température, craquage à chaud, fragilisation induite par les métaux solides

Dans la suite, seules deux formes seront présentées (corrosion générale et corrosion localisée) car elles constituent les formes de corrosion les plus souvent rencontrées lors de l'utilisation des aciers demi durs en milieu chloruré proche de la neutralité et à température ambiante [41, 42].

2.2.1. Corrosion générale (ou uniforme)

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion est traduite par une attaque répartie assez régulièrement sur la surface du métal. Elle conduit ainsi à une réduction d'épaisseur relativement uniforme au cours du temps (Figure 2).

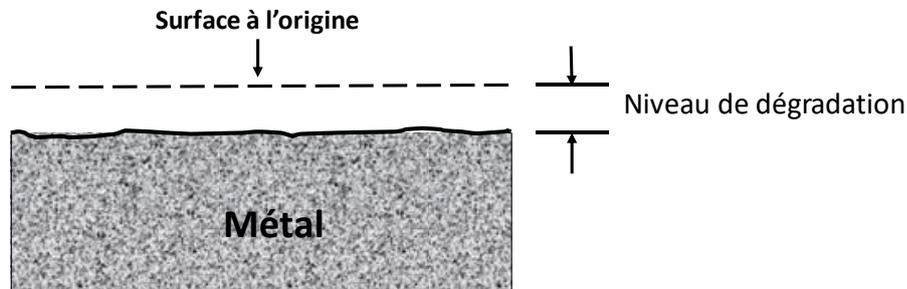


Figure 2. Corrosion générale (uniforme)

Cette forme de corrosion est la plus courante et est responsable en industrie d'une partie importante des pertes de matières dues à la corrosion (environ 31,5%) [40]. Cependant, elle n'est pas reconnue comme une forme dangereuse de corrosion car :

- La prédiction du niveau de réduction de l'épaisseur peut être réalisée par des tests simples et des mesures de tolérance peuvent alors être prises à cet effet en fonction de la résistance à la corrosion du métal et de sa durée d'utilisation [41].
- Les mesures de protection disponibles permettent de réduire sa vitesse d'évolution à un niveau acceptable.

2.2.2. Corrosion localisée

La corrosion d'un métal est dite localisée lorsqu'elle est significativement plus intense en un point de la surface que partout ailleurs [11, 43]. Même si la vitesse de corrosion moyenne reste faible, la localisation de la corrosion peut conduire à la ruine d'une installation par perforation en certains points seulement, tout le reste de la structure restant peu corrodé. Le dommage créé à ce moment ne peut simplement pas être estimé par la quantité de métal dissoute. Il faut recourir à d'autres critères pour évaluer ce type de corrosion [44].

Cette forme se manifeste par la présence de zones actives (de surface réduite) entourées d'une zone passive beaucoup plus étendue et où le métal reste quasiment intact (Figure 3). Avec le développement de la corrosion, la région active se creuse et devient particulièrement occluse.

En milieu neutre ou alcalin, les ions chlorures sont généralement responsables de cette forme de corrosion [10, 11, 15].

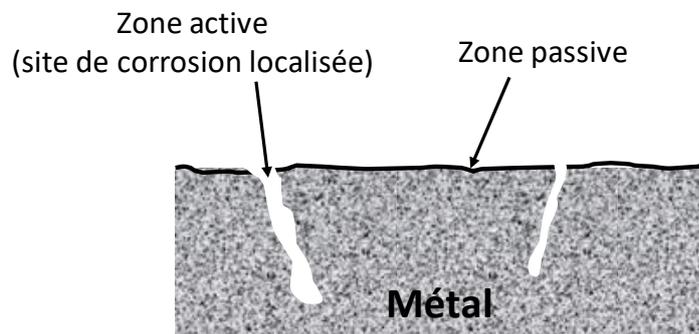


Figure 3. Illustration du phénomène de corrosion localisée

2.3. Mécanisme de corrosion des aciers

La corrosion est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, des atomes constitutifs de la surface du métal qui sont attaqués par les agents oxydants présents dans le milieu environnant le métal. En milieux aqueux ou humides, toutes les réactions de corrosion sont des réactions électrochimiques, car elles impliquent un transfert de charge (électrons) entre un conducteur électronique appelé électrode (métal) et un conducteur ionique appelé électrolyte (milieu agressif). Ce déplacement d'électron produit un courant appelé courant de corrosion (Figure 4) [45].

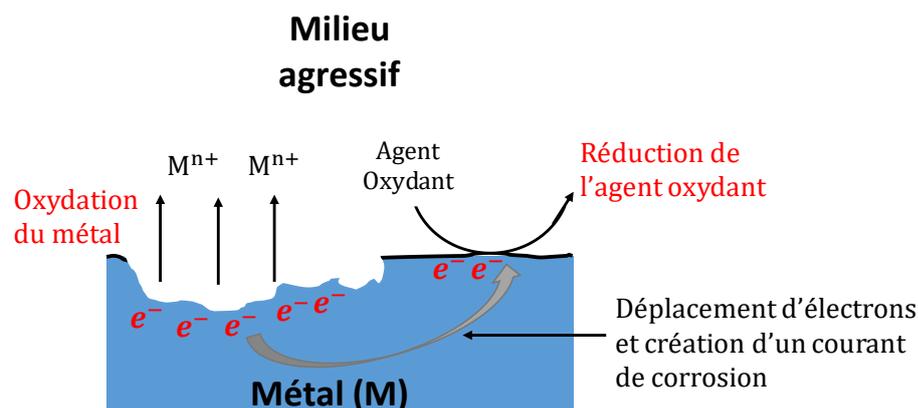


Figure 4. Mécanisme électrochimique de la corrosion

Le couplage d'une ou de plusieurs réactions d'oxydation de l'acier, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon. La totalité de la surface du métal

prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion généralisée décrite par l'équation 1.



M désigne le métal, M^{n+} l'ion correspondant, Red désigne l'espèce réduite et Ox^{z+} l'oxydant associé.

Dans le cas du Fer, l'équation 1 est traduite par un équilibre entre :

- **Une réaction anodique** : oxydation du fer



Le Fe^{2+} présent en solution peut ensuite être oxydé sous certaines conditions en Fe^{3+} [46, 47].

- **Une réaction cathodique** : réaction de réduction de l'agent oxydant.

En fonction des espèces oxydantes présentes dans le milieu corrosif, les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont :

- **La réduction du proton H^+ , en milieu acide**



Dans ce cas, la corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons, par élévation du pH de l'électrolyte, ou par la formation d'une couche protectrice qui empêche aux protons d'accéder à la surface de l'acier [48-51].

- **La réduction de l'oxygène dans des milieux aérés neutres ou alcalins**

Dans les solutions aqueuses peu acides (pH compris entre 4,5 et 7), neutres et basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissout (Equation 4) [10].

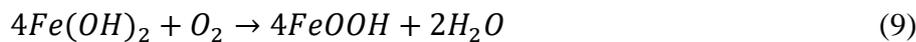
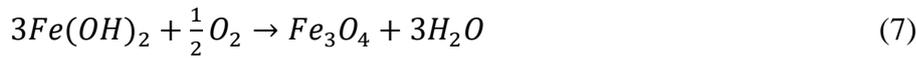


Les ions Fe^{2+} formés lors de la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ lorsque le produit de solubilité est atteint (Equation 5).



Sous l'action de l'oxygène dissout, cet hydroxyde ferreux (de couleur verte) peut ensuite conduire à la formation sur la surface de l'acier : d'une couche d'hydroxyde (hydroxyde

ferrique $Fe(OH)_3$ de couleur brun foncé, Equation 6), d'une couche d'oxyde mixte Fe(II) / Fe(III) (magnétite, Fe_3O_4 , Equation 7), d'une couche d'oxyde ferrique (Fe_2O_3 , Equation 8) et d'une couche d'oxy-hydroxyde ($FeOOH$, Equation 9) de couleur rouge brun appelée aussi rouille.



Ces composés qui se forment sont très peu solubles et peuvent s'accumuler à la surface de l'acier pour former une couche. La composition de cette dernière varie dans son épaisseur. Si dans l'ensemble, le Fe(II) et le Fe(III) sont présents, la couche interne est formée d'oxydes de Fe(II), tandis que la couche externe est riche en oxydes et hydroxydes de Fe(III) (Figure 5) [52].

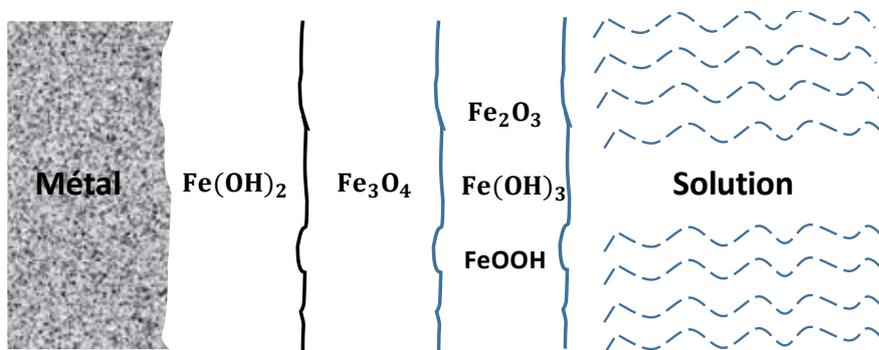
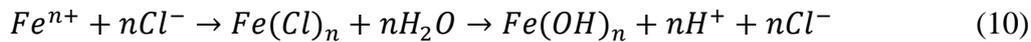


Figure 5. Couche d'oxydes et d'oxy-hydroxydes à la surface de l'acier doux

Lorsque cette couche est uniformément répartie à la surface, elle forme un film passif qui réduit la vitesse globale du processus de corrosion [53]. En effet, ces oxydes et oxy-hydroxydes sont de moins bons conducteurs que l'acier. Ils réduisent ainsi le flow d'électrons susceptibles de circuler à la surface du métal et ils empêchent en plus à l'agent oxydant d'accéder directement à la surface limitant ainsi la corrosion.

Cependant la formation de ces dépôts de produits de corrosion modifie considérablement les conditions locales et le mécanisme d'endommagement peut alors évoluer sous la couche [54]. Le phénomène susceptible d'intervenir dans ce cas est une corrosion localisée conséquence

d'une aération différentielle à la surface de l'acier. Ce phénomène est accentué en présence de chlorure dans la solution [55, 56]. En milieu chloruré, lorsque le mécanisme de corrosion se produit sous le dépôt, l'augmentation locale de la concentration des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} induit une diffusion des ions Cl^- sous le dépôt par attraction électrostatique. Ce mécanisme entraîne une diminution locale du pH de la zone comme décrit l'équation 10.



L'augmentation de l'acidité locale favorise la réaction d'oxydation de l'acier sous le dépôt. La réduction de l'oxygène se déroule sur des zones proches et autour du dépôt intensifiant ainsi le processus de corrosion localisée.

2.4. Evaluation cinétique du processus de corrosion des aciers

Sous des conditions contrôlées, la corrosion peut être évaluée, mesurée ou prédite sur la base de paramètres intrinsèques décrivant le processus de corrosion (transfert de charge, courant de corrosion, perte de masse, dégradation visuelle ou microscopique de la surface du métal). Cependant, la corrosion en milieu aqueux est un phénomène fondamentalement électrochimique. Son évaluation grâce à une approche basée sur la cinétique électrochimique fournit de ce fait de précieuses informations sur la vitesse et le mécanisme du processus de corrosion.

Toutes les techniques électrochimiques d'évaluation de la corrosion visent à déterminer par polarisation du métal, les cinétiques des réactions individuelles cathodiques et anodiques et ainsi mesurer le courant de corrosion (I_{corr}) [54, 57]. Ces polarisations électrochimiques sont basées sur une modification du courant ou du potentiel du métal et sur l'enregistrement de la variation résultante de potentiel ou de courant respectivement. Ceci peut être facilité à l'aide d'une source de courant continu ou alternatif.

La vitesse de corrosion dépend de la cinétique de chacune des étapes du processus, puisque la cinétique de l'étape la plus lente contrôle l'ensemble du système. Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique des réactions partielles anodiques et cathodiques. Dans le cas de l'acier, des facteurs tels que, la concentration de l'agent oxydant, la composition, la température et la vitesse d'écoulement de la solution agressive ont une influence sur les vitesses des processus anodiques et cathodiques [17]. Trois principaux régimes gouvernant la cinétique globale du processus de corrosion découlent de ses facteurs :

- **Contrôle par processus de transfert de charge (contrôle tafelien)**

Ce type de contrôle intervient lorsque la réaction électrochimique n'entraîne pas une variation de concentration des espèces redox dans l'électrolyte [45, 54]. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Ce régime est illustré par la Figure 6 où une évolution exponentielle des courants anodique (oxydation du métal M) et cathodique (réduction de l'agent oxydant Ox^{z+}) sont perceptibles.

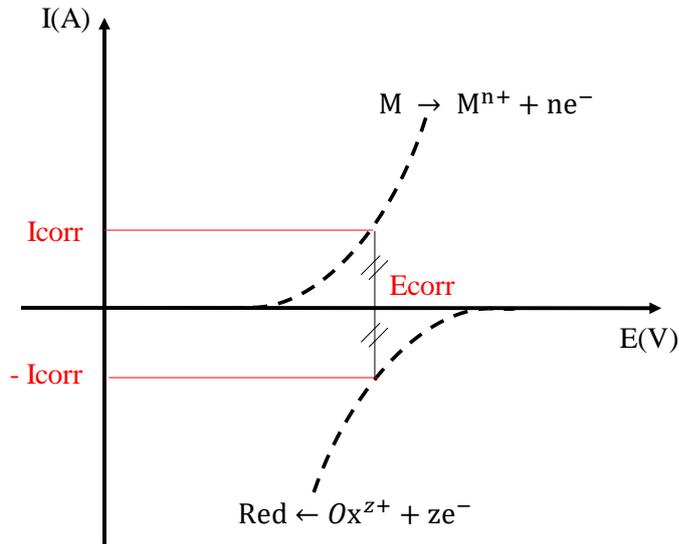


Figure 6. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge (cinétique tafelienne)

La relation simplifiée de Butler-Volmer (Equation 11) appliquée à la corrosion permet de décrire le comportement du système dans ce cas.

$$I = I_{corr} \{ \exp[2,303(E - E_{corr})/b_a] - \exp[-2,303(E - E_{corr})/b_c] \} \quad (11)$$

b_a et b_c encore appelés coefficients de Tafel sont les paramètres faisant intervenir des données cinétiques.

Ce processus est souvent mis en évidence lors d'étude électrochimique de l'acier en milieu acide concentré [45].

▪ **Contrôle par processus de transfert de matière**

Ce type de contrôle est généralement rencontré en milieu aérée [58]. Dans un tel milieu, la consommation en oxygène (agent oxydant) suite à l'évolution du processus cathodique à l'interface métal/électrolyte n'est pas compensée par le flux de dioxygène dissout venant du sein de l'électrolyte. La réaction électrochimique est alors contrôlée par le transfert de matière. Ce régime est décrit par la Figure 7 où un palier de diffusion est observable sur la courbe

intensité-potentiel traduisant la réduction de l'agent oxydant. La position du palier, limite de diffusion, correspond au courant de corrosion dans ce cas. L'intensité de ce courant de corrosion est proportionnelle à la concentration en oxygène dissout (Equation 12) [45].

$$I_{corr} = I_{lim} = nFC_{O_2}D_{O_2}/(\delta \times 10^{-3}) \quad (12)$$

C_{O_2} est la concentration en oxygène dissout dans la solution agressive (mol/L), D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène (cm²/s), δ est l'épaisseur de la couche de diffusion (cm), n est le nombre d'électrons mis en jeu et F est la constante de Faraday (96485 C/mol).

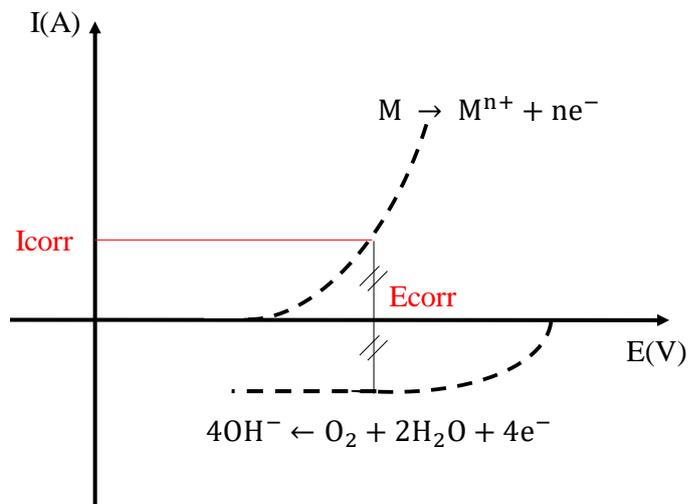


Figure 7. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de masse (diffusion de l'oxygène dissout)

▪ **Contrôle mixte**

Dans ce cas, la cinétique de chacune des réactions partielles du processus de corrosion peut être une combinaison des contrôles cinétiques précédemment mentionnés. Le comportement du système dépend alors dans ce cas de plusieurs constantes de vitesse et les phénomènes sont beaucoup plus complexes [45].

2.5. Moyens de protection contre la corrosion des aciers

Les différents moyens de luttés contre la corrosion, chacun selon leurs principes, reposent tous sur l'influence qu'ils peuvent avoir sur les cinétiques des réactions partielles anodique et/ou cathodique se déroulant à la surface du métal et donc sur la cinétique globale du processus de corrosion. Selon leurs principes d'action, il est possible de distinguer cinq grands moyens de protection contre la corrosion [40].

2.5.1. Sélection appropriée des matériaux

Lors de la sélection des matériaux métalliques, chaque composant doit être pris en compte par rapport à la conception du système technique et son effet sur la géométrie totale de ce système. Il est également important que les matériaux des composants principaux et adjacents soient compatibles afin d'éviter toute corrosion galvanique ultérieure. Dans de nombreux cas, il est même possible d'éviter d'autres formes de corrosion en utilisant une combinaison favorable de matériaux [40]. En général, il est plus facile d'agir sur la nature du composant métallique, en utilisant par exemple un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans l'environnement d'utilisation. Dans le domaine de la protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse.

2.5.2. Conception appropriée du matériau ou du système technique

La conception est en lien direct avec la sélection des matériaux. Dans ce processus comme dans le précédent, les composants individuels, les interactions entre eux et la relation avec d'autres structures et l'environnement doivent être pris en compte. La majorité des formes de corrosion sont plus ou moins affectées par la géométrie du métal qui se corrode. Des mesures générales de conception pour la prévention de la corrosion sont connues [1] :

- Conception du matériau métallique avec une tolérance de corrosion suffisante. Les tuyaux, réservoirs, conteneurs et autres équipements sont souvent fabriqués avec une épaisseur de paroi deux fois supérieure à la profondeur de corrosion attendue pendant la durée de vie souhaitée.
- Conception du système technique de telle sorte que les composants les plus sujets à la corrosion soient faciles à remplacer. Des pièces spéciales peuvent être installées pour « attirer » la corrosion.
- Pour les structures exposées à l'atmosphère, la conception doit permettre un drainage facile avec un apport d'air suffisant ou alors entraver le transport de l'air vers les cavités par une étanchéité complète. Pour les composants immergés dans des solutions aqueuses, une aération efficace doit être assurée (lorsque cela entraînera une passivation), ou dans le cas contraire être empêchée autant que possible.
- Conception du système technique de manière à faciliter le drainage, l'inspection et le nettoyage.

2.5.3. Protection cathodique

La protection cathodique est très utilisée, principalement dans le cas des pipelines [59]. Elle consiste à réduire ou à éliminer la corrosion d'un métal en le transformant en cathode au moyen d'un courant imposé ou d'une anode sacrificielle [60].

▪ *Protection cathodique par courant imposé*

Le principe est de faire circuler un courant cathodique en abaissant le potentiel du métal jusqu'au domaine d'immunité (Figure 8). Il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de l'oxygène à la surface du métal, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Cela revient à faire une électrolyse de l'eau en se servant de la pièce à protéger comme cathode. L'anode est généralement constitué d'un matériau inerte tel que le platine qui est le siège de l'oxydation de l'eau [61].

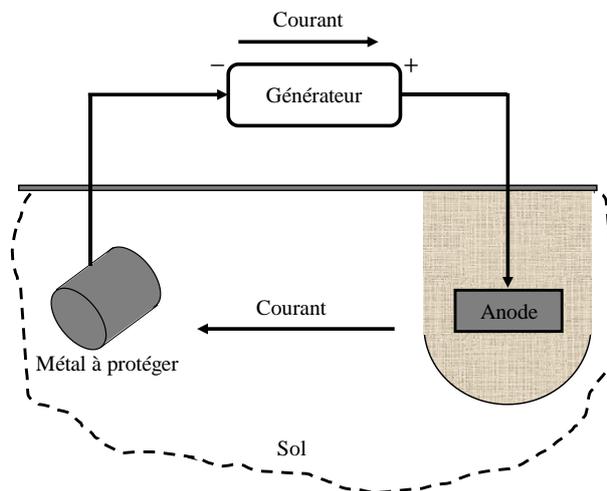


Figure 8. Illustration d'un système de protection cathodique par courant imposé

▪ *Protection cathodique par anode sacrificielle*

Dans ce système, la protection contre la corrosion est réalisée en couplant dans une série galvanique le métal à protéger à un métal moins noble, c'est-à-dire plus électro-négatif [60]. Le métal à protéger est polarisé cathodiquement, tandis que le métal le moins noble est dissous de manière anodique. Pour la protection cathodique de l'acier, le magnésium ou le zinc sont généralement utilisés comme anodes galvaniques (Figure 9).

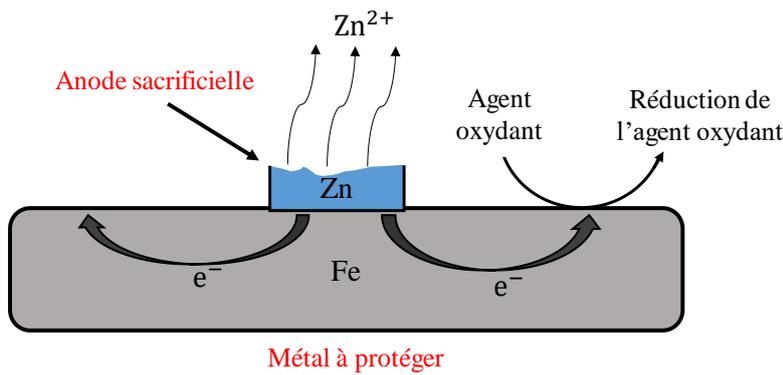


Figure 9. Illustration d'un système de protection cathodique par anode sacrificielle

2.5.4. Protection anodique

Cette méthode de protection consiste à placer le métal dans sa zone de passivation [1]. Elle peut être réalisée par électrochimie et consiste dans ce cas à appliquer grâce à un générateur, un potentiel suffisamment oxydant afin de placer le métal dans son domaine de passivité. La protection est fournie ici par un film passif qui se forme à la surface du métal dans ces conditions. Cette protection anodique peut également être réalisée en faisant subir au métal à protéger un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un oxyde isolant qui recouvre bien le métal.

Cette technique n'assure qu'une faible protection, car le film qui se forme est mécaniquement fragile. La moindre rupture locale de ce film entraîne un développement du processus de corrosion au point de rupture induisant alors une corrosion localisée.

2.5.5. Application de revêtements

L'application de revêtements est la méthode de protection la plus répandue [62]. Le revêtement protège tant que son épaisseur est suffisante. En cas de mise à nu du métal à un endroit, une corrosion localisée survient rapidement. Lors de l'application d'un revêtement, la corrosion est empêchée par l'un des trois principaux mécanismes suivants ou par la combinaison de deux d'entre eux [40]:

- Effet barrière, où tout contact entre le milieu corrosif et le métal est empêché.
- Protection cathodique, où le matériau de revêtement agit comme une anode sacrificielle.
- Passivation, où l'un des constituant du revêtement est un puissant oxydant capable de passiver le métal.

2.5.6. Utilisation des inhibiteurs de corrosion

Selon la NACE, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui peut prévenir ou réduire la vitesse de corrosion d'un métal lorsqu'il est ajouté en petite quantité à l'environnement métallique [63]. Un inhibiteur de corrosion efficace doit être très peu onéreux, compatible avec le milieu corrosif et produire l'effet souhaité lorsqu'il est présent à faible concentration [5]. Il peut être utilisé comme une protection définitive mais avec un contrôle permanent de la pièce métallique à protéger ou comme une protection temporaire ; ce pendant une période où la pièce métallique est particulièrement sensible à la corrosion [17]. Comparée aux autres moyens de protection décrits plus haut, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion présente donc un avantage considérable tant sur le plan économique que sur la mise en œuvre, car applicable directement à partir du milieu corrosif. Cet avantage justifie d'ailleurs le choix porté dans ce travail sur l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection de l'acier XC38 en milieu NaCl.

2.6. Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être regroupés : selon leur mode d'action, leur composition chimique et selon la nature électrochimique du processus d'inhibition. Toutefois, cette répartition n'est pas tout à fait adéquate car un inhibiteur peut appartenir à plusieurs groupes de classement.

2.6.1. Classement des inhibiteurs selon leur mode d'action

Les inhibiteurs de corrosion agissent selon plusieurs mécanismes d'action. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est généralement fonction du système métal/électrolyte dans lequel il est utilisé. Cependant, certaines considérations basées sur la nature électrochimique du processus de corrosion permettent de décrire chacun de ces mécanismes d'action. Un inhibiteur n'agira qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires du processus électrochimique de corrosion décrites par la Figure 10 (transport d'espèces en solution, adsorption des espèces à la surface de l'électrode, transfert de charge électronique, formation de composés de surface par réaction avec les produits de corrosion).

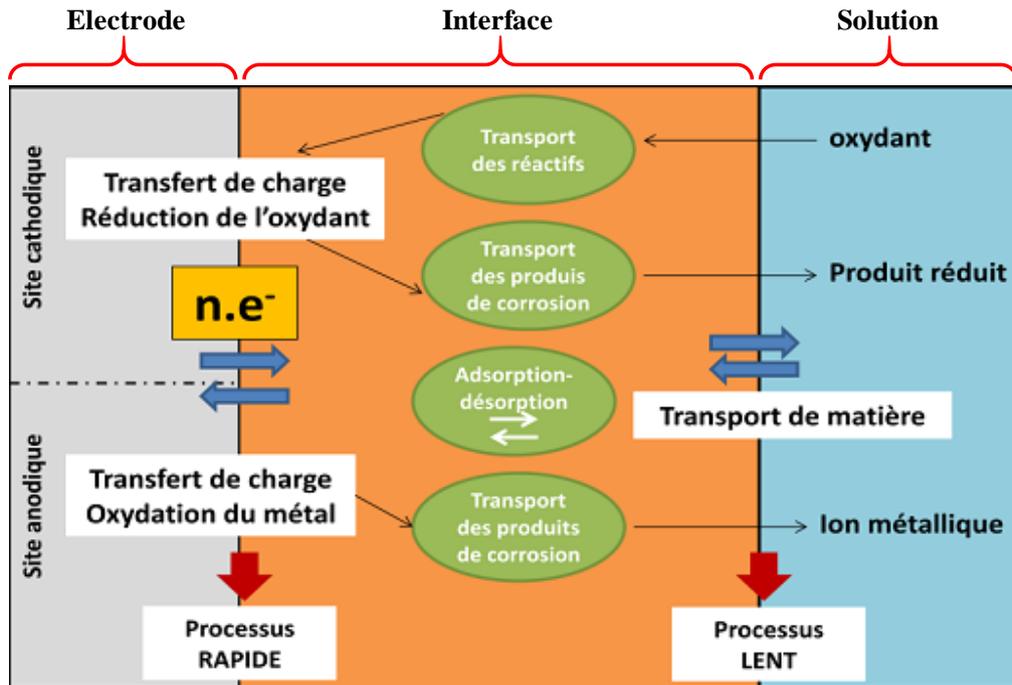


Figure 10. Processus d'interface lors de la corrosion d'un métal en solution

Selon leurs modes d'action, les inhibiteurs de corrosion sont classés en quatre groupes principaux :

a) *Inhibiteurs agissant par adsorption*

Ils se fixent à la surface du métal par adsorption et forment un film protecteur qui réduit ou stoppe la vitesse de corrosion. Le processus d'adsorption se fait en deux étapes : (i) le transport de l'inhibiteur vers la surface métallique et (ii) les interactions métal-inhibiteur [1]. Ces interactions peuvent être de type physique (physisorption) ou de type chimique (chimisorption) [64].

La physisorption est due à une interaction de type électrostatique entre l'inhibiteur (ions ou molécules polaires) et la surface métallique chargée électriquement. La charge surfacique du métal est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{corr}) du métal par rapport à son potentiel de charge nulle (PCN). Au PCN, la charge globale de l'électrode est nulle. Pour des potentiels plus anodiques que le PCN, l'électrode est chargée positivement et l'adsorption des anions est beaucoup plus favorables ; tandis qu'aux potentiels plus cathodiques que le PCN, l'électrode est chargée négativement et l'adsorption des cations est favorisée [1]. Les forces électrostatiques mises en jeu lors d'une adsorption physique sont généralement faibles et l'inhibiteur adsorbé à la surface du métal dans ce cas peut facilement être désorbé. Une couche

de molécules de solvant sépare le métal des composés adsorbés. Le processus d'adsorption physique possède une faible énergie d'activation et est indépendant de la température [1, 18].

La chimisorption est un type d'interaction bien plus important que la physisorption [17]. Contrairement à cette dernière, l'inhibiteur dans ce cas de figure est directement adsorbé à la surface métallique induisant ainsi la formation d'un film beaucoup plus protecteur. Ce mode d'adsorption résulte de la formation d'une liaison de coordination impliquant un transfert d'électron de l'inhibiteur vers le métal. Le processus de chimisorption est plus lent que l'adsorption électrostatique et a une énergie d'activation plus élevée. L'efficacité de l'inhibiteur dans ce cas augmente généralement avec la température. Contrairement à l'adsorption électrostatique, la chimisorption est spécifique à certains métaux et est irréversible [18]. La nature du métal et la structure chimique de l'inhibiteur a un effet déterminant sur la liaison établie, et le transfert de charge de la molécule inhibitrice vers le métal est facilité lorsque la molécule inhibitrice possède des groupements fonctionnels ayant des doublets d'électrons non appariés. La présence de liaisons multiples ou de cycles aromatiques dans la molécule inhibitrice facilite également le transfert de charge de l'inhibiteur au métal [17].

b) Inhibiteurs passivant

Encore appelés inhibiteurs d'interphase, ils favorisent la formation d'un film de passivation tridimensionnel entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. Ces molécules s'incorporent ensuite dans le film et conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant alors une faible porosité, une bonne stabilité et un bon effet barrière. Les inhibiteurs passivant sont de deux types :

- Les ions oxydants tels que les nitrites et les chromates qui passivent l'acier en présence et en absence d'oxygène. Ils inhibent la réaction anodique et accélèrent la réaction cathodique [1].
- Les ions non oxydants tels que les molybdates, les tungstates, les phosphates et les carboxylates qui nécessitent la présence de l'oxygène dans le milieu corrosif. Ils n'inhibent que la réaction anodique et déplacent la réaction cathodique en favorisant l'adsorption de l'oxygène [17].

Ces ions inhibiteurs se consomment en général très rapidement. Un contrôle permanent de leur concentration dans le milieu corrosif où ils sont utilisés s'avère nécessaire.

c) Inhibiteurs agissant par formation de précipité

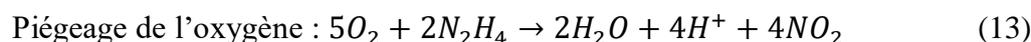
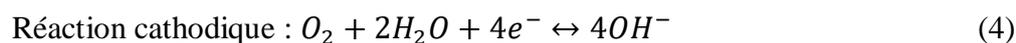
Ces inhibiteurs agissent par formation de précipités à la surface du métal avec les produits de corrosion. Les composés agissant selon ce mécanisme d'action peuvent être regroupés en deux catégories :

- Les inhibiteurs cationiques (tels que le Zn^{2+} et le Ca^{2+}) capables de former des dépôts de surface avec les ions OH^- produits lors de la réduction de l'oxygène à la surface. Ces dépôts de surface ($Zn(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$) constituent un film protecteur qui empêche à l'agent oxydant d'accéder à la surface du métal, réduisant ainsi la vitesse de corrosion [65, 66].
- Les inhibiteurs capables de complexer les cations issus de l'oxydation du métal et de produire ensuite des composés peu solubles qui se déposent à la surface du métal, formant alors une couche barrière [24, 25]. C'est le cas de certains composés organiques tels que les tannins qui, utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier, complexent les ions Fe(III) et forment un composé peu soluble (tannate ferrique) à la surface de l'acier qui bloque l'accès à l'agent oxydant.

Ces inhibiteurs sont généralement utilisés en milieu proche de la neutralité, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide [18].

d) Inhibiteurs modifiant l'environnement corrosif

Dans le cas des modificateurs d'environnement, le mécanisme d'inhibition est une simple interaction entre les molécules de l'inhibiteur et les espèces corrosives présentes dans l'environnement, empêchant ainsi l'attaque du métal par ces espèces agressives. C'est le cas par exemple des fixateurs d'oxygène (désoxygénants) tels que l'hydrazine, le sodium sulfite et le cobalt(II) nitrate lorsqu'ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin. En effet, la réduction de l'oxygène étant la réaction cathodique du processus de corrosion dans ce cas, l'utilisation de capteurs d'oxygène entraînera une inhibition de la corrosion [1].



2.6.2. Classement des inhibiteurs selon leur composition chimique

Dans la classification relative à la formulation des produits, deux types d'inhibiteurs peuvent être considérés : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

a) *Inhibiteurs organiques*

Ces inhibiteurs sont utilisés en milieu acide, neutre et alcalin [1, 5, 67]. En milieu acide, ils agissent en s'adsorbant à la surface du métal formant ainsi un film protecteur qui ralentit les processus anodique et/ou cathodique [17, 60]. Dans les solutions neutres ou basiques, les mécanismes d'inhibition de ces composés organiques reposent sur une diminution du transport de l'oxygène vers le métal par la formation de films passifs minces ou par l'amélioration des propriétés barrières des couches d'oxyde présentes sur les surfaces métalliques.

L'efficacité de ces inhibiteurs est intimement liée ainsi à leur structure (groupes fonctionnels, facteurs stériques, aromaticité, densité électronique au niveau des atomes donneurs et structure électronique), à leur concentration et aux propriétés chimiques du film formé [68, 69]. Ils comportent dans leurs structures des hétérocycles insaturés et/ou des groupements fonctionnels tels que l'amine ($-NH_2$), le mercapto ($-SH$), l'hydroxyle ($-OH$), le carboxyle ($-COOH$) permettant leur fixation par adsorption à la surface du métal. La plupart d'entre eux sont des sous-produits de l'industrie pétrolière car beaucoup moins onéreux. Cependant en raison des problèmes d'écotoxicité qu'ils engendrent, d'autres alternatives bon marchés, facilement disponibles, respectueuses de l'environnement et renouvelables sont de plus en plus explorées. Les extraits de plantes s'inscrivent en grande ligne parmi celles-ci [70, 71].

b) *Inhibiteurs inorganiques*

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés le plus souvent en milieu alcalin et en milieu proche de la neutralité et très rarement en milieu acide [17]. Ces inhibiteurs sont pour la plupart des solides ioniques et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs tels que les ions Ca^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} agissent en formant des composés insolubles avec certains anions tels que l'ion hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^- tels que les chromates, les tungstates, les molybdates, les silicates et les phosphates. Cependant, en raison des problèmes environnementaux liés à leur utilisation, l'emploi de la plupart de ces composés inorganiques est très réglementé. Cette contrainte environnementale pousse aujourd'hui à se tourner vers des complexes organométalliques (de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Eu^{3+} ou de Ce^{3+}) et

vers d'autres composés inorganiques tels que des polyoxométallates beaucoup plus respectueux de l'environnement et tout aussi efficaces [31, 33, 34, 72-74].

2.6.3. Classement des inhibiteurs selon la nature électrochimique du processus

La vitesse globale du processus de corrosion est déterminée par la cinétique des réactions partielles cathodique et anodique se déroulant à la surface du métal. L'action de tout inhibiteur sera donc de diminuer la vitesse de l'une des réactions ou des deux à la fois et ainsi affecter la cinétique globale. En fonction du processus électrochimique qui est ralenti, trois types d'inhibiteur peuvent être considérés : les inhibiteurs cathodiques, les inhibiteurs anodiques et les inhibiteurs mixtes (Figure 11).

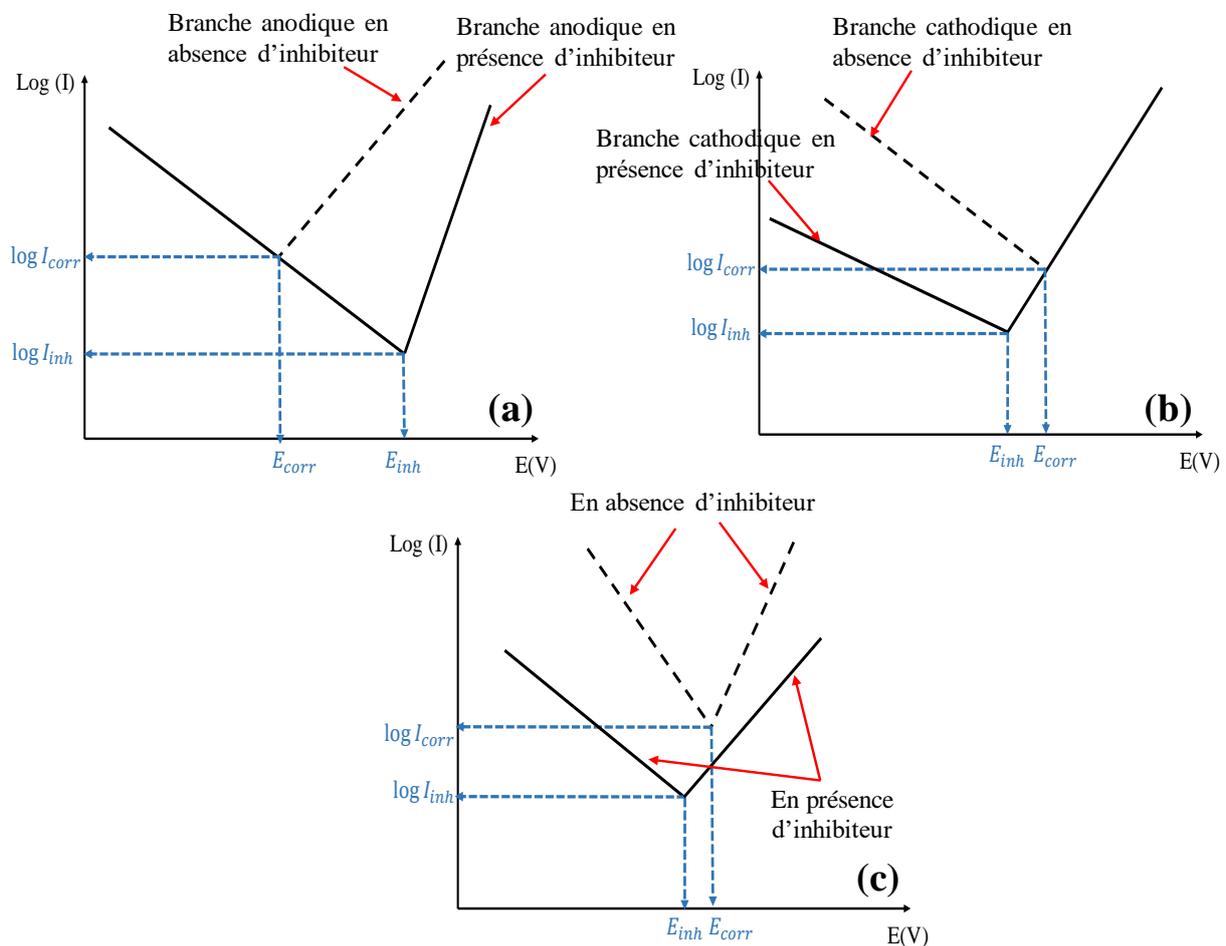


Figure 11. Diagrammes de polarisation illustrant l'effet d'un inhibiteur anodique (a), d'un inhibiteur cathodique (b) et d'un inhibiteur mixte (c) sur le potentiel de corrosion et sur le courant de corrosion ; I_{corr} et I_{inh} étant respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

a) Inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs, encore appelés inhibiteurs passivant agissent uniquement au niveau des sites d'oxydation du métal. Ils ralentissent la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques, ce qui induit une diminution du courant d'oxydation (Figure 11a). Ils déplacent également le potentiel de corrosion du métal dans le sens noble avec formation d'un film passif en augmentant la polarisation de l'anode jusqu'au potentiel de passivation critique du métal [60]. Cependant l'utilisation de ces inhibiteurs doit être très contrôlée car lorsque leur concentration en solution est insuffisante, une corrosion par piqûre peut survenir. Les oxo-anions et les composés organiques anioniques tels que le sodium benzoate, le sodium cinamate et les polyphosphates sont des inhibiteurs de ce type.

b) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la vitesse de corrosion en augmentant la surtension de dépolarisation cathodique (déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles) [60]. En fonction de leur mécanisme d'inhibition, ces inhibiteurs cathodiques sont classés en poisons cathodiques (qui rendent plus difficiles la réduction des ions H^+), précipités cathodiques et fixateurs d'oxygène [18]. Tous ces inhibiteurs ont pour action de réduire la diffusion de l'agent oxydant à la surface du métal, inhibant la réaction cathodique et le processus de corrosion (Figure 11b).

c) Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles et ne modifient que très peu le potentiel de corrosion (Figure 11c). Cette variation du potentiel de corrosion est généralement inférieure à 85 mV [75]. La plupart des composés organiques fonctionnent comme des inhibiteurs de type mixte [1]. En effet, leur adsorption sur la surface métallique réduit le nombre de sites d'oxydation par fixation des éléments métalliques de surface (ionisés ou non), et entraîne la formation d'une couche barrière qui limite la diffusion de l'agent oxydant. L'utilisation de deux inhibiteurs peut également conduire à un effet mixte ; c'est le cas par exemple lorsque des mélanges de composés organiques, ou d'oxo-anions et de composés organiques, ou d'oxo-anions et de sel métalliques, ou de sels métalliques et de composés organiques sont utilisés [72]. Cependant, l'association d'un inhibiteur cathodique et d'un inhibiteur anodique ne conduit pas toujours à un inhibiteur mixte.

3. Mise au point bibliographique sur l'utilisation des polyoxométallates et des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion

3.1. Polyoxométallates

3.1.1. Définition et formation

Les polyoxométallates (POMs) ou polyoxoanions sont des oxydes moléculaires résultant d'un auto-assemblage (polycondensation) en milieu acide d'oxoanions $[MO_4]^{n-}$, où M représente un métal de transition des groupes 5 et 6 ($M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^{IV}, Nb^V \dots$) en général dans son plus haut degré d'oxydation [76]. La Figure 12 ci-dessous résume de manière simple, le processus de formation des POMs partant de monomères $[MO_y]^{n-}$ et à pH contrôlé.

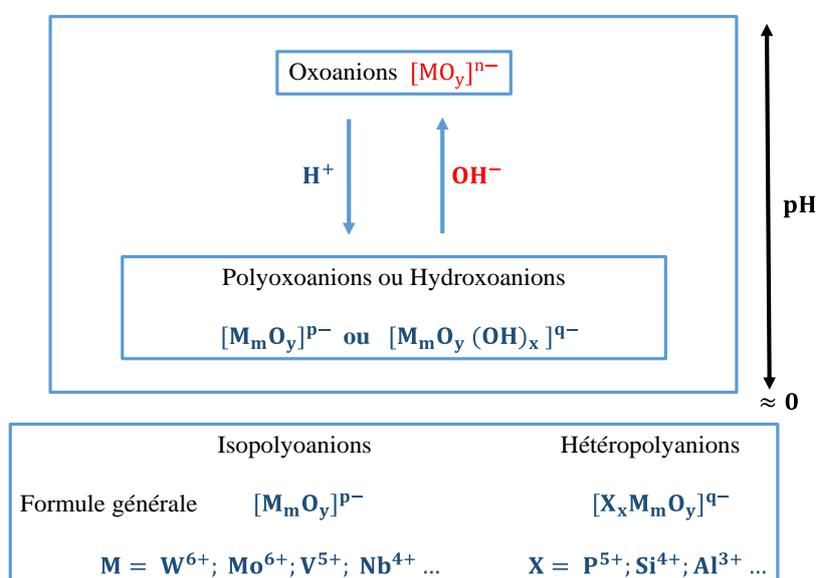


Figure 12. Formations des POMs

Bien que les mécanismes gouvernant l'auto-assemblage d'oxoanions restent en grande partie non élucidés, les dégradations partielles des POMs ou leurs transformations en d'autres POMs sont bien connues. Cette connaissance constitue d'ailleurs une voie prisée pour la synthèse stéréospécifique de nouveaux POMs [77].

3.1.2. Différents types de POMs

Lorsque la condensation se déroule entre des oxoanions de même nature, il se forme des isopolyanions (IPAs) de formule générale $[M_m O_y]^p-$. Si cette condensation d'oxoanions a lieu autour d'un élément X de nature différente de M (communément appelé hétéroatome), il se forme des hétéropolyanions (HPAs). Cet hétéroatome peut être un atome de P , Al , As , Si ou

tout autre élément de transition ou élément non-métallique [31]. Seules les structures des hétéropolyanions seront présentées dans la suite.

Les hétéropolyanions ou hétéropolyoxométallates sont caractérisés par le rapport M/X , où X désigne l'atome central autour duquel s'effectue la condensation et M l'élément métallique condensé. Il existe une grande variété structurale d'hétéropolyoxométallates, parmi lesquelles les plus étudiées sont les structures dites de type Anderson caractérisées par un rapport $M/X = 6/1$, les structures dites de type Keggin, caractérisées par un rapport $M/X = 12/1$ et les structures dites de types Dawson dont le rapport M/X équivaut à $18/2$. Les POMs ayant été utilisés pour ce travail appartiennent aux familles de Keggin car n'ayant pas encore fait l'objet de travaux antérieurs en rapport avec l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone en milieu NaCl. Seule cette structure sera décrite dans la suite du travail.

a) Structure de Keggin ($M/X = 12/1$)

Ces anions ont pour formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et ils se présentent comme des assemblages de douze octaèdres MO_6 autour d'un tétraèdre central XO_4 . Par la mise en commun d'un sommet et trois arêtes, ces octaèdres forment par groupe de trois une triade métallique M_3O_{13} de symétrie C_{3v} (Figure 13b). Les quatre triades formées sont assemblées en partageant des sommets selon une symétrie Td autour du tétraèdre central, et formant également un pont oxo avec l'hétéroélément X (Figures 13b et 13c).

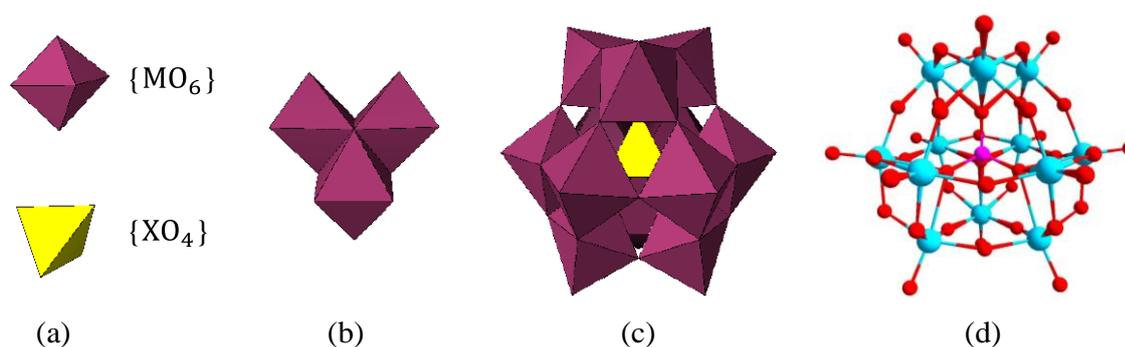


Figure 13. Représentation polyédrique (a) de l'octaèdre MO_6 et du tétraèdre XO_4 , (b) du groupement trimétallique M_3O_{13} et (c) de la structure de Keggin ; (d) Représentation éclatée de la structure de Keggin. Les éléments métalliques M sont représentés en bleu, l'hétéroatome X en rose et les atomes d'oxygène en rouge

b) POMs lacunaires de type Keggin

L'hydrolyse alcaline sélective et contrôlée d'un composé saturé de type Keggin provoque la perte d'une ou de plusieurs unités octaédriques MO_6 pour former des dérivés lacunaires ou à « structures ouvertes ». Ces derniers constituent une famille d'hétéropolyanions dont les structures sont rattachées à celle du POM de départ.

Deux voies de synthèse existent pour les POMs lacunaires de types Keggin. Ils peuvent être préparés à partir du POM saturé de départ ou directement à partir d'une solution contenant un mélange d'ions métallates et de l'hétéroatome, tout ceci à un pH favorable et souvent ajusté par une base faible. Il en existe des espèces monovacantes $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, divacantes $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$ et trivacantes $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (Figure 14) [78, 79].

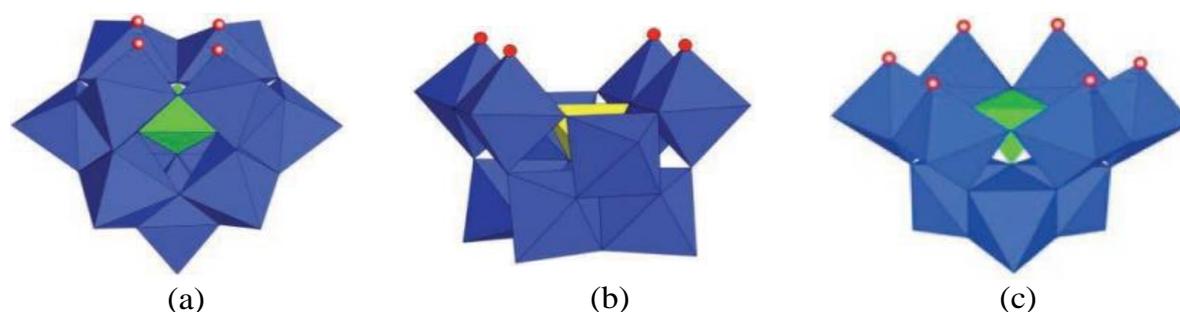


Figure 14. Représentation polyédrique des dérivés lacunaires de la structure Keggin, (a) $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, (b) $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$, (c) $[XM_9O_{34}]^{n-}$

Les POMs lacunaires peuvent réagir avec un ou plusieurs cations métalliques de la série 3d des métaux de transitions (Fe^{III} , Cu^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II}) ou avec d'autres éléments ayant des propriétés semblables à celles du Tungstène (Mo^{IV} , Mo^V , V^{IV} , V^V) pour combler leur(s) lacune(s) et former ainsi des hétéropolyanions substitués [77, 80]. Les produits de réaction entre des espèces lacunaires de type Keggin et des centres métalliques dépendent de la structure du POM et des conditions expérimentales.

3.1.3. Propriété redox des POMs

La variabilité en terme de taille, de composition, de charge et de structure qu'offrent les POMs couplée à leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, et leur capacité de transfert d'électrons et de protons leur confèrent de nombreuses propriétés. Seules leurs propriétés redox seront développées, car elles constituent l'un des principaux arguments justifiant de l'application des POMs dans le domaine des sciences de la corrosion [31, 34, 81].

Les POMs ont des propriétés redox très marquées et attribuables au fait que, les ions métalliques qui les constituent sont généralement à leur plus haut degré d'oxydation, avec une configuration électronique d^0 . Cette caractéristique de ces centres métalliques confère aux POMs de fortes propriétés oxydantes avec la possibilité d'accepter un grand nombre d'électrons sans modification de structure [80]. En échangeant un ou plusieurs électrons, les POMs tungstiques et molybdiques ont la capacité de se réduire en une ou plusieurs étapes successives pour former des espèces très colorées appelées POMs bleus ou marrons. La présence d'un autre agent oxydant dans le milieu réactionnel entraîne la ré-oxydation de la forme réduite avec régénération du POM oxydé de départ sauf dans le cas où cette forme réduite est instable. Ce comportement redox permet aux POMs de participer à de nombreux cycles catalytiques ou électro-catalytiques et il est généralement mis en avant lors de l'utilisation des POMs comme inhibiteurs de corrosion [31, 82].

3.1.4. Polyoxométallates comme inhibiteurs de corrosion

Très peu de données de littérature en rapport avec l'inhibition de la corrosion à base de polyoxométallates sont disponibles à ce jour [31, 83]. Dans les différents travaux traitant du sujet, les POMs sont considérés comme des inhibiteurs de corrosion oxydants, filmogènes et respectueux de l'environnement en raison de leur faible toxicité comparée à celle d'inhibiteurs inorganiques oxydants très répandus tels que les chromates et les nitrites [31, 73]. En milieu proche de la neutralité, leurs mécanismes d'inhibition de la corrosion reposent sur leur fort pouvoir oxydant et le caractère nucléophile des oxygènes terminaux de leurs structures qui favorisent la formation rapide et le renforcement de couches d'oxyde stables, passivant alors la surface du métal et réduisant de fait la vitesse du processus corrosion. Ces mécanismes sont décrits par les schémas 1 et 2.

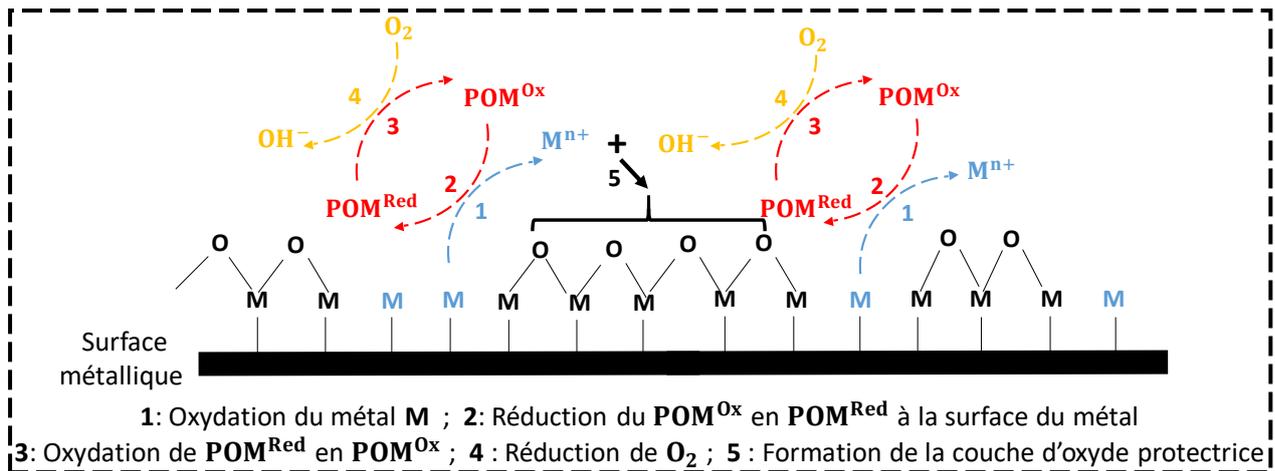


Schéma 1. Illustration du fort pouvoir oxydant des POMs à la surface d'un métal

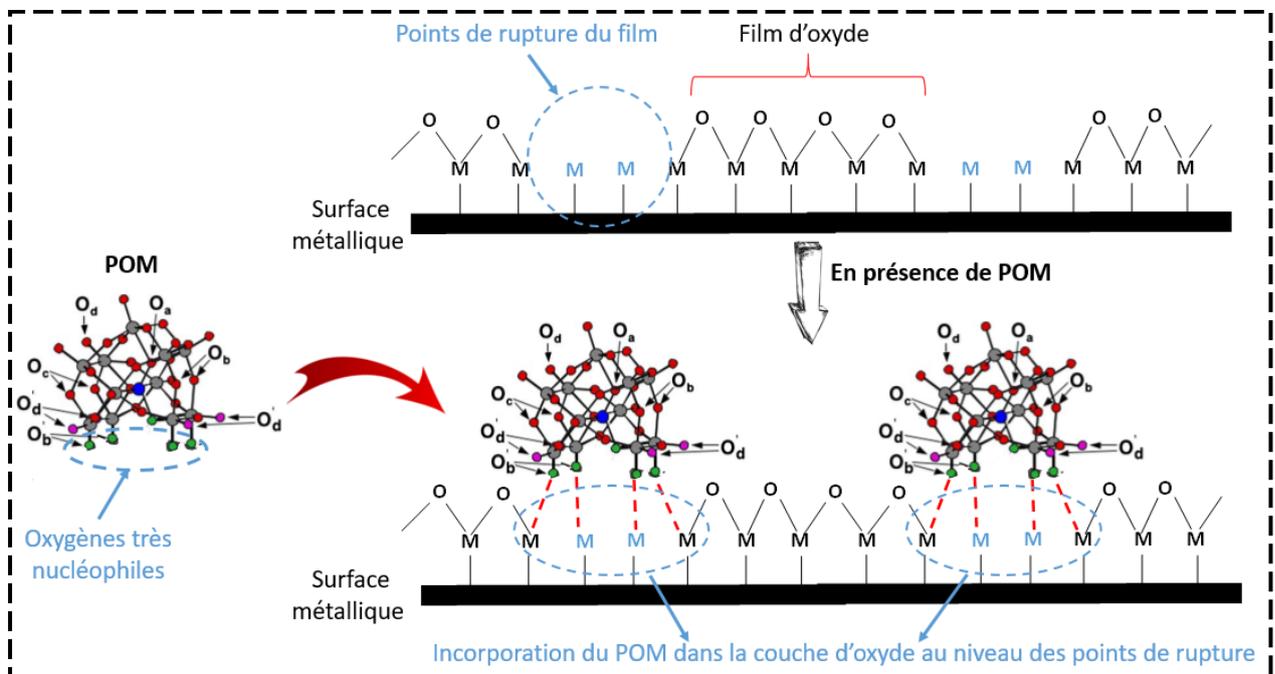


Schéma 2. Illustration du renforcement de la couche d'oxyde par incorporation des POMs au niveau des points de rupture de la couche

Le Schéma 1 illustre l'impact du fort pouvoir oxydant du POM sur la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal. Dans ce schéma, un premier processus redox impliquant un échange de plusieurs électrons se déroule à l'interface métal/électrolyte. Le POM, présent sous sa forme oxydée (POM^{Ox}), se réduit en POM^{Red} tandis que le métal M s'oxyde en M^{n+} . La réduction du POM favorise une oxydation quantitative et rapide du métal pour combler le déficit de charge. Dans la suite du processus, le POM réduit (POM^{Red}) étant encore présent à l'interface réagit localement avec l'oxygène dissout pour former le POM^{Ox} de

départ. Le caractère catalytique des POMs vis-à-vis de la réduction du O₂ entraîne une production rapide d'ions OH⁻ [77, 80]. La présence importante d'ions Mⁿ⁺ et OH⁻ à l'interface conduit de manière directe à la formation rapide sur la surface métallique de couches d'oxyhydroxyde plus denses, mieux réparties et donc plus protectrices vis-à-vis de la corrosion.

Le Schéma 2 illustre le processus de renforcement de la couche d'oxyde présente à la surface du métal par incorporation des POMs au niveau des points de rupture de ladite couche. Dans ce schéma, il est possible de remarquer que la couche d'oxyde naturellement formée à la surface métallique présente des points de rupture (zones d'attaque préférentielle des agents agressifs tels que les ions Cl⁻) [11]. En présence de POMs, il y'a renforcement de cette couche d'oxyde par un processus d'incorporation des POMs dans la couche au niveau des points de rupture. Cette incorporation correspond simplement à un processus d'adsorption des POMs qui au moyen de leurs oxygènes terminaux nucléophiles ont la capacité de se fixer aux cations métalliques de surface, à l'exemple d'oxoanions tels que les nitrites, les chromates, les molybdates et les tungstates communément utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu proche de la neutralité [1].

Concernant l'état de l'art, des polyoxométallates saturés, substitués ou alors associés à d'autres composés (soit par greffage, soit sous forme de pair d'ions ou même incorporé comme dopant dans une matrice polymère) ont déjà été étudiés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide et en milieu proche de la neutralité [32, 34, 81, 84-88].

En 1994, Lomakina a évalué la capacité inhibitrice d'hétéropolytungstates de type Keggin et de type Dawson contre la corrosion de l'aluminium dans l'eau à haute température. Une diminution importante de la vitesse de corrosion et un déplacement du potentiel de pique vers des valeurs plus anodiques ont été enregistrés en présence de polyoxotungstates. L'activité inhibitrice des POMs se traduit dans ce cas par leur capacité à empêcher la recristallisation et la croissance de la couche protectrice d'alumine qui se forme à la surface de l'aluminium. Ceci a pour effet de la stabiliser et de la renforcer. Le mécanisme d'inhibition présenté ici consiste en un blocage des sites de corrosion actifs à la surface de l'aluminium. Ce blocage réactif est attribué à deux processus : (i) La formation de complexes Al³⁺-POM qui précipite sous forme de sel à la surface du métal se comportant alors comme des inhibiteurs agissant par formation de précipité. (ii) L'incorporation d'hétéropolyanions dans la couche d'oxyde car en raison du caractère très basique des atomes d'oxygène terminaux de leurs structures, ces POMs s'incorporent par adsorption dans la couche d'oxyde présente à la surface du métal (Schéma

2). Ces résultats ont permis de montrer qu'un prétraitement de l'aluminium dans des solutions d'hétéropolytungstates est efficace pour empêcher la corrosion à haute température [34].

Herrmann et *al.* (2014) ont montré que des matériaux hybrides polyoxométallates – liquides ioniques (POM – LIs) peuvent être utilisés comme protection anticorrosion du cuivre en milieu acide acétique [33]. Dans ce travail, l'association d'un POM (composé anionique) et d'un liquide ionique (cation organique) entraîne la formation d'un sel hybride qui adhère parfaitement à la surface du métal, constituant alors au regard, de son caractère hydrophobe, une couche barrière vis-à-vis de l'agent oxydant. Cette couche présente également la particularité de s'auto-réparer en cas de rupture ceci en raison du fort pouvoir oxydant des POMs présents qui favoriseraient la formation rapide d'une couche d'oxyde protectrice aux points de rupture (Schéma 1).

Sang et *al.*, en 2018, ont évalué la protection contre la corrosion d'un acier au carbone dans l'eau d'un circuit de refroidissement par des polyoxométallates de type sandwich fonctionnalisés par un carboxyéthylétain à chaîne ouverte. Les résultats obtenus par gravimétrie et par mesures électrochimiques prouvent que ces composés inhibent la corrosion de l'acier dans ces conditions. Ces capacités inhibitrices sont dues à la formation d'un film passif compact sur la surface de l'acier en raison de l'adsorption à la surface métallique de la fonction –COO du composé organique greffé au POM. Ce mécanisme améliore ainsi les propriétés inhibitrices de corrosion du POM de départ [89].

Sruthi et *al.* (2020) ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable par deux matériaux moléculaires hybrides ferrocène – polyoxométalate ($FcPW_{12}$ et $FcPMo_{12}$) en milieu H_2SO_4 (0,5M). Les résultats obtenus grâce aux études de spectroscopie d'impédance et de polarisation potentiodynamique révèlent que des pourcentages d'inhibition de l'ordre de 74% et de 65% ont été obtenus en présence de $FcPMo_{12}$ et de $FcPW_{12}$ respectivement. Il attribue ces efficacités aux propriétés redox des matériaux hybrides (Schéma 1) [81].

Malgré tous ces travaux réalisés sur l'inhibition de la corrosion par des polyoxométallates, aucune étude à notre connaissance n'a été orientée vers l'évaluation des propriétés inhibitrices des POMs lacunaires contre la corrosion de l'acier en milieu neutre ou proche de la neutralité. Ces composés lacunaires possèdent pourtant en plus de leur fort pouvoir oxydant, des éléments de structure (présence d'oxygènes très nucléophiles au niveau de la lacune) et une forte réactivité pouvant justifier une meilleure inhibition que leurs équivalents saturés ou substitués.

Ces propriétés particulières justifient donc à suffisance l'intérêt porté sur des POMs lacunaires de type Keggin comme inhibiteurs de corrosion dans ce travail.

3.2. Extraits de plante

Les plantes sont une source intarissable de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [18]. En fonction de la partie de la plante, de la saison de récolte du matériel végétal, du protocole et du solvant utilisés pour l'extraction, l'extrait peut contenir une variété de substances telles que des alcaloïdes, des composés polyphénoliques, des acides organiques, des acides aminés, des carbohydrates, des terpenoïdes, ... [90]. Lorsqu'un de ces composés est majoritaire dans une plante, il confère à celle-ci des propriétés particulières impliquant ainsi des applications dans plusieurs domaines allant du domaine médicale ou pharmaceutique (antiinflammatoire, antitumorale, antimicrobienne, antioxydante...) au domaine énergétique (production de biocarburant) [18, 70]. Les caractères biodégradable, écologique, peu onéreux et aisément disponible de ces substances naturelles les rendent très attractifs pour le développement de nouvelles applications et ce dans des domaines très variés [91]. C'est ainsi que depuis de nombreuses années déjà, l'utilisation des extraits de plante dans le domaine des sciences de la corrosion plus précisément de l'inhibition de la corrosion, constitue un axe de recherche attrayant au regard de la multitude des travaux réalisés dans ce sens [5, 70, 90, 92].

3.2.1. Inhibition de la corrosion par des extraits de plante

L'une des recherches les plus approfondies sur l'inhibition de la corrosion est le développement d'inhibiteur de corrosion à base d'extraits de plantes [93]. La grande majorité des composés contenus dans les extraits de plante possèdent dans leurs structures des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, de phosphore et des hétérocycles insaturés, qui peuvent servir de centres de liaison pour leur adsorption à la surface des matériaux métalliques [94-96]. Cette adsorption favorise la formation d'un film protecteur qui ralentit la cinétique globale du processus de corrosion. En effet, ce film empêche à l'agent oxydant d'accéder de manière directe à la surface métallique (Figure 15a) et /ou bloque les sites d'oxydation du métal (Figure 15b). Ce mécanisme d'inhibition est d'ailleurs mis en avant dans plusieurs travaux pour justifier les performances inhibitrices spectaculaires des extraits de plante contre la corrosion de métaux tels que l'acier, l'aluminium et le cuivre en milieux acide, neutre ou alcalin [28, 91, 97-99].

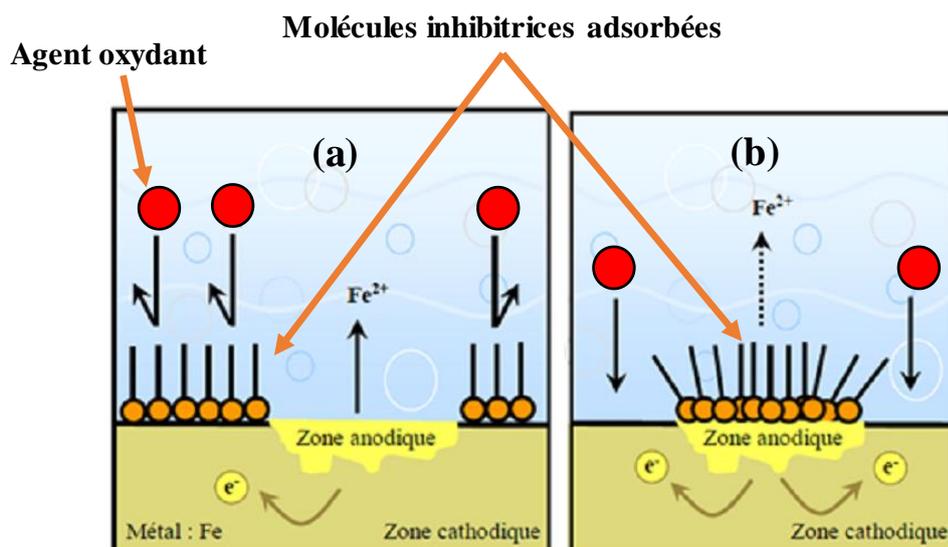


Figure 15. Formation de la couche barrière sur les sites cathodiques (a) et anodiques (b) à la surface du métal

En 2016, Rahal *et al.* ont évalué l'activité inhibitrice de l'extrait aqueux de feuilles d'olive sur la corrosion du cuivre dans une solution de NaCl 0,5 M. Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamique et par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré une efficacité inhibitrice maximale de 90 % après 24 h d'immersion en présence de 2,42 mmol d'extrait à 25°C. Ils ont attribué cette performance inhibitrice à l'action de l'oleuropein, composé majoritaire de l'extrait possédant des hétérocycles insaturés, qui jouerait le rôle d'un inhibiteur cathodique [58]. Cette action serait caractérisée par une adsorption de ce composé au niveau des sites cathodiques de la surface du métal.

Ngouné *et al.* en 2019 ont utilisé l'extrait alcaloïde de *Rauvolfia macrophylla* Stapf (EARMS) comme inhibiteur de corrosion de l'acier C38 en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M. L'activité inhibitrice a été évaluée grâce à des techniques électrochimiques et d'analyses de surface. L'inhibition de la corrosion a été effective avec un taux d'inhibition de 97% et de 93% en présence de 200 ppm d'extrait en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M respectivement. Le mécanisme d'inhibition est attribué à l'adsorption sur la surface de l'acier des alcaloïdes contenus dans l'EARMS qui forment une couche barrière aux niveaux des sites cathodiques et anodiques comme illustrée par la Figure 15, justifiant alors le caractère mixte de cet inhibiteur [91].

En 2020, Liu *et al.* ont réalisé une étude dans laquelle un inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement a été préparé à partir de déchets de feuilles de *Platanus acerifolia* (PAL)

pour réduire la corrosion d'un acier au carbone induite par les ions chlorure. Selon les résultats électrochimiques obtenus, l'extrait de PAL est un excellent inhibiteur de type mixte qui bloque à la fois les sites cathodiques et anodiques. Les analyses HPLC-MS et XPS ont révélé que l'effet inhibiteur est dû à l'action des flavonoïdes et des oligopeptides contenus dans les extraits. Ces composés organiques génèrent par adsorption un film protecteur composé de produits de corrosion, d'azote et de carbone sur la surface d'acier via des interactions donneur-receveur des sites réactifs [100].

Dans le cas de l'inhibition de la corrosion de l'acier, les données de la littérature prouvent que la composition de l'extrait et le milieu agressif influencent fortement sur les performances inhibitrices [18]. Ainsi un extrait enrichi en alcaloïde par exemple, aura une excellente activité inhibitrice de corrosion de l'acier en milieu acide alors qu'en milieu neutre ou alcalin, cet extrait sera quasiment inapproprié pour l'inhibition de la corrosion [18]. L'inhibition de la corrosion des aciers en milieu acide par des composés organiques est généralement attribuée à leur adsorption physique (électrostatique) à la surface de l'acier avec formation d'une couche barrière entre le métal et le milieu corrosif [18, 91]. Le caractère basique et la densité de charge au niveau des centres actifs de la molécule inhibitrice ont une grande influence dans ce cas. En raison de l'adsorption des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-), la surface de l'acier est chargée négativement en milieu acide. Celle-ci a alors une grande affinité avec des composés organiques cationiques qui se fixent et forment une couche protectrice empêchant l'oxydation du métal et la réduction des protons H^+ [1]. Ce mécanisme d'inhibition est illustré par la Figure 16 et il justifie l'excellente activité inhibitrice des composés azotés tels que les alcaloïdes lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide [18, 91, 97]. Ces composés, connus pour leur caractère basique assez prononcé, sont chargés positivement en milieu acide.

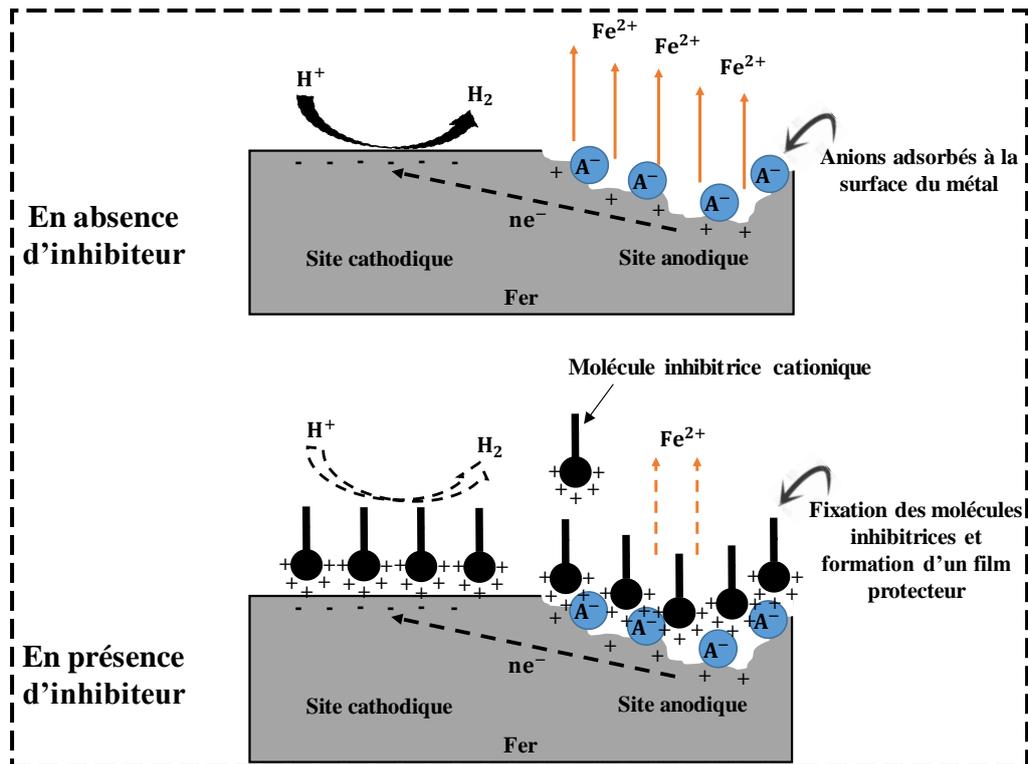


Figure 16. Illustration du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique par un composé inhibiteur cationique

Par contre, les composés oxygénés extraits de plante (polyphénols, carbohydrates, acides organiques, terpénoïdes, ...), bien que moins efficaces que les alcaloïdes en milieu acide, présentent généralement une bonne activité inhibitrice de corrosion en milieux neutre ou alcalin [24]. Dans ces milieux, la corrosion de l'acier implique que le métal soit recouvert de films d'oxydes, d'hydroxydes, ou de sels insolubles. Ainsi, les inhibiteurs utilisés dans ces conditions sont différents de ceux utilisés dans les solutions acides, à quelques exceptions près [1]. L'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre ou alcalin se fait par stabilisation et par renforcement de la couche d'oxyde présente à la surface métallique. Il est connu que les composés possédant (i) des groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène nucléophiles et/ou (ii) ayant la capacité de former des complexes avec le Fer, peuvent agir efficacement contre la corrosion en milieu chloruré neutre ou alcalin [24, 25]. Dans le premier cas de figure (i), l'action inhibitrice est basée sur une adsorption préférentielle des molécules de l'inhibiteur par rapport aux agents agressifs tels que les ions chlorure. Par ce mécanisme, l'inhibiteur stabilise la couche d'oxyde et la renforce suite à un processus d'incorporation dans la couche ou de formation de complexes de surface (Schéma 3).

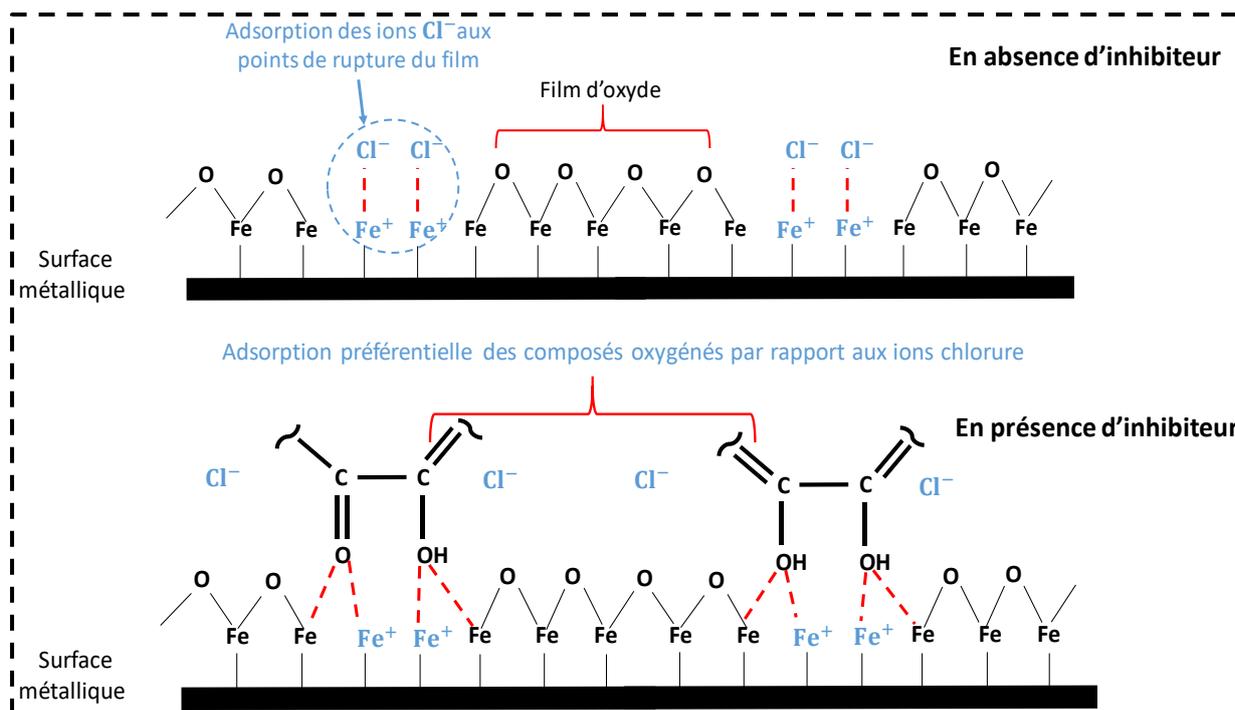


Schéma 3. Illustration du mécanisme d'incorporation des composés oxygénés dans le film d'oxyde à la surface du métal

Le deuxième cas de figure (ii) concerne certains des composés oxygénés extraits de plante (carbohydrates, polyphénols, ...) connus pour leur caractère chélatant vis-à-vis de cations métalliques [99, 101-104]. En effet, ces composés réagissent avec les produits de l'oxydation de l'acier (ions Fe(II) et Fe(III)) pour former des complexes peu solubles qui se déposent à la surface du métal et constituent alors une couche barrière vis à vis de l'agent oxydant [25]. Cependant, lorsque leurs propriétés complexantes sont très marquées, ces composés peuvent être responsables d'un effet stimulant vis à vis du processus de corrosion, ce qui explique d'ailleurs les faibles efficacités inhibitrices fréquemment observées dans la littérature [24-27]. Par contre, il a été prouvé qu'en combinant ces composés avec des sels de cations inorganiques tels que les sels de zinc, de cérium ou même d'euprium, l'efficacité inhibitrice de corrosion peut être considérablement améliorée [105]. L'activité inhibitrice dans ce cas est attribuée à une synergie d'action entre les composés organiques et ces cations métalliques, conduisant à la formation d'un film stable et très protecteur à la surface de l'acier [66, 106]. Cependant, le rôle des produits d'oxydation de l'acier (ions Fe(II) et Fe(III)) et la réelle contribution des composés inhibiteurs des extraits dans ce processus d'inhibition reste encore à élucider.

Au regard de ce qui précède, il est possible de dire que les composés oxygénés extraits de plante présentent des propriétés qui les rendent très attractifs en terme d'inhibition de la corrosion de

l'acier en milieu neutre ou alcalin. En outre, de nombreuses pistes mécanistiques restent encore à explorer afin de contribuer à l'élaboration des processus d'inhibition mis en jeu lorsque des composés oxygénés extraits de plante sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu neutre. C'est d'ailleurs cela qui justifie le choix porté dans ce travail sur un extrait de plante riche en composés polyphénoliques pour l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl.

3.2.2. Les composés polyphénoliques

Les polyphénols sont des métabolites secondaires des plantes impliquées dans divers processus, tels que la croissance, l'aoûtement, la pigmentation, la pollinisation et la résistance contre les agents pathogènes et les prédateurs. Ils sont largement distribués dans les racines, les tiges, les fleurs, les fruits et les feuilles à des quantités variables et sont reconnus pour leurs activités antioxydantes [107, 108]. Chimiquement, ce sont des composés ayant un ou plusieurs groupes hydroxyles attachés à un noyau benzénique et généralement conjugués à des glycosides [109]. Plus de 8000 molécules ont été identifiées et classées en différentes familles à savoir les acides phénoliques, les flavonoïdes, les lignines et les stilbènes (Figure 17). Au regard des structures présentées par la Figure 17, il est possible de dire que la grande majorité des composés polyphénoliques possèdent des centres riches en électrons (hétérocycles insaturés et atomes d'oxygène nucléophiles) pouvant servir de point de fixation à la surface des métaux. Ces éléments de structure mettent ainsi en évidence le fait que, théoriquement, tous les polyphénols pourraient présenter une activité inhibitrice de corrosion. En plus certains composés tels que les flavanones, les flavones, les flavanols, les flavonols et les acides phénoliques présentent des dispositions structurales pouvant favoriser la chélation des cations métalliques. Ils possèdent des groupements céto et hydroxyle adjacents liés à des carbones en position 3-4 ou 4-5 et des groupement catéchol ou galloyle capables de former des complexes stables avec des cations métalliques divalents ou trivalents. Cette propriété les rend très intéressants pour l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des environnements proches de la neutralité.

La diversité structurale des polyphénols est responsable de la grande variabilité des propriétés physico-chimiques influençant leur extraction. De plus, la solubilité des composés phénoliques est affectée par la polarité du solvant utilisé pour l'extraction. Il est donc très difficile d'avoir un procédé approprié d'extraction de tous les composés phénoliques d'une plante [107]. Néanmoins, il est prouvé que la macération à base de solutions hydroalcooliques présente de

bons rendements d'extraction des polyphénols totaux et des flavonoïdes [107, 110]. Cette technique d'extraction sera utilisée dans le cadre de ce travail pour l'obtention d'un extrait enrichi en composés polyphénoliques.

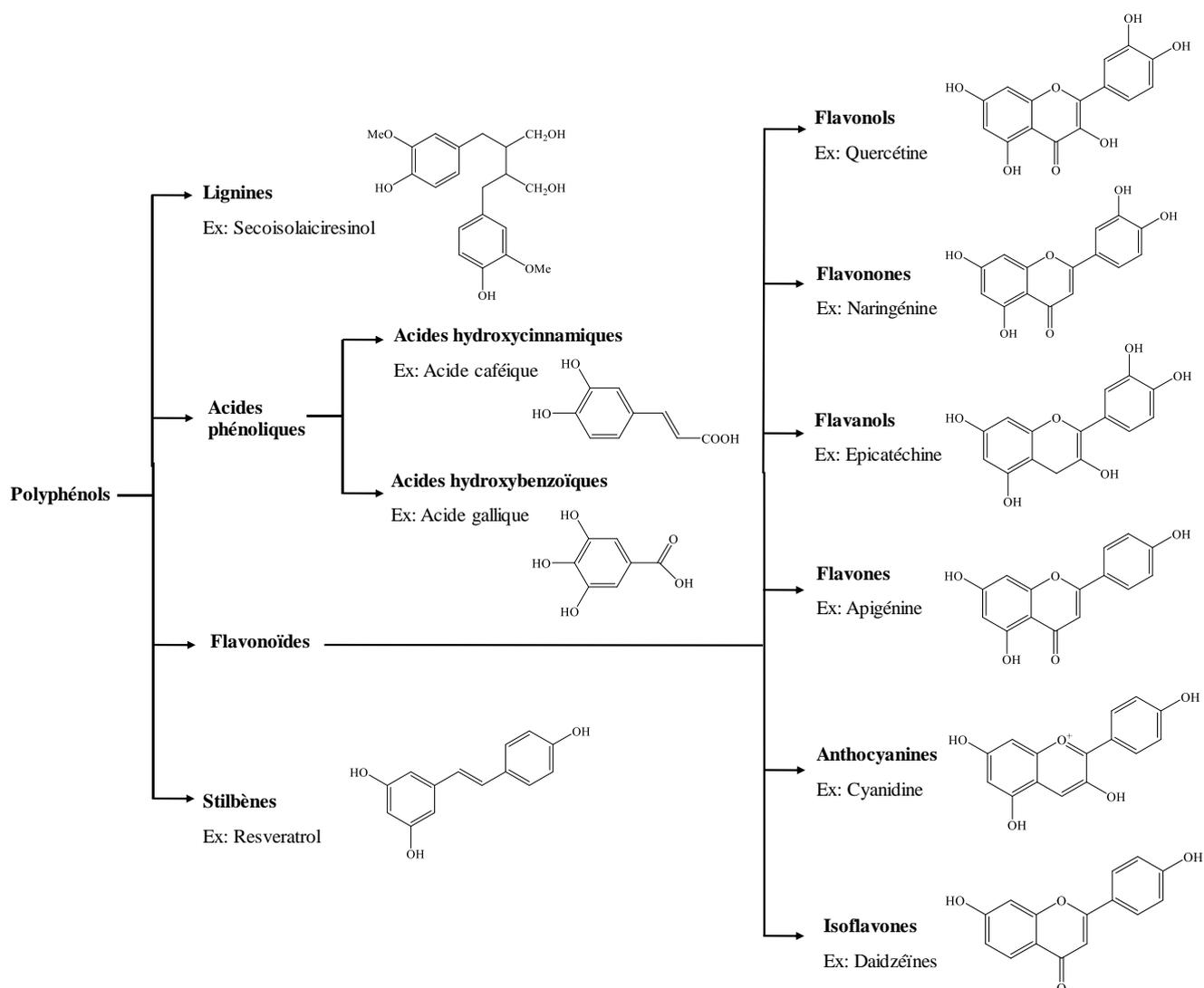


Figure 17. Classification et structure chimique des grandes classes de polyphénols

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre présente de manière brève le matériel, les réactifs chimiques et les différentes méthodes expérimentales (protocoles de synthèse, techniques de caractérisation physicochimique et techniques électrochimiques) utilisés pour la réalisation ce travail.

1. Matériel métallique, végétal et réactifs chimiques

1.1. Matériel métallique

Le matériel métallique utilisé dans ce travail pour les études de corrosion est un acier ordinaire demi-dur appelé acier XC38 acheté chez AcierDétailDécoupe. La composition de cet acier est présentée dans le Tableau III.

Tableau III. Composition chimique de l'acier XC38 [111]

Eléments autres que le Fer	C	Si	Mn	Cu	S	Cr	Ni	P
Teneur en %	0,39	0,34	0,68	0,18	0,025	0,19	0,26	0,026

Les Figures 18a et 18b montrent quelques images des échantillons d'acier XC38 ayant servi tout au long des différentes études menées dans ce travail.



Figure 18. Echantillons cylindrique (a) et cubique (b) d'acier XC38

1.2. Matériel végétal

Le matériel végétal utilisé dans le cadre de ce travail est constitué des feuilles de *Ficus pumila* Linn (Figure 19). *Ficus pumila* Linn. est une plante couramment appelée “fleur des murs” et appartenant à la famille des Moraceae. A feuilles persistantes, c’est une racine grimpante

attachée très souvent sur des troncs d'arbre, sur des murs ou sur des rochers. Cette espèce végétale est retrouvée en Asie, en Australie et en Afrique, plus précisément dans les zones tropicales [112]. Les feuilles de cette plante sont reconnues pour leur richesse en polyphénols [35-37]. C'est d'ailleurs cela qui justifie leurs utilisations en médecine traditionnelle, car ces composés leur confèrent d'excellentes propriétés anti-inflammatoires, antimicrobiennes et antioxydantes [35, 112]. Les feuilles utilisées dans ce travail ont été récoltées dans la ville de Yaoundé (Cameroun).



Figure 19. Feuilles de Ficus pumila Linn. attachées sur un mur

1.3. Réactifs chimiques

Un récapitulatif des réactifs chimiques utilisés dans le cadre de ce travail est présenté dans le Tableau IV. Ces différents réactifs ont servi pour la préparation du milieu agressif, pour l'extraction végétale, pour la synthèse et les caractérisations des polyoxométallates ciblés dans cette étude et pour les caractérisations phytochimiques de l'extrait de plante.

1.4. Milieu agressif

La solution agressive choisie pour ce travail est une solution de NaCl (0,1M) de pH proche de la neutralité (pH compris entre 5,5 et 6,2). L'agressivité de cette solution est liée à la présence des ions chlorure. En effet, les phénomènes de corrosion localisée (corrosion par piqure plus précisément) en milieu chloruré neutre ou proche de la neutralité sont généralement induits par les ions chlorures présents en solution, même à très faible concentration [10]. Cette solution

corrosive a été préparée avec du NaCl commercial et de l'eau déminéralisée, obtenue à partir d'un ensemble de purification.

Tableau IV. Récapitulatifs des réactifs chimiques utilisés

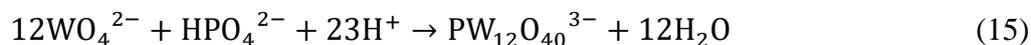
Nom	Formule Chimique	Pureté (%)	Origine
Sodium chlorure	NaCl	99,5	Scharlau
Potassium chlorure	KCl	99,0-100	Labsynth
Sodium hydroxide	NaOH	98,0	Scharlau
Zinc sulfate heptahydraté	ZnSO ₄ .7H ₂ O	99,0	Sigma Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	37,0	Scharlau
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,0	Prolabo
Sodium tungstate dihydrate	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Sodium molybdate	Na ₂ MO ₄ .2H ₂ O	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	85	Strem Chemicals Inc.
Acide acétique	CH ₃ COOH	99,8	Scharlau
Sodium monohydrogénophosphate	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	99,5-100,0	Riedel-De Haëneg
Aluminium chlorure anhydre	AlCl ₃	99,0	Sigma-Aldrich
Ether diéthylique	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	99,8	Prolabo
Sodium carbonate monohydrate	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	99,99	Sigma-Aldrich
Potassium carbonate	K ₂ CO ₃ .1,5H ₂ O	99,0	Sigma-Aldrich
Sodium sulfate	Na ₂ SO ₄	99,0	Acros Organics
Quercétine	C ₁₅ H ₁₇ O ₇	≥ 95,0	Sigma-Aldrich
Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅	≥ 98,0	Sigma-Aldrich
Méthanol	CH ₄ O	99,0	Merck
Hexane	C ₆ H ₁₄	99,9	Merck
Chlorure de méthylène	CH ₂ Cl ₂	98,0	Merck

2. Synthèse de polyoxométallates

Les échantillons de POMs utilisés dans ce travail ont été synthétisés en suivant des protocoles de synthèse amplement rapportés dans la littérature [113-116].

2.1. Synthèse du α -H₃PW₁₂O₄₀

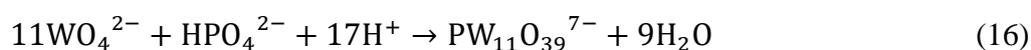
La synthèse de l'acide dodecatungstophosphate a été réalisée suivant les ratios stœchiométriques de l'équation 15.



Des échantillons de Na₂WO₄. 2H₂O (16 g, 48,5 mmol) et de Na₂HPO₄. H₂O (3 g, 18,8 mmol) sont dissouts dans de l'eau bouillante (50 mL) sous agitation. Ensuite, de l'acide chlorhydrique 12M (13 mL, 156 mmol) est ajouté goutte à goutte toujours sous agitation. Le produit commence à précipiter sous forme de solide blanc lorsque la majeure partie de l'acide est ajoutée. La suspension est refroidie dans un bain de glace et le solide est recueilli par filtration et lavé rapidement à l'eau froide puis séché dans une étuve à 70°C. Une masse de 2,7 g de H₃PW₁₂O₄₀ a été obtenue lors de cette synthèse, soit un rendement de synthèse d'environ 20%.

2.2. Synthèse du α_2 -K₇[PW₁₁O₃₉]

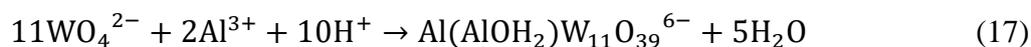
L'équation de synthèse de l'ion undecatungstophosphate est donnée par l'équation 16.



Un échantillon de 20 g de Na₂WO₄.2H₂O (60,8 mmol) est dissout dans 50 mL d'eau. 5 mL d'acide phosphorique molaire et 10 mL d'acide acétique concentrée sont ajoutés successivement à la solution obtenue et l'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant 1h. Après addition de 3 g de potassium chlorure, il apparait un premier précipité de K₇[PW₁₁O₃₉] qui est filtré et séché à l'air. Afin d'éliminer toute trace d'acide acétique, une solution saturée de NaCl est versée sur le précipité présent sur le papier filtre. Le produit est séché à nouveau et une masse de 12,4 g de α_2 -K₇[PW₁₁O₃₉] est obtenue, ce qui correspond à un rendement de synthèse de 70 %.

2.3. Synthèse du α -H₅[AlW₁₂O₄₀]

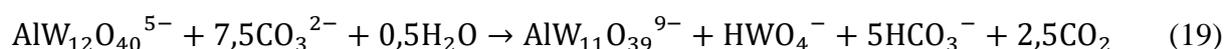
La synthèse de l'acide dodecatungstoaluminique est décrite par les équations 17 et 18.



Une solution de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 g, 76 mmol, dans 100 ml d'eau) est acidifiée avec 6 mL de HCl (12M). L'acide est ajouté très lentement afin d'empêcher la formation d'un précipité local d'acide tungstique [117]. La solution acidifiée est chauffée à reflux (60°C) pendant 90 minutes, et 20 mL d'une solution d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13,8 mmol) y est ajouté lentement. Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant 1h, refroidi et filtré. Le filtrat obtenu contient du $\text{Na}_6[\text{Al}(\text{AlOH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ [118]. 5 mL d'une solution de H_2SO_4 (98 %) est ajouté à la solution de $[\text{Na}_6[\text{Al}(\text{AlOH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$. La solution est chauffée à reflux pendant 5 jours. Le milieu réactionnel contient à présent un mélange de $\text{H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]$ et de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ [117]. 40 mL d'une solution de H_2SO_4 (98 %) est ajoutée à ce mélange réactionnel et l'ensemble est refroidi. Après refroidissement, 125 mL d'éther diéthylique est introduit et le mélange est vigoureusement agité dans une ampoule à décanter. Au repos, trois phases se forment et la phase inférieure (éther de $\text{H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]$) est recueillie. La procédure d'agitation, de ventilation et de collecte est répétée jusqu'à ce que les trois phases ne se forment plus ; au fur et à mesure que l'extraction se termine, la couche intermédiaire aqueuse semble moins trouble. La phase étherée est ensuite concentrée sur un bain d'eau chaude et filtrée. Le produit brut (10,9 g) est dissout dans 20 mL d'eau chaude (80°C). La solution obtenue est concentrée grâce à un chauffage doux pendant 30 minutes, puis placée dans un réfrigérateur à 0°C pendant 16 h. Le précipité obtenu est recueilli sur du papier filtre et séché à l'air. Une masse de 8,0 g de $\alpha\text{-H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]$ est obtenue après synthèse, soit un rendement de 40,4 %.

2.4. Synthèse du $\alpha_2\text{-K}_9[\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}]$

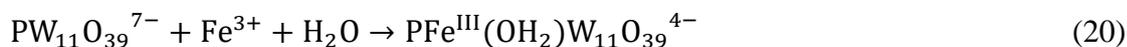
L'équation de synthèse de l'ion undecatungstoaluminique est donnée par l'équation 19.



Un échantillon de 20 g de $\text{H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]$ (6,4 mmol) est dissout dans 100 ml d'eau et chauffé à 60°C dans un bécher. Sous agitation constante, 2,4 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ solide (19,2 mmol, 3 équivalents) est ajouté lentement. Une formation de mousse (formation de CO_2) est observée et l'addition est effectuée lentement pour empêcher le mélange réactionnel de déborder du bécher. Une solution de 4,0 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (32 mmol, 5 équivalents) dans 20 ml d'eau est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation constante. Le produit commence à précipiter sous forme de poudre blanche. Le mélange est ensuite refroidi dans un bain de glace pendant 4 heures. Le précipité blanc de $\alpha_2\text{-K}_9[\text{AlW}_{11}\text{O}_{39}]$ est recueilli sur un papier filtre et séché à l'air. Une masse de 5,3 g est obtenue après séchage, soit un rendement de synthèse de 27 %.

2.5. Synthèse du α -K₄[PFe(OH₂)W₁₁O₃₉]

L'équation de synthèse de l'ion ferratoundecatungstophosphate est donnée par l'équation 20 [119].



A une solution de 16,0 g (5 mmol) de $\alpha_2 - \text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}]$ dans 50 mL d'eau bouillante, est ajouté en petites portions 2,04 g (5,1 mmol) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Après environ 10 minutes de chauffage, à la fin de l'addition, l'excès de fer précipite sous forme d'hydroxyde de fer hydraté (III) et est filtré après coagulation. Lorsque le filtrat est refroidi, un volume d'un mélange de méthanol-éthanol à 1:1 (v / v) (deux fois égale au volume du filtrat) est ajouté. Lorsque le précipité jaune clair se forme, il est filtré et recristallisé dans de l'eau chaude (à 45°C environ) tout en ajoutant du méthanol. L'ensemble est ensuite placé dans un réfrigérateur à 2°C pendant 1h. Le précipité obtenu est filtré, séché à l'air et pesé. Une masse de 3,0 g de α -K₄[PFe(OH₂)W₁₁O₃₉] est obtenu après synthèse, soit un rendement d'environ 18 %.

3. Protocole d'extraction de la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.

Les feuilles récoltées de *Ficus pumila* Linn. sont séchées à température ambiante jusqu'à obtention d'une masse quasiment constante. Après séchage, les feuilles sont finement broyées afin d'obtenir une poudre qui est soumise au protocole usuel d'extraction de fractions enrichies en composés polyphénoliques [37]. La procédure d'extraction est décrite par la Figure 20.

La fraction hydroalcoolique obtenue est celle qui sera utilisée dans la suite de ce travail. D'après la littérature, cette fraction contient la plus grande proportion de composés polyphénoliques extraits [37, 120]. Des caractérisations seront faites dans la suite, afin d'évaluer les quantités de polyphénols et de flavonoïdes contenues dans cette fraction.

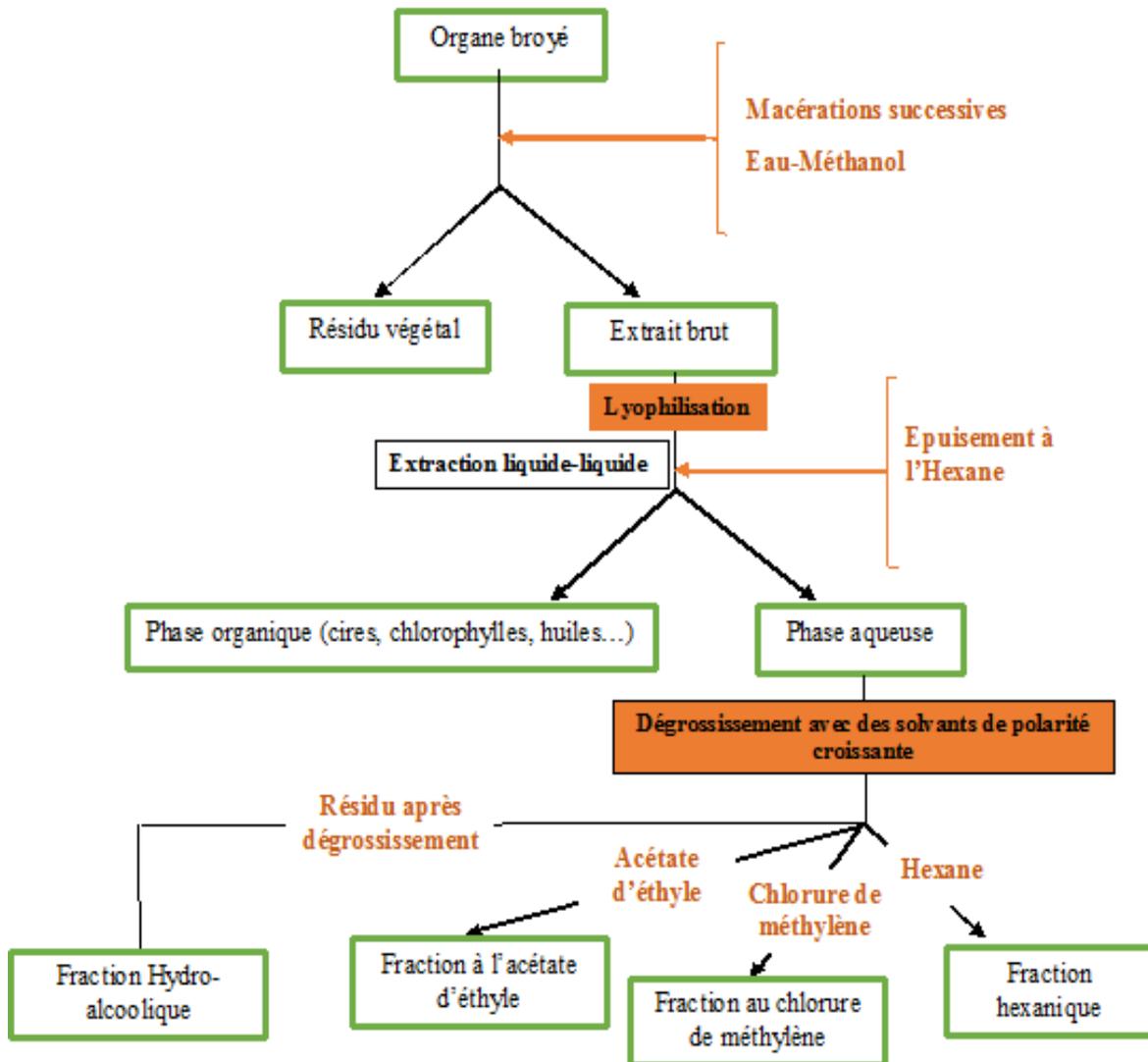


Figure 20. Protocole d'extraction de la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.

4. Caractérisations du matériel métallique, des polyoxométallates synthétisés et de la fraction hydroalcoolique

Les polyoxométallates synthétisés, la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. et la surface du matériel métallique (acier XC38) ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques devant permettre :

- Dans le cas des polyoxométallates, de confirmer la synthèse effective des POMs ciblés au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de la voltammétrie cyclique, et d'évaluer leur stabilité dans le milieu agressif au moyen de la spectrométrie d'absorption UV-visible.

- Dans le cas de la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn., de confirmer la présence de composés polyphénoliques à partir d'une analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de déterminer la quantité de polyphénols et de flavonoïdes présents dans cet extrait au moyen de la spectrométrie d'absorption UV-visible.
- Dans le cas de l'acier XC38, d'analyser l'état de surface après corrosion en absence et en présence d'inhibiteur grâce à la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive.

4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (IR) est un mode de spectroscopie vibrationnelle qui repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice (appartenant au domaine de l'IR) et les liaisons moléculaires qui composent l'échantillon à analyser. Lorsqu'une molécule, dans son état fondamental, est perturbée par un facteur extérieur (un photon par exemple), les atomes de la molécule ont la possibilité de vibrer (par élongation et par déformation) autour de leur position d'équilibre si ce photon est absorbé [121]. Dans le cas de la spectroscopie IR, le taux d'absorption du rayonnement est fonction des liaisons chimiques présentes dans la molécule irradiée. Il est dès lors possible de déterminer la nature des atomes et le type de liaison en mesurant grâce à un spectromètre, les intensités des radiations transmises ou réfléchies après interactions avec l'échantillon analysé. Lorsque ce sont les radiations transmises qui sont captées au niveau du détecteur du spectromètre, la méthode est dite absorption/transmission. L'échantillon à analyser dans ce cas est préparé en pastille de KBr (Figure 21a). Par contre, si ce sont des radiations réfléchies qui arrivent au niveau du détecteur, la méthode d'analyse est dite par réflexion totale atténuée (ATR) (Figure 21b). L'échantillon dans ce cas est déposé sur un matériau transparent au rayonnement infrarouge (diamant, ZnSe ou germanium) et possédant un indice de réfraction élevé [121].

Les mesures des intensités des radiations transmises ou réfléchies, en fonction de la longueur d'onde du rayonnement IR incident, permettent d'obtenir un spectre comportant des bandes d'absorption, caractéristiques des molécules constitutives de l'échantillon analysé. Ce spectre est dit à transformée de Fourier (IRTF) lorsque le signal obtenu après l'interaction rayonnement/matière est traité à l'aide de la transformée de Fourier pour produire un tracé plus familier de l'intensité d'absorption par rapport au nombre d'onde.

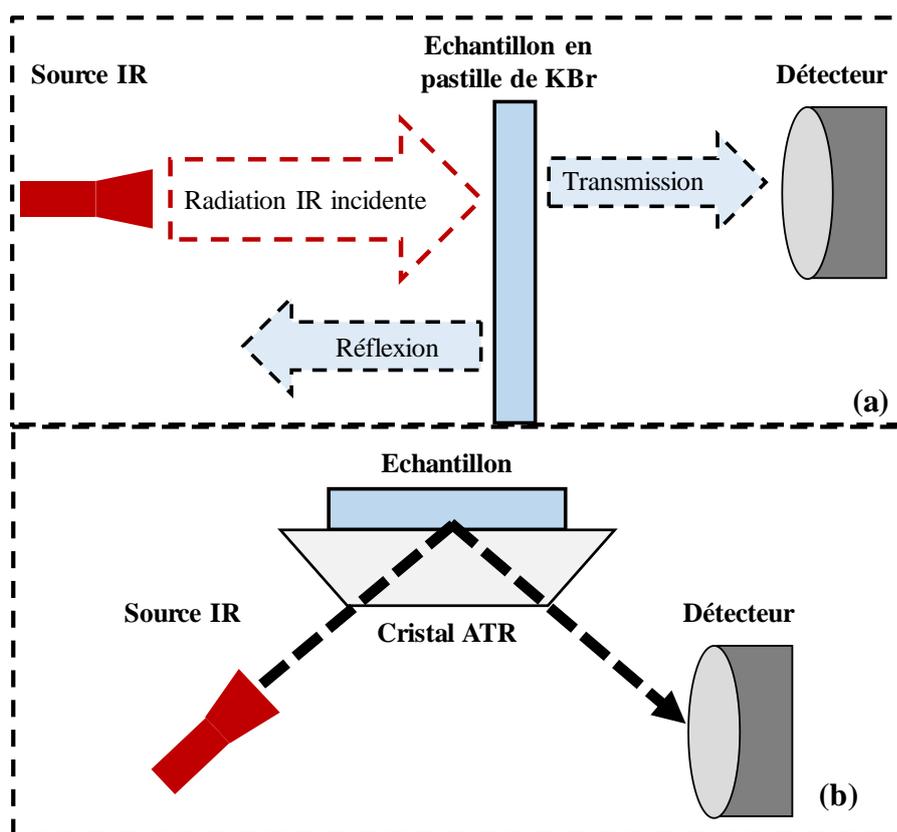


Figure 21. Techniques d'échantillonnage en spectroscopie IR : (a) méthode par transmission/absorption, (b) méthode ATR

Dans le cadre de ce travail, la technique ATR a été utilisée pour les différentes caractérisations IRTF réalisées. Les données spectrales ont été obtenues au moyen d'un spectromètre de marque Alpha de la firme Bruker, équipé d'un détecteur DTGS, dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et une précision de $0,01\text{ cm}^{-1}$ lors de l'acquisition des données.

4.2. La spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible repose sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses dans un domaine spectral allant de 190 à 800 nm , ce qui correspond au proche ultraviolet ($190\text{ nm} - 400\text{ nm}$) et au visible ($400\text{ nm} - 800\text{ nm}$). Les énergies des radiations électromagnétiques contenues dans ce domaine spectrale, correspondent aux énergies des transitions électroniques des molécules. En effet, lorsqu'un échantillon est irradié par un rayonnement UV-vis, les molécules contenues dans l'échantillon absorbent les photons UV-vis et changent leur état électronique en fonction des transitions énergétiques permises et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Le rayonnement

transmis après absorption possède ainsi une intensité (I_t) inférieure à celle du rayonnement incident (I_0) (Figure 22).

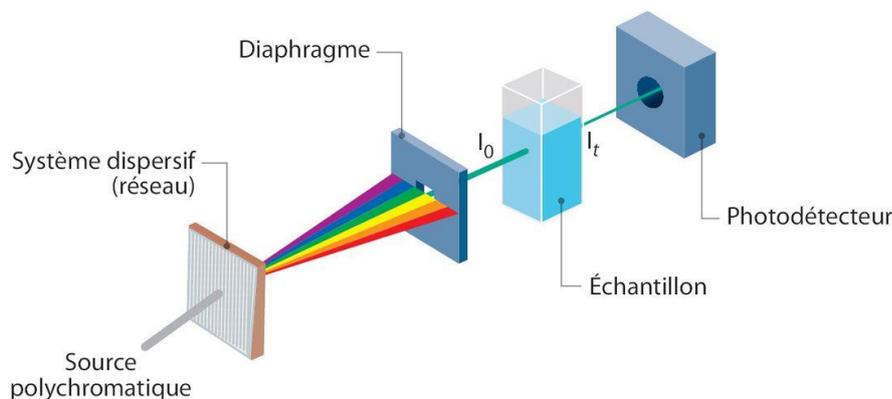


Figure 22. Illustration du mode de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible

Cette variation d'intensité est liée par la loi de Beer – Lambert (Equation 21) à la concentration des molécules ayant absorbées le rayonnement.

$$A = \log(I_0/I_t) = \varepsilon l C \quad (21)$$

Avec A : absorbance du milieu à la longueur d'onde λ ; I_0 : intensité du rayonnement incident ; I_t : intensité du rayonnement transmis ; ε : coefficient d'extinction molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; l : trajet optique de la cuve en cm et C : concentration ($mol \cdot L^{-1}$) des molécules qui absorbent à la longueur d'onde λ .

Dans le cadre de ce travail, les analyses de spectroscopie d'absorption UV-vis ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer Lambda 19 muni d'une cuve en quartz de chemin optique 2 mm (pour l'étude de la stabilité en milieu NaCl des POMs synthétisés) et d'un spectrophotomètre de la firme Thermo Scientific de marque GENESIS 10S muni d'une cuve de chemin optique 10 mm (pour le dosage des composés polyphénoliques et des flavonoïdes de l'extrait hydroalcoolique).

Pour ce qui concerne l'extrait de plante, la détermination des polyphénols totaux a été réalisée selon un protocole standard basé sur l'utilisation du réactif de Folin-Ciocalteu et décrit par Singleton et *al.* en 1999 [122]. Cette méthode est basée sur la quantification totale des groupes phénoliques présents dans l'extrait en utilisant l'acide gallique comme standard. L'absorbance est lue à une longueur d'onde de 765 nm [123]. La droite d'étalonnage utilisée pour la détermination des composés polyphénoliques totaux est présentée par la Figure 23a. La

quantification des flavonoïdes totaux est réalisée grâce à une méthode basée sur la formation de complexes colorés et très stables entre les ions Al^{3+} et les atomes d'oxygène des carbones 4 et 5 des flavonoïdes [123]. Le protocole utilisé est celui décrit par Zhishen et *al.* en 1999 et par Kim et *al.* en 2003 [74, 124]. La droite d'étalonnage des flavonoïdes totaux est obtenue à une longueur d'onde de 510 nm avec la quercétine comme standard (Figure 23b).

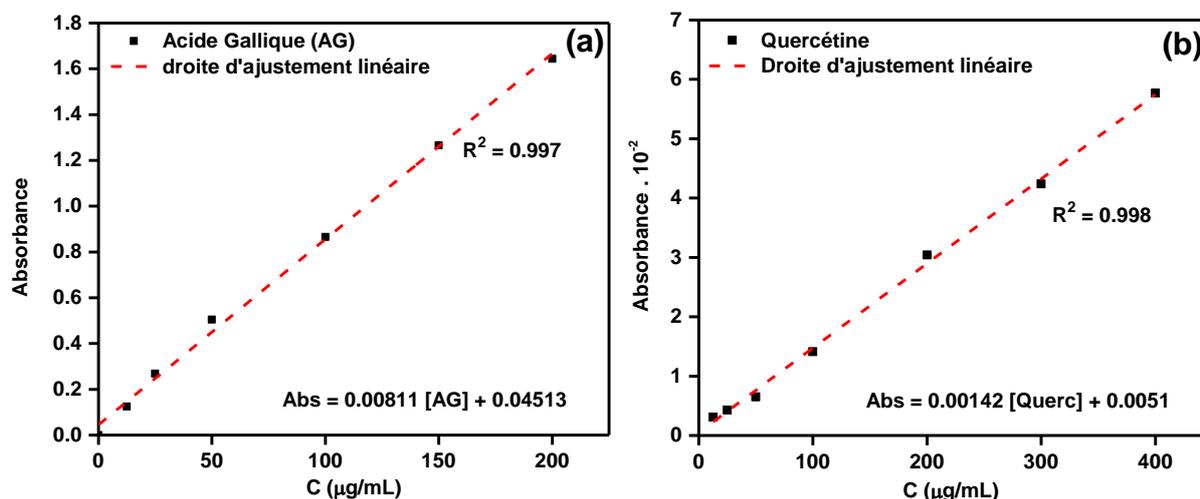


Figure 23. Droites d'étalonnage de l'acide gallique (a) et de la quercétine (b)

4.3. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique très utilisée pour les caractérisations électrochimiques de nouveaux systèmes [121]. Cette technique fournit plusieurs informations relatives à la cinétique et à la thermodynamique des systèmes électrochimiques étudiés. Elle est mise en œuvre en condition stationnaire à partir d'un dispositif électrochimique classique à trois électrodes, plongeant dans une cellule électrochimique et reliées à un potentiostat piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel approprié (Figure 24).

L'expérience de voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement dans le temps entre deux valeurs de potentiel en aller et retour comme illustré par la Figure 25a. Lors de cette variation de potentiel, le courant traversant l'électrode de travail est enregistré en fonction du potentiel appliqué et les données obtenues permettent le tracé d'une courbe intensité – potentiel appelée voltammogramme cyclique (Figure 25b).

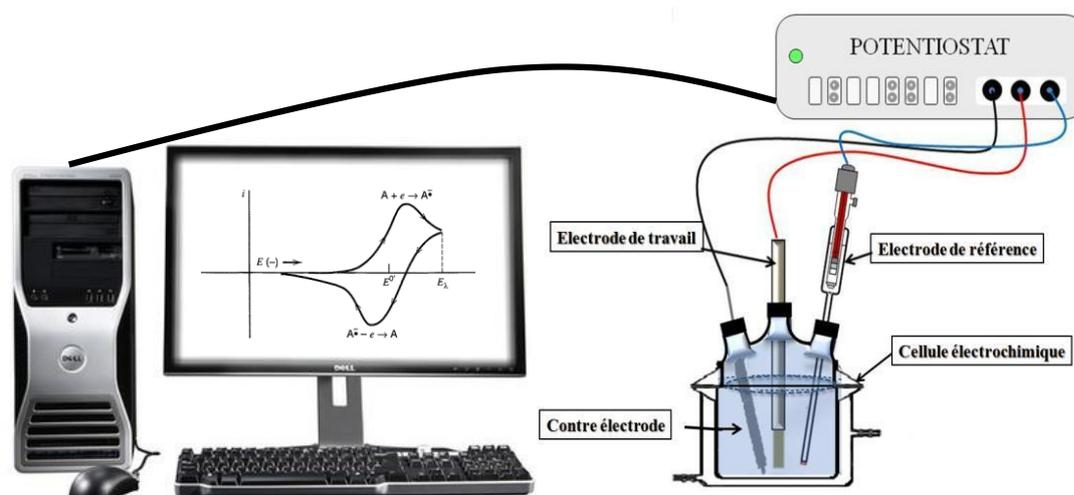


Figure 24. Illustration du dispositif expérimental utilisé pour les analyses électrochimiques

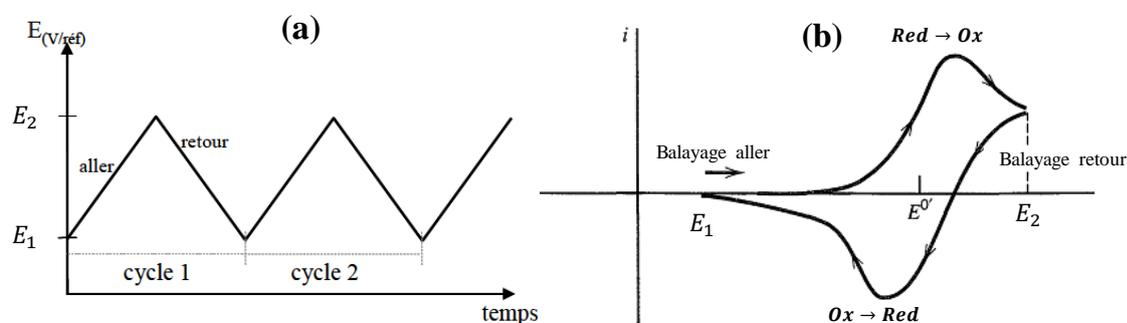


Figure 25. (a) Variation linéaire de potentiel appliqué à l'électrode de travail lors des expériences de voltammétrie cyclique; (b) Voltammogramme cyclique enregistré pour un couple Ox/Red

Si l'entité électroactive étudiée est susceptible de se réduire, sa réduction sera perceptible lors du balayage aller si celui-ci s'effectue en réduction. Lors du balayage retour, le produit de la réduction de l'entité analysée encore présent à la surface de l'électrode pourra à son tour s'oxyder et produire ainsi un signal caractéristique en oxydation.

Dans le cas des POMs, les formes des voltammogrammes cycliques enregistrés dans des conditions expérimentales contrôlées (nature de l'électrode de travail et pH du milieu électrolytique) sont généralement caractéristiques du comportement redox des POMs analysés. L'enregistrement des voltammogrammes cycliques des POMs synthétisés dans ce travail permettra de confirmer leur synthèse effective par comparaison des voltammogrammes obtenus avec ceux de la littérature, et de mettre en évidence leurs caractères électroactif et oxydant.

4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayon X à énergie dispersive

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et dont le principe est basé sur des interactions électrons – matière. Dans cette technique d'analyse de surface, un faisceau d'électrons (primaires) balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse émet des particules et des rayonnements qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon (Figure 26). Ces émissions sont caractéristiques de la topographie, de la microstructure et de la composition de l'échantillon.

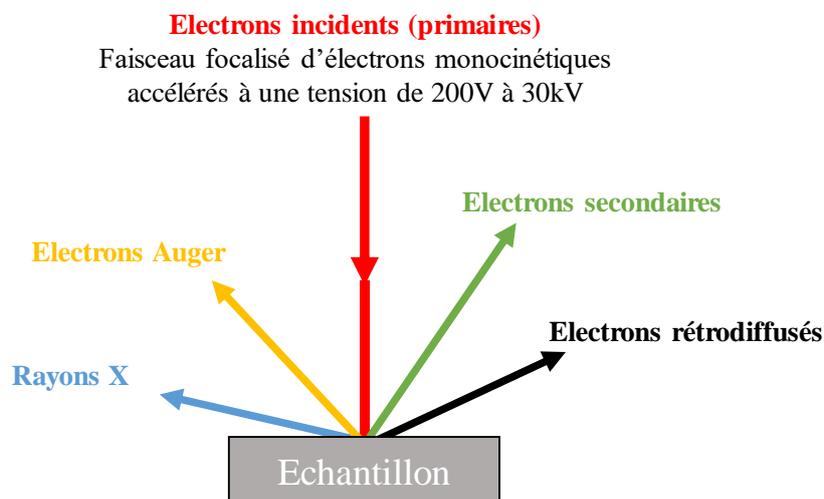


Figure 26. Illustration du principe physique de la microscopie électronique à balayage

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS en anglais) est une méthode de caractérisation de surface très souvent couplée à la MEB. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon après interaction avec le faisceau d'électrons afin d'en ressortir des informations qualitative et quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Ces informations peuvent être retranscrites sous forme de spectre d'émission X, où apparaissent des pics d'intensités variables, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence (Figure 27) ; et sous forme de cartographie X (ou image X) représentative de la répartition surfacique d'un élément chimique analysé.

Pour ce travail, les analyses MEB et EDX ont été utilisées pour étudier la morphologie et la composition élémentaire de la surface de l'acier XC38 après 5 heures d'immersion dans des solutions de NaCl 0,1 M dans différentes conditions expérimentales (en l'absence et en

présence d'inhibiteur). Ces analyses ont été réalisées sur un microscope HYROX SH-3000 intégrant un système EDS BRUKER-AXS.

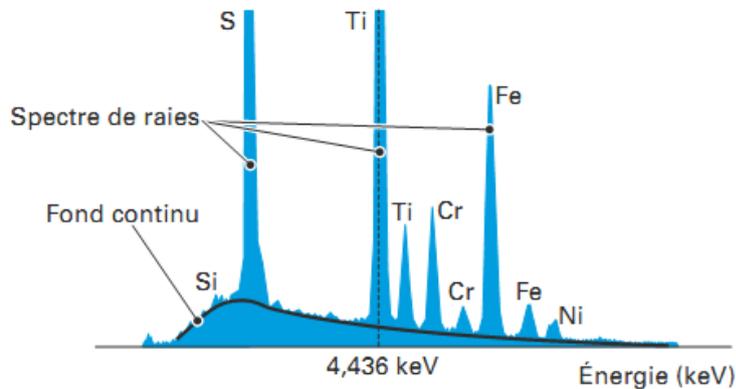


Figure 27. Exemple de spectre de rayons X détecté en EDS et présentant des raies caractéristiques d'éléments chimiques de l'échantillon analysé

5. Conditions expérimentales d'évaluation du processus de corrosion

5.1. Mesures électrochimiques: mise en œuvre expérimentale

Les expériences électrochimiques de corrosion ont été réalisées dans une cellule électrochimique thermostatée classique à trois électrodes (une électrode travail, une électrode de référence et une contre-électrode) connectées à un potentiostat (Figure 24). L'électrode de travail est une tige cylindrique d'acier XC38 préalablement préparée. Un fil de platine a servi comme électrode auxiliaire et l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). Deux potentiostats ont été utilisés tout au long de ce travail : un potentiostat / galvanostat / FRA AMETEK PARSTAT 4000A de Princeton Applied Research, contrôlé par le logiciel VERSASTUDIO et un potentiostat / galvanostat Metrohm Autolab PGSTAT équipé d'un module d'impédance et contrôlé par les logiciels FRA (Frequency Resonance Analyzer) et GPES (General Purpose for Electrochemical System).

Dans le cadre de ce travail, les mesures électrochimiques de corrosion conduites de manière chronologique sont : (i) la chronopotentiométrie à courant nul, (ii) la spectroscopie d'impédance électrochimique et (iii) la voltammétrie à balayage linéaire. Toutes ces mesures, précédées chaque fois d'une préparation de l'échantillon métallique, ont été effectuées au moins à trois reprises afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

5.1.1. Préparation de l'échantillon métallique

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles lors des mesures de corrosion, les échantillons d'acier subissent avant chaque analyse un prétraitement tel que décrit par plusieurs travaux du domaine [91, 97, 125]. Ce protocole consiste en un polissage de(des) surface(s) de l'acier avec du papier abrasif en carbure de silicium de différents grades (100, 1200, 2500 et 4000), du plus abrasif au moins abrasif suivi d'un rinçage à l'eau distillée, d'un dégraissage au méthanol, puis d'un autre rinçage à l'eau distillée et enfin d'un séchage à l'air. La surface latérale des échantillons cylindriques est recouverte d'un ruban de polytétrafluoroéthylène (PTFE), laissant une surface de travail basale circulaire libre de 78,5 mm² (Figure 28).

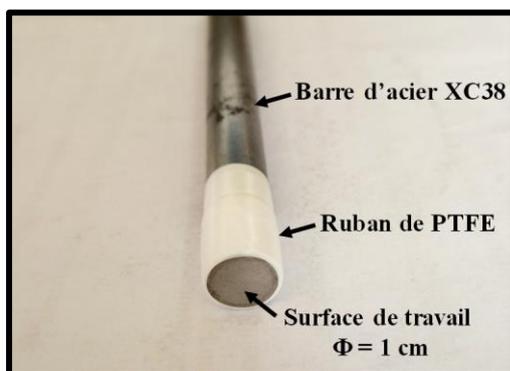


Figure 28. Préparation de la surface de travail pour un échantillon d'acier XC38

5.1.2. La chronopotentiométrie à courant nul

Dans les études de corrosion, la chronopotentiométrie à courant nul est une technique électrochimique qui consiste à enregistrer la variation de potentiel d'un métal en fonction du temps d'immersion sans qu'aucun courant ne soit appliqué. Toute variation de ce potentiel est attribuée à l'évolution d'un point de vue cinétique, du processus de corrosion à la surface du métal.

Le suivi de ce potentiel à circuit ouvert (PCO) fournit des informations préliminaires sur la nature des processus qui se produisent à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation ou inhibition), sur les caractéristiques de l'échantillon métallique concerné (présence de joints de grains, hétérogénéité dans le volume du matériaux, ...) et sur le temps d'immersion requis pour l'établissement d'un état d'équilibre [91]. L'obtention de cet équilibre est nécessaire pour la mise en œuvre des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et de voltammétrie à balayage linéaire [126].

Lorsqu'au cours du temps, la variation du PCO est très faible voir quasiment nulle, le système métal/électrolyte a atteint l'état d'équilibre. La valeur du potentiel enregistrée à ce moment correspond alors au potentiel de corrosion (E_{corr}) du métal dans le milieu agressif. Dans le cas de l'acier XC38 en solution NaCl, E_{corr} est une grandeur qui résulte de l'équilibre entre la réaction anodique d'oxydation du fer et la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous. Pour ce travail, 2h d'immersion ont suffi pour atteindre un état d'équilibre en présence et en absence des différents inhibiteurs utilisés.

5.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique : principe et mise en œuvre

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique dit équivalent (CEE). Ce CEE comporte des résistances et des capacités, associées suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction électrochimique [127].

Expérimentalement, elle consiste à imposer autour d'un point de fonctionnement (état d'équilibre du système), une modulation de potentiel (ou de courant) sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant (ou en potentiel) pour différentes fréquences f du signal perturbateur (Figure 29). Cette réponse est également sinusoïdale et est déphasée d'un angle φ par rapport à la perturbation.

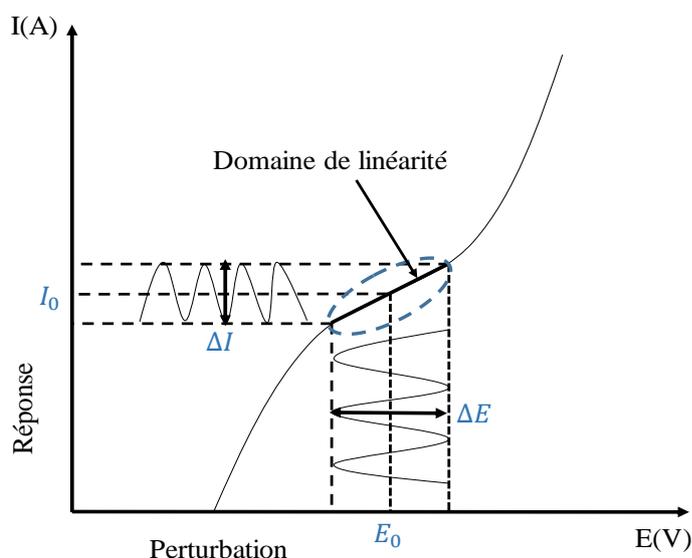


Figure 29. Principe de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et la réponse en courant

L'expression de la perturbation en potentiel est donnée par :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (22)$$

La réponse en courant est donnée par l'expression :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (23)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, la perturbation et la réponse correspondante sont liées par une fonction de transfert (impédance électrochimique $Z(\omega)$ avec $\omega = 2\pi f$) qui dépend du système considéré. Cette impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp[j(\omega t + \varphi)]} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (24)$$

L'impédance est donc un nombre complexe et peut alors se mettre sous la forme :

$$Z(\omega) = Re_Z(\omega) + jIm_Z(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1}$$

Deux représentations graphiques sont couramment utilisées pour la fonction de transfert $Z(\omega)$:

- Une représentation en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist où les valeurs $Re_Z(\omega)$ sont en abscisse et les valeurs $-Im_Z(\omega)$ en ordonnée (Figure 30). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes seront déformés et l'interprétation pourrait être faussée.

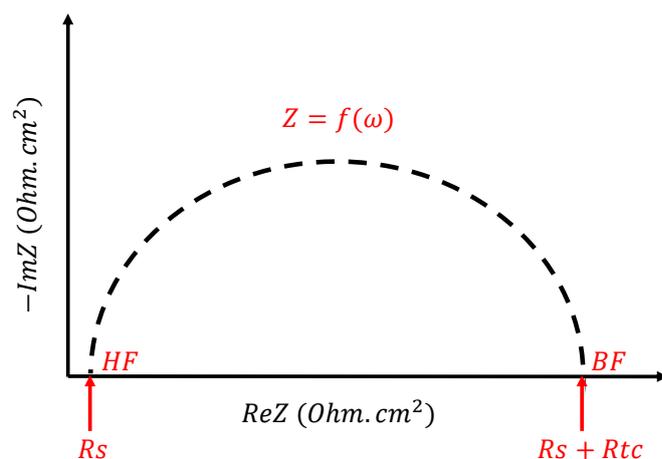


Figure 30. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge

Les limites haute et basse fréquence (*HF* et *BF*) correspondent respectivement dans ce cas à la résistance de l'électrolyte (R_s) et à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) à l'interface considérée. Cette représentation de Nyquist est généralement la première représentation des résultats mais elle doit être complétée par d'autres représentations qui permettent de mettre plus en évidence certaines caractéristiques de l'impédance.

- Une représentation dans le plan de Bode, où le logarithme du module de la fonction de transfert $\log |Z|$ ainsi que la phase φ sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence $\log f$ (Figure 31).

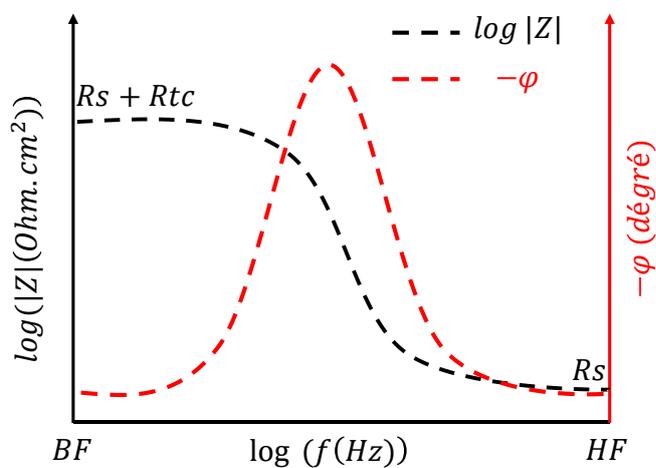


Figure 31. Représentation, dans le plan de Bode, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge

Dans le cadre de ce travail, les analyses de SIE ont été réalisées au potentiel de corrosion, dans une gamme de fréquence comprise entre 10 kHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV. Les courbes de SIE obtenues (diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode) ont été ajustées à l'aide des logiciels ZsimpWin V3.21 et Ec-Lab V10.40 telle qu'illustrée par la Figure 32 afin d'en obtenir les paramètres électrochimiques caractéristiques. La qualité de l'ajustement est donnée par la valeur du χ^2 (Chi square). Pour des valeurs de $\chi^2 < 10^{-2}$, les données obtenues après ajustement sont représentatives du système électrochimique analysé.

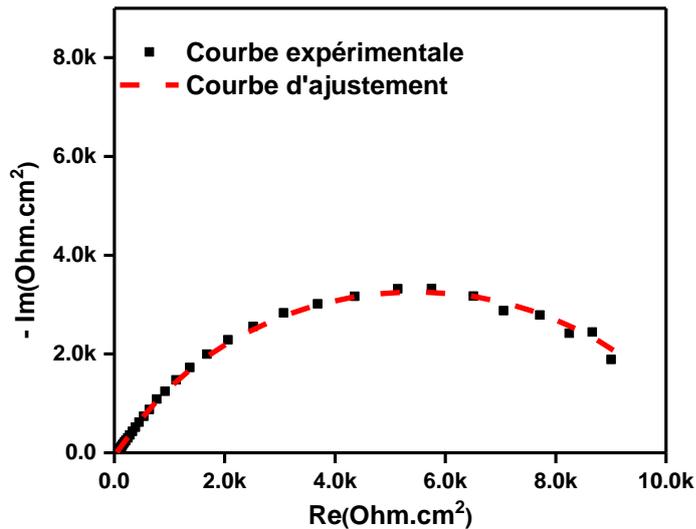


Figure 32. Simulation d'une courbe de Nyquist grâce au logiciel ZsimpWin V3.21

Ces logiciels de simulation modélisent les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte au moyen d'un circuit électrique équivalent (CEE). Chaque composant des CEEs, connectés en série ou en parallèle, doit représenter un phénomène physique particulier. Les composants généralement utilisés pour la conception des CEEs sont des éléments simples tels que des résistances (R), des capacités (C) et des inductances (L). Pour un acier en contact avec un électrolyte, le CEE le plus simple (circuit équivalent de Randles) utilisé pour modéliser l'interface métal/électrolyte est représenté par la Figure 33.

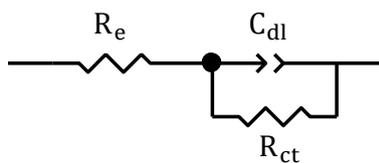


Figure 33. Circuit équivalent de Randles (R_e : résistance de l'électrolyte, C_{dl} : capacité de double couche, R_{tc} : résistance de transfert de charge)

Cependant, les interfaces métal/électrolyte sont des interfaces hétérogènes avec des propriétés électriques distribuées [128-130]. Ainsi la réponse en impédance de ce type de système électrochimique conduit généralement à un comportement non idéal et reflète souvent une distribution de réactivité ou de constante de temps, qui est communément représentée dans les CEEs par un élément à angle de phase constante (Constant Phase Element ou CPE en anglais) en remplacement de la capacitance pure C (Figure 34) [130].

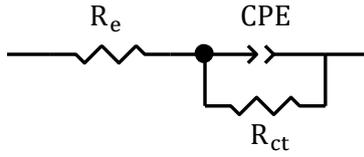


Figure 34. Circuit équivalent de Randles avec un CPE

L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^\alpha \quad (25)$$

Cette impédance fait apparaître deux paramètres Q et α indépendants de la fréquence. Quand $\alpha = 1$, Q a les dimensions d'une capacité et s'exprime en $F.cm^{-2}$, quand $0 < \alpha < 1$, Q est exprimé en $s^\alpha.\Omega^{-1}.cm^{-2}$ et α est adimensionnel .

Dans le cadre de ce travail, tous les CEEs utilisés pour les différentes modélisations dérivent du CEE de la Figure 34 par ajout d'éléments de circuit en rapport avec le comportement électrochimique observé. Les valeurs de la capacité effective de la double couche C_{dc} ont été déterminées à partir de l'équation de Brug (Equation 26) [131, 132]:

$$C_{dc} = Q^{\frac{1}{\alpha}}(R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (26)$$

Où Q et α sont les paramètres CPE, R_s est la résistance de l'électrolyte et R_{tc} est la résistance de transfert de charge.

Les valeurs de la R_{tc} obtenues après ajustement en absence et en présence d'un inhibiteur de corrosion permettent de définir un pourcentage d'inhibition (η_{Rtc}) donné par la formule suivante :

$$\eta_{Rtc} = (R'_{tc} - R_{tc}) \times 100/R'_{tc} \quad (27)$$

R_{tc} et R'_{tc} représentent respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence d'inhibiteur.

5.1.4. La voltammétrie à balayage linéaire : courbes de polarisation

Les analyses de voltammétrie à balayage linéaire ont été réalisées à la suite des mesures de SIE. Dans le cadre de ce travail, les courbes de polarisation nécessaires aux mesures du courant de corrosion (I_{corr}) et de la résistance de polarisation (R_p), ont été enregistrées dans un domaine de potentiel allant de -750mV/ECS à -100mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

a) Détermination du courant de corrosion

Le courant de corrosion est obtenu avec précision par la méthode des droites de Tafel. Il s'agit d'une méthode d'évaluation de la corrosion basée sur une approximation de l'équation de Butler – Volmer (Equation 11). Pour de fortes surtensions ($E - E_{corr}$ grand), un des termes exponentielles de cette équation peut être négligé. Par exemple, si la surtension est anodique et importante, le terme cathodique est négligé et l'équation de Butler – Volmer revient à :

$$I = I_{corr} \{ \exp[2,303(E - E_{corr})/b_a] \} \quad (28)$$

L'équation (28) peut être également notée sous la forme suivante :

$$\eta = a_a + b_a \log I \quad (29)$$

a_a et b_a sont les constantes anodiques de Tafel avec $a_a = -b_a \cdot \log I_{corr}$. Le tracé de η en fonction de $\log I$ ou de $\log I$ en fonction de η permet d'obtenir les valeurs des constantes a_a et b_a .

Dans le cas d'une importante surtension cathodique, le terme anodique de l'équation (11) est négligé et l'équation cathodique de Tafel correspondante est la suivante :

$$\eta = a_c - b_c \log I \quad (30)$$

a_c et b_c sont les constantes cathodiques de Tafel avec $a_c = b_c \cdot \log I_{corr}$.

Il est facile de constater grâce aux équations de Tafel que, l'intersection des droites anodique et cathodique sur la courbe de polarisation en coordonnées logarithmique ($\log I = f(E)$) et extrapolées au potentiel de corrosion, donne l'intensité du courant de corrosion.

Dans ce travail, la détermination du courant de corrosion a été réalisée par ajustement des courbes de polarisation et par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion à l'aide du logiciel EC-Lab V10.40 (Figure 35).

Les valeurs de I_{corr} obtenues après ajustement en absence et en présence d'un inhibiteur de corrosion permettent de définir le pourcentage d'inhibition ($\eta_{I_{corr}}$):

$$\eta_{I_{corr}} = (I_{corr} - I_{corr}') \times 100 / I_{corr} \quad (31)$$

I_{corr} et I_{corr}' représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

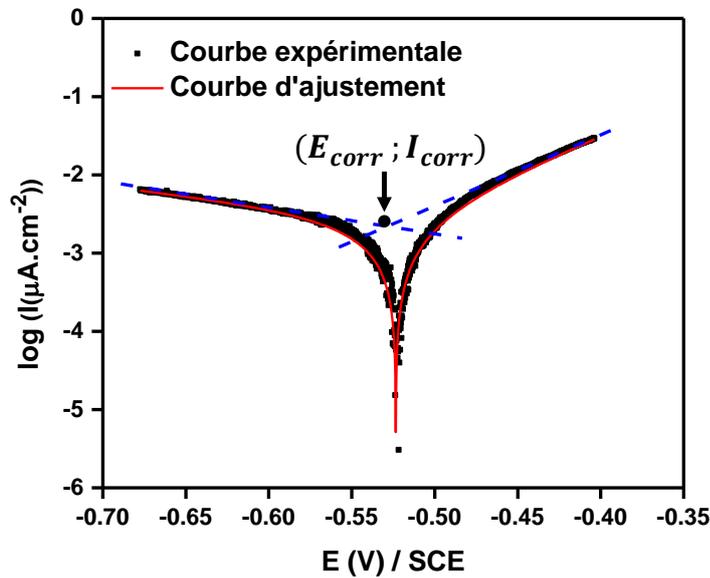


Figure 35. Ajustement d'une courbe de polarisation grâce au logiciel EC-lab V10.40

b) Mesure de la résistance de polarisation

La résistance de polarisation (R_p) se détermine au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de la courbe intensité – potentiel (Figure 36). Elle est l'inverse de la pente de cette courbe corrigée de la chute ohmique et est définie par la formule de Stern-Geary (Equation 32).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{I_{corr}} \times \frac{b_a \times b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (32)$$

b_a et b_c sont les constantes anodique et cathodique de Tafel respectivement.

Dans le cadre de ce travail, la mesure de la R_p a été faite grâce au logiciel EC-lab V10.40 dans un domaine compris entre ± 30 mV du potentiel de corrosion [45]. Les valeurs de la R_p mesurées en absence et en présence d'un inhibiteur de corrosion permettent de définir un pourcentage d'inhibition en rapport avec la R_p (η_{Rp}):

$$\eta_{Rp} = (R_p' - R_p) \times 100 / R_p' \quad (33)$$

R_p et R_p' représentent respectivement les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur.

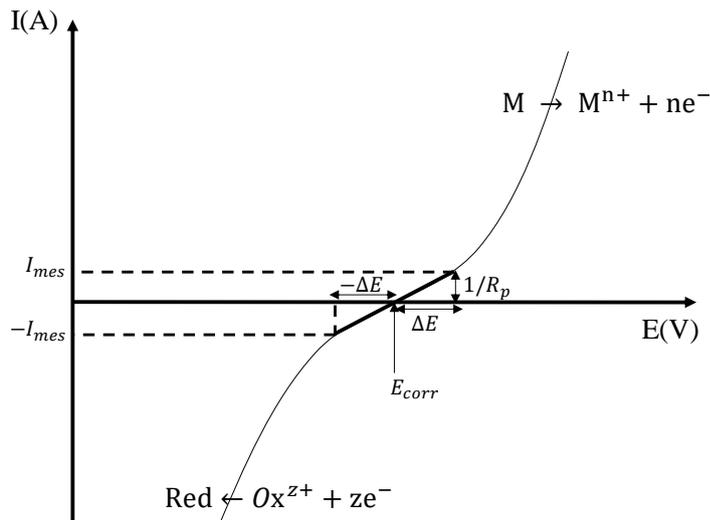


Figure 36. Détermination de la R_p à partir de la courbe de polarisation linéaire au voisinage de E_{corr}

5.2. Mesures gravimétriques : mise en œuvre expérimentale

Les analyses gravimétriques ont été réalisées avec des échantillons cubiques d'acier XC38 de dimension $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ (Figure 18b). Avant d'être immergés dans les solutions électrolytiques, ces échantillons ont été pesés et préparés en suivant le même protocole que celui décrit pour les mesures électrochimiques. A la fin de chaque expérience, les échantillons sont nettoyés à l'aide d'une brosse non abrasive (afin d'enlever tout dépôt de produits de corrosion sur la surface), rincés à l'eau déionisée et au méthanol, séchés à l'étuve pour éliminer toute trace de solvant avant d'être pesés de nouveau. La vitesse de corrosion et le pourcentage d'inhibition peuvent alors être déterminés grâce aux formules suivantes :

$$V_{corr} = 8760 \times \Delta m / (S \cdot \rho \cdot \Delta t) \quad (34)$$

$$\eta_{V_{corr}} = (V_{corr} - V_{corr}') \times 100 / V_{corr} \quad (35)$$

V_{corr} et V_{corr}' représentent respectivement les vitesses de corrosion (en cm/an) en absence et en présence d'inhibiteur, $\Delta m / \Delta t$ est la perte de masse par unité de temps en g/h, S est la surface du métal en contact avec le milieu corrosif (cm^2), ρ est la masse volumique du métal considéré (g/cm^3). Les temps d'immersion choisis pour ces analyses dans le cadre de ce travail sont de 4, 12, 24, 48 et 72 h.

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans ce travail et les discussions y afférentes. Il comporte deux parties principales. La première porte sur l'évaluation de l'activité inhibitrice de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M, et la deuxième sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des polyoxométallates lacunaires de type Keggin toujours en milieu NaCl 0,1M.

1. Evaluation de l'activité inhibitrice de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

1.1. Caractérisation de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.

1.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique d'analyse est très utilisée pour caractériser des extraits de plante. Elle permet de mettre en évidence des fonctions chimiques spécifiques à des familles de composés organiques naturelles. En effet, les bandes d'absorption comprises entre 1800 à 750 cm^{-1} reflètent la composition chimique (polyphénols, carbohydrates, lipides, ...) de l'extrait analysé [133]. Le spectre IRTF de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. (EHFP) est présenté par la Figure 37.

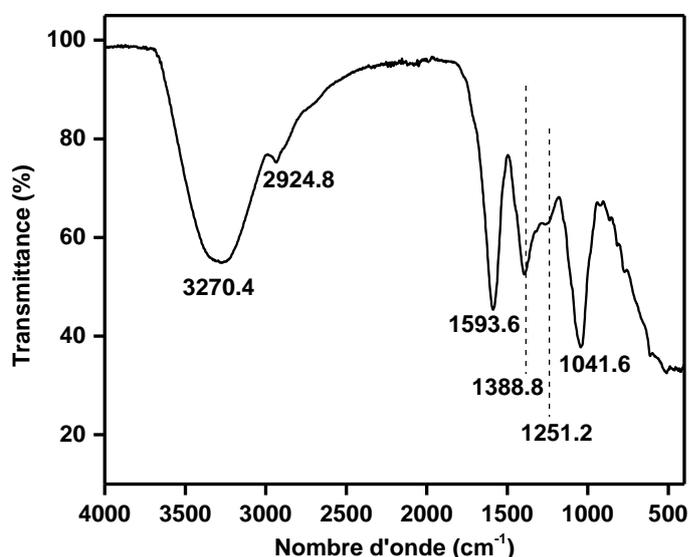


Figure 37. Spectre IRTF de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.

Sur ce spectre, une large bande de vibration de valence est observée à 3270 cm^{-1} et est caractéristique des groupements O–H des composés de l'extrait. La forte intensité de cette bande traduit le fait que le solvant d'extraction (Méthanol-Eau) est encore présent. Le faible signal observable à 2925 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence des liaisons C–H des groupes

méthyl ($-\text{CH}_3$) ou méthyl-esters [134]. La bande d'absorption à 1594 cm^{-1} , intense, est attribuée à la vibration de valence des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$. Celle-ci correspondrait d'après la littérature à une superposition de bandes car en raison de l'effet de conjugaison dans les composés polyphénoliques, la bande d'absorption des liaisons $\text{C}=\text{O}$ apparaîtrait dans une zone proche de 1600 cm^{-1} [135, 136]. Le pic à 1389 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence des liaisons $\text{C}-\text{H}$ des groupements $-\text{CH}_3$. La faible bande d'adsorption observée à 1251 cm^{-1} est due à une vibration d'élongation asymétrique des liaisons $\text{C}-\text{O}$ [134]. Le signal intense à 1042 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence des liaisons $-\text{CH}_2-\text{OH}$ des carbohydrates [133].

Cette analyse IRTF confirme la présence de groupements fonctionnels caractéristiques de composés polyphénoliques et de carbohydrates dans l'EHFP ce qui est en accord avec les données de la littérature concernant les extraits hydroalcooliques de *Ficus pumila* Linn.[35-37].

1.1.2. Tests phytochimiques et dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes totaux de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.

Les polyphénols sont des classes de composés facilement identifiables au moyen des tests phytochimiques bien connus. La présence de polyphénols dans un extrait de plante est mise en évidence par l'apparition d'une coloration bleue foncée suite au test au réactif de Folin-Ciocalteu et la présence de flavonoïdes est confirmée par une coloration jaune claire de la solution contenant l'extrait lors du test à l'aluminium chlorure en milieu basique [122, 123]. Pour ce qui concerne l'EHFP, les résultats obtenus de ces tests phytochimiques sont présentés par la Figure 38. Les différentes colorations obtenues confirment la présence de polyphénols et de flavonoïdes dans cet extrait.

Les teneurs en polyphénol et en flavonoïdes totaux ont été évaluées grâce aux droites d'étalonnages des Figures 23a et 23b. Ces teneurs sont respectivement de $166,381\text{mg EAG/g ES}$ (EAG : équivalent d'acide gallique, ES : extrait sec) pour les polyphénols totaux et de $133,450\text{mg EQ/g ES}$ (EQ : équivalent de quercétine, ES : extrait sec) pour les flavonoïdes totaux. Ces résultats, en accord avec la littérature, confirment une fois de plus la présence importante de composés polyphénoliques et plus particulièrement de flavonoïdes dans la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn [37, 120].

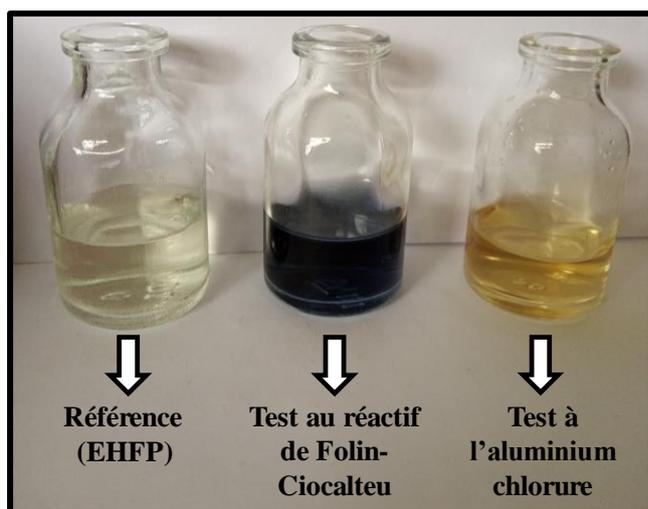


Figure 38. Mise en évidence de la présence de polyphénols et de flavonoïdes dans l'EHFP par des tests colorimétriques.

1.2. Activité inhibitrice de l'EHFP contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

L'activité inhibitrice de l'EHFP sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) a été évaluée grâce à des mesures de chronopotentiométrie, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation linéaire potentiodynamique. Ces trois méthodes sont des techniques électrochimiques usuelles d'analyse du processus de corrosion. La température du milieu agressif est maintenue constante (20°C) durant les mesures.

1.2.1. Etude chronopotentiométrique de l'acier XC38 en présence et en absence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M

L'évolution du potentiel à circuit ouvert (PCO) de l'acier XC38 en présence et en absence de l'extrait hydroalcoolique à différentes concentrations, est présentée par la Figure 39.

En absence et en présence d'inhibiteur, une variation importante du PCO vers des valeurs cathodiques est observée entre 0 et 2000 s. Cette évolution traduit une corrosion très active de l'acier pendant ces premiers instants d'immersion [126]. Entre 5000 et 7200 s d'immersion, à l'exception de la courbe enregistrée en présence de 600 ppm, de faibles variations du PCO sont observées. Ce comportement est la preuve que pour chacune de ces conditions expérimentales, 2h sont suffisantes pour que le système atteigne un état quasi-stationnaire [53]. Les valeurs des potentiels enregistrés à ce moment correspondent alors aux potentiels de corrosion (E_{corr}) de l'acier XC38. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau V.

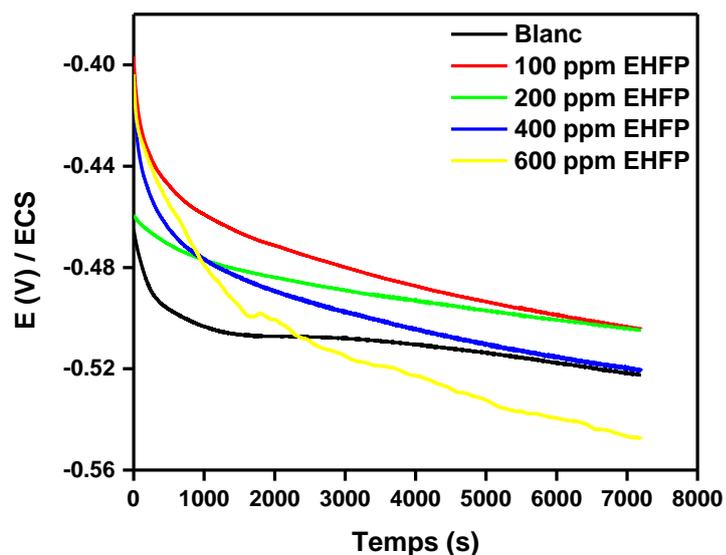


Figure 39. Courbes de chronopotentiométrie de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en présence et en absence d'EHFP

Tableau V. Potentiel de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de l'EHFP

Concentration de l'EHFP (ppm)	0	100	200	400	600
E_{corr} (V/ECS)	-0,522	-0,504	-0,504	-0,520	-0,547

Pour des concentrations en EHFP de 100, 200 et 400 ppm, les valeurs de E_{corr} sont plus anodiques que celle enregistrée en absence d'inhibiteur (Blanc). Cette observation traduit d'après la littérature, une corrosion de l'acier XC38 beaucoup moins accentuée dans ces conditions expérimentales par rapport au contrôle (Blanc) [137]. En effet, une évolution du PCO vers des valeurs anodiques est la preuve d'un anoblissement du métal et de la formation probable d'une couche protectrice à la surface du métal qui réduit la vitesse de corrosion [137, 138]. Cependant, pour une concentration en extrait de 600 ppm, la valeur de E_{corr} enregistrée est beaucoup plus cathodique en comparaison avec le contrôle. Ce résultat semble indiquer une accentuation du processus de corrosion dans ce cas ou un niveau de protection inférieur à celui observé avec les autres concentrations en extrait (100, 200 et 400 ppm). Mais d'autres analyses électrochimiques restent à faire afin de confirmer ces hypothèses.

1.2.2. Polarisation linéaire potentiodynamique de l'acier XC38 en présence et en absence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M

Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP sont présentées par la Figure 40. Les paramètres cinétiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), courant de corrosion (I_{corr}), résistance de polarisation (R_p), pentes anodique (β_a) et cathodique ($-\beta_c$) de Tafel, pourcentage d'inhibition (η_{Icorr} et η_{Rp})) obtenus de ces courbes de polarisation sont présentés dans le Tableau VI.

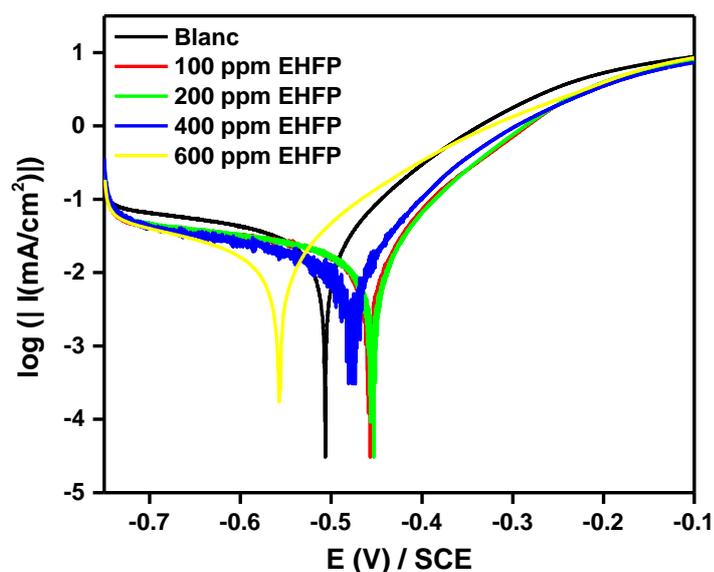


Figure 40. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M

Tableau VI. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP en milieu NaCl 0,1M

Concentration de l'extrait (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	η_{Icorr} (%)	η_{Rp} (%)
0	-508	24,3	99,7	404,7	1117	-	-
100	-460	16,1	92,4	498,8	1763	33,9	36,6
200	-456	14,6	85,4	425,4	1903	39,9	41,3
400	-478	14,0	91,4	456,4	2033	42,4	45,1
600	-559	14,5	109,1	323,9	1925	40,3	41,9

Les branches anodiques et cathodiques enregistrées en présence d'extrait sont toutes légèrement en dessous de celles enregistrées en absence d'inhibiteur. Cette observation traduit

le fait que la présence de l'EHFP (100, 200, 400 et 600 ppm) entraîne une faible diminution des courants cathodique et anodique par rapport au contrôle. Des pourcentages d'inhibition de 33,9%, 39,9%, 42,4% et 40,3% par rapport à I_{corr} , et de 36,6%, 41,3%, 45,1% et 41,9% par rapport à R_p sont enregistrés en présence de 100, 200, 400 et 600 ppm d'extrait respectivement (Tableau VI). Ces bas pourcentages (inférieures à 50%) illustrent le faible caractère inhibiteur de l'EHFP. En effet, la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. contient des composés (polyphénols, flavonoïdes, tannins, carbohydrates, glucosides, ... [35-37]) qui au regard de leurs structures seraient susceptibles d'interagir par adsorption avec la surface de l'acier et ainsi former un film protecteur qui empêcherait à l'agent oxydant d'accéder directement à la surface métallique [27]. Une conséquence de cette interaction serait alors une réduction importante de la vitesse de corrosion du métal. La faible inhibition observée en présence de l'EHFP traduit donc vraisemblablement une faible adsorption des composés de l'extrait à la surface de l'acier, ce qu'il convient d'élucider.

Il est connu que les composés polyphénoliques tels que les tannins et les flavonoïdes ont la capacité de former des complexes peu solubles et stables avec les produits d'oxydation du Fer (ions Fe(II) et Fe(III)) [66, 103, 139]. Pour des polyphénols de la classe des flavones et des flavonols par exemple, les constantes de formation de ces complexes de coordination en milieu proche de la neutralité sont comprises entre 10^6 et 10^{11} , ce qui met en évidence leur bonne stabilité [140]. Sachant que les polyphénols sont majoritairement présents dans l'EHFP, cette forte réactivité vis-à-vis des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} réduirait de manière importante la quantité de composés de l'extrait susceptible de diffuser à l'interface et de s'adsorber à la surface du métal pour former le film protecteur. Ce mécanisme justifie très probablement le comportement inhibiteur observé en présence de l'EHFP. et les faibles pourcentages d'inhibition enregistrés [24, 25, 27].

Une autre analyse du Tableau VI permet de remarquer des déplacements anodique et cathodique du potentiel de corrosion (E_{corr}) en présence d'extrait en comparaison avec la valeur de E_{corr} enregistrée en absence d'inhibiteur (-508 mV/ECS). Ce décalage de potentiel (inférieur à 85mV) associé à la faible diminution des courants cathodique et anodique indiquent d'après la littérature que l'EHFP agit comme un mauvais inhibiteur mixte de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M [1, 66, 141].

Les pentes anodiques de Tafel (β_a) sont très peu affectées par la présence de l'inhibiteur. Par contre, des variations considérables des pentes cathodiques de Tafel ($-\beta_c$) sont enregistrées en

présence d'extrait par rapport au contrôle (Tableau VI). Ces évolutions de β_a et de $-\beta_c$ seraient illustratives de ce que la présence de l'extrait n'a pas d'influence sur le mécanisme d'oxydation de l'acier mais entraîne une modification du mécanisme de réduction de l'agent oxydant [142]. Cependant, cette modification n'a pas une véritable incidence sur la vitesse de la réaction cathodique au regard de la faible chute du courant cathodique enregistrée en présence d'EHFP (Figure 40).

1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en présence et en absence d'EHFP en milieu NaCl 0,1M

Les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier XC38 en absence et en présence de l'EHFP sont présentés par les Figures 41a et 41b respectivement. Ces analyses de SIE ont été réalisées au potentiel de corrosion.

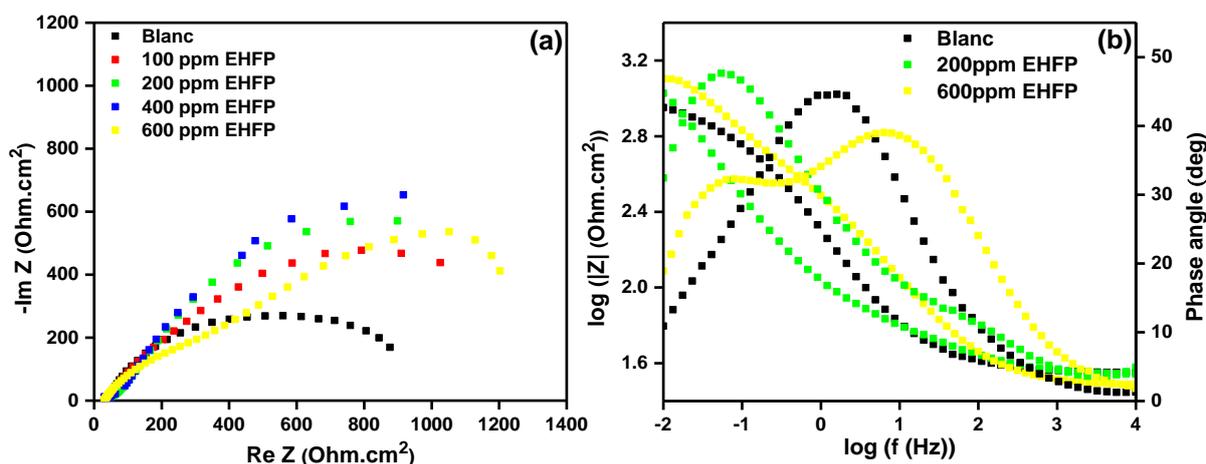


Figure 41. Courbes de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier XC38 en présence et en absence d'EHFP

Le diagramme de Nyquist (Figure 41a) présente des demi boucles capacitives aplaties en présence et en absence d'inhibiteur. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction électrochimique se déroule sur une électrode solide, hétérogène et irrégulière en sa surface, et est contrôlée par un processus de transfert de charge [130]. Une faible augmentation des diamètres des boucles capacitives est observée en présence d'extrait, ce qui traduit le fait que le film formé à la surface du métal par les composés de l'extrait n'est pas suffisamment protecteur en accord avec les résultats obtenus grâce aux courbes de polarisation. Il convient également de mentionner que, le diagramme de phase de Bode en l'absence de l'EHFP (Figure 41b) présente une seule constante de temps avec un angle de phase caractéristique inférieur à

50° (44,6°). Cette autre observation confirme la formation dans ce cas d'une couche poreuse et non uniformément répartie à la surface de l'acier par les produits de corrosion [143].

En présence d'extrait, deux constantes de temps sont visibles sur les digrammes de Bode (Figure 41b), une à haute fréquence (110 Hz) pas très bien définie et caractéristique du processus de relaxation du film formé à la surface du métal et l'autre à basse fréquence (54.3 mHz) liée à la double couche [24, 142]. Le fait que ces deux constantes de temps aient des angles de phase caractéristiques inférieurs à 50° et qu'ils soient éloignés en terme de fréquence, serait la preuve que le film formé n'adhère pas parfaitement à la surface de l'acier [143].

Deux circuits électriques équivalents (CEEs) ont été utilisés pour obtenir les paramètres électrochimiques de ces analyses de SIE et ils présentent d'ailleurs une très bonne adéquation avec les courbes expérimentales (Figure 42a). Le premier CEE (Figure 42b) prend en compte une seule constante de temps et le deuxième (Figure 42c) présente deux constantes de temps en accord avec les diagrammes de Bode. Les paramètres obtenus après modélisation sont regroupés dans le Tableau VII.

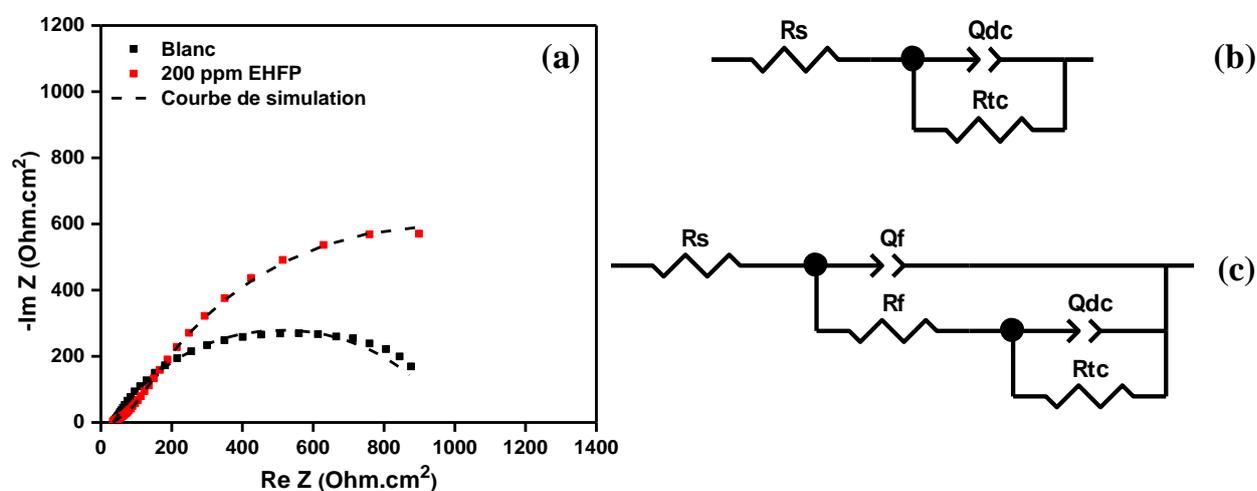


Figure 42. Modélisation des courbes de Nyquist en absence et en présence d'EHFP (a) ; Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation de l'interface métal-électrolyte en absence (b) et en présence (c) d'EHFP

Tableau VII. Paramètres électrochimiques de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence d'EHFP

Concentration de l'extrait (ppm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_{tc} (Ohm.cm ²)	n_{dc}	$Q_{dc} \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{ndc}$)	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_f (Ohm.cm ²)	$\eta_{R_{tc}}$ (%)
0	35,6	951,9	0,676	1,476	332,3	-	-
100	34,9	1616	0,666	2,201	601,2	5,7	41,1
200	34,3	1657	0,782	5,742	3629,7	92,0	42,6
400	34,9	1815	0,747	5,549	3161,9	12,1	47,6
600	30,0	1715	0,661	2,720	745,7	287	44,5

Une légère augmentation de la R_{tc} est enregistrée en présence d'extrait et les pourcentages d'inhibition correspondants sont de 41,1%, 42,6%, 47,6% et 44,5% pour des concentrations en extrait de 100, 200, 400 et 600 ppm respectivement (Tableau VII). Ces bas pourcentages d'inhibition confirment encore le caractère de mauvais inhibiteur de corrosion de l'EHFP, en raison fort probablement de la faible adsorption des composés de cet extrait à la surface du métal. En effet, une adsorption quantitative des composés de l'extrait à la surface du métal entraînerait la formation d'une couche très protectrice qui serait caractérisée par une augmentation considérable de la R_{tc} par rapport au contrôle (0 ppm d'EHFP) [144].

Une augmentation de la C_{dc} est également enregistrée en présence d'inhibiteur (Tableau VII). Ce paramètre est caractéristique du niveau d'électricité locale à l'interface métal/électrolyte [91]. Son augmentation est la preuve d'une intensification de l'activité électrochimique à l'interface. Dans le cas présent, les seules réactions électrochimiques suivies sont l'oxydation de l'acier et la réduction de l'oxygène dissout à la surface métallique. L'augmentation de la C_{dc} en présence d'extrait signifierait donc que le mécanisme de corrosion est accentué en présence d'extrait, ce qui met en évidence le caractère stimulant vis-à-vis de la corrosion des constituants de l'extrait de plante (tannins, flavonoïdes, carbohydrates, ...). Cependant malgré cette activité stimulante, l'inhibition observée, bien qu'elle soit faible serait due à des dépôts de composés peu solubles à la surface du métal et issus des réactions de complexation entre des composés de l'extrait et les produits d'oxydation de l'acier ((Fer(II) et Fer(III)). Ces réactions conduisent à la formation de composés peu solubles qui, présents à proximité de la surface métallique, se déposent sur celle-ci formant alors une couche très peu protectrice [27]. Ce comportement pourrait d'ailleurs justifier l'augmentation du paramètre d'homogénéité de la double couche (n_{dc}) observée en présence de 100, 200, et 400 ppm d'inhibiteur par rapport

au contrôle (Tableau VII). Cette évolution de n_{dc} traduirait vraisemblablement un gain en homogénéité à la surface métallique, preuve de la formation d'une couche répartie de manière assez uniforme à la surface de l'acier [53]. La valeur de la résistance du film la plus importante est d'ailleurs observée pour la concentration en extrait conduisant à la valeur de n_{dc} la plus proche de la valeur idéale '1' (0,782 pour 200 ppm d'extrait).

Au regard des différents résultats obtenus grâce aux analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation linéaire, il est possible de dire que l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. est un mauvais inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Le comportement inhibiteur observé en présence de cet extrait de plante est principalement attribuable aux composés polyphénoliques qu'il contient et dont la forte réactivité vis-à-vis des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à un effet antagoniste sur l'activité inhibitrice attendue. Cette conclusion est en accord avec l'une des remarques faites en introduction de ce travail et selon laquelle l'utilisation de composés oxygénés comme inhibiteurs ne suffit pas à garantir une bonne inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre chloruré. Dès lors, il devient important d'optimiser le pouvoir inhibiteur de l'EHFP vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl.

1.3. Optimisation de l'effet inhibiteur de l'EHFP vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

Dans la littérature, il est prouvé qu'en associant des extraits de plantes riches en composés polyphénoliques à des cations métalliques tels que l'ion magnésium(II), l'ion zinc(II), l'ion europium(II) ou l'ion cérium(III), il est possible de réduire la réactivité de ces composés organiques vis-à-vis des produits d'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}) lors du processus d'inhibition [140]. En effet, cette association conduit à la formation de complexes solubles entre les polyphénols de l'extrait et ces cations métalliques (Mg^{2+} , Zn^{2+} , ...). Même si ces complexes sont moins stables que ceux avec les ions Fe(II) et Fe(III), leur formation avant initiation du processus de corrosion a pour conséquence d'augmenter la barrière énergétique nécessaire à la formation ultérieure des complexes de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Cette augmentation ralentit alors la cinétique de formation de ces derniers comparée à ce qui est observé lorsque l'extrait réagit librement avec ces cations-là. Ce mécanisme favorise ainsi une diffusion quantitative à l'interface métal-électrolyte des composés de l'extrait fixés aux cations. Si en plus, ces ions métalliques possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion, les processus mis en jeu à l'interface acier-électrolyte améliorent de manière significative les performances

inhibitrices de ces extraits de plante [66, 106, 145-154]. Cependant des interrogations demeurent encore, concernant les mécanismes synergiques réellement mis en jeu dans ces cas et justifiant l'inhibition spectaculaire couramment observée. Pour ce qui concerne par exemple, les formulations constituées d'extraits végétaux et d'ions Zn^{2+} pour l'inhibition de la corrosion de l'acier, presque aucun travail à notre connaissance ne s'est intéressé à l'influence de la concentration des ions zinc ou de l'extrait végétal sur les performances inhibitrices des formulations [66, 106, 146, 149-152, 154, 155]. Il est pourtant connu que le comportement (en termes d'adsorption, de diffusion et de réactivité) à l'interface métal/électrolyte des espèces organométalliques susceptibles de se former en présence des mélanges d'extraits de plantes et d'ions Zn^{2+} dépend fortement de la concentration des cations métalliques et des ligands présents [139, 156]. Une évaluation systématique de l'effet de la concentration des ions Zn^{2+} et de l'extraits de plante pourrait fournir de nouveaux arguments concernant l'aspect mécanistique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu NaCl par des formulations extrait de plantes + Zn^{2+} . C'est d'ailleurs cette hypothèse qui oriente la suite de ce travail. Il y sera question d'associer l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. à un sel de zinc ($ZnSO_4$) avec pour objectifs : (i) d'optimiser l'activité inhibitrice précédemment observée avec l'extrait tout seul et (ii) d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes d'inhibition intervenant lorsque des formulations extraits de plante + Zn^{2+} sont utilisés pour inhiber la corrosion des aciers doux en milieu proche de la neutralité.

1.3.1. Effet du Zn^{2+} sur l'activité inhibitrice de l'EHPF vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M)

Avant toute évaluation de l'effet des ions Zn^{2+} sur l'activité inhibitrice de l'EHPF, le comportement électrochimique de l'acier en présence du $ZnSO_4$ sera d'abord étudié. Celui-ci permettra d'analyser le pouvoir inhibiteur de ce sel de zinc lorsqu'il est utilisé tout seul afin de pouvoir plus tard, déterminer sa contribution dans l'activité inhibitrice de la formulation EHPF + Zn^{2+} .

1.3.1.1. Comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de $ZnSO_4$ en milieu NaCl 0,1M

Les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en absence et en présence de $ZnSO_4$ en milieu NaCl 0,1M sont présentées par les Figures 43a et 43b.

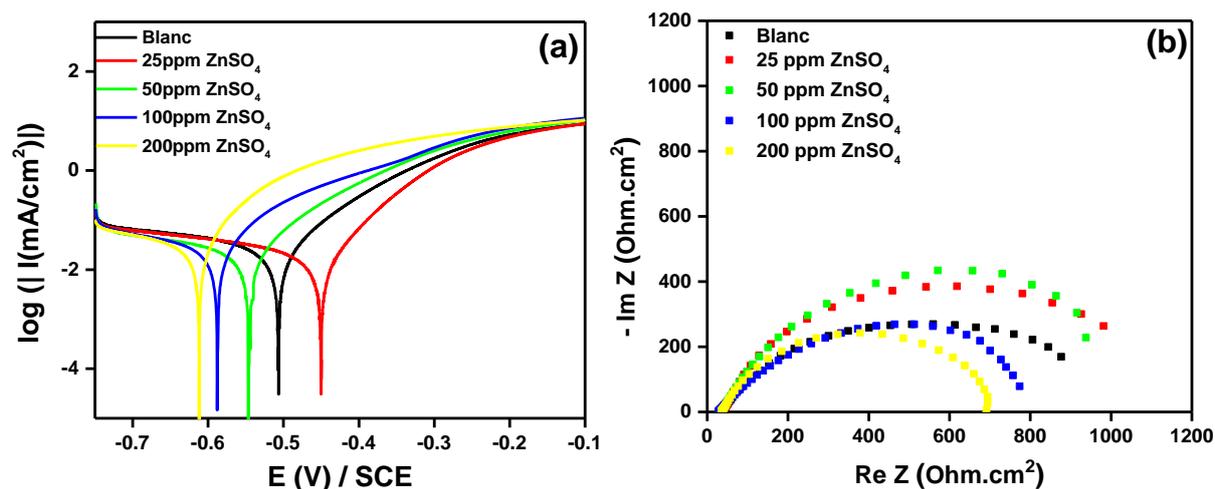


Figure 43. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de ZnSO_4 en milieu NaCl 0,1M

En présence de ZnSO_4 , les baisses de courants anodique et cathodique ne sont pas perceptibles sur les courbes de polarisation pour toutes les concentrations testées, à l'exception de 25 ppm où une légère diminution du courant anodique est observée. Ces résultats sont en accord avec l'évolution des diamètres des demi boucles capacitives sur le diagramme de Nyquist en présence de ZnSO_4 . De très faibles augmentations de diamètres sont enregistrées pour des concentrations de 25 et 50 ppm de ZnSO_4 par rapport au contrôle. Ces différentes observations mettent en évidence le très faible caractère inhibiteur du ZnSO_4 lorsqu'il est utilisé tout seul pour l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 aux concentrations testées et dans ces conditions expérimentales.

Les paramètres électrochimiques obtenus de ces courbes de polarisation et de Nyquist sont présentés dans les Tableaux VIII et IX. Les CEEs ayant servi à la modélisation de l'interface métal/électrolyte pour l'obtention des paramètres électrochimiques liés aux analyses SIE sont ceux des Figures 42b et 42c en absence et en présence de ZnSO_4 respectivement.

A l'exception de la courbe de polarisation enregistrée en présence de 25 ppm de ZnSO_4 , un déplacement cathodique du potentiel de corrosion est observé pour toutes les autres concentrations de ZnSO_4 testées (Figure 43). Ce comportement traduit un effet beaucoup plus marqué du Zn^{2+} sur le mécanisme cathodique du processus de corrosion de l'acier XC38. Les ions Zn^{2+} sont d'ailleurs connus comme des inhibiteurs cathodiques [65]. En effet, lorsque le pH local est favorable (compris entre 6,9 et 13,2), ils réagissent avec les ions OH^- produits lors de la réduction de l'oxygène à la surface de l'acier (Equation 4) et forment un dépôt de

Zn(OH)₂ qui bloquent les sites cathodiques à la surface métallique [66]. Cependant les pourcentage d'inhibition obtenues en présence de ZnSO₄ permettent de dire que ce composé est un inhibiteur de corrosion très peu performant lorsqu'il est utilisé tout seul dans nos conditions expérimentales. D'ailleurs, une augmentation de la vitesse de corrosion est enregistrée pour des concentrations de 100 et 200 ppm en ZnSO₄. Une observation similaire a également été rapporté par Madj *et al.* en 2019 [149].

Tableau VIII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de ZnSO₄ en milieu NaCl 0,1M

Concentration de l'extrait (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	R _p (Ohm.cm ²)	ηI _{corr} (%)	ηR _p (%)
0	-508	24,3	99,7	404,7	1117	-	-
25	-452	19,5	81,4	463,3	1421	19,8	21,4
50	-547	23,5	105,1	479,3	1191	3,3	6,2
100	-590	25,8	96,0	350,0	876	-6,2	-27,5
200	-615	30,9	95,5	311,6	659	-27,2	-69,5

Tableau IX. Paramètres électrochimiques obtenus des diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en absence et en présence de ZnSO₄ en milieu NaCl 0,1M

Concentration de ZnSO ₄ (ppm)	R _s (Ohm.cm ²)	R _{tc} (Ohm.cm ²)	n _{dl}	Q _{dl} ×10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{ndc})	C _{dl} (μF.cm ⁻²)	R _f (Ohm.cm ²)	η (%)
0	35,6	951,9	0,676	1,476	332,3	-	-
25	33,8	1172	0,757	2,345	1034	11,8	18,8
50	28,5	1111	0,816	2,977	1706	3,0	14,3
100	25,6	899,2	0,643	1,591	265,6	2,9	-6,0
200	34,1	680	0,442	8,743	1783,7	-	-40,0

1.3.1.2. Evaluation électrochimique de l'activité inhibitrice de la formulation EHFP + Zn²⁺ contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M)

L'évaluation électrochimique de l'activité inhibitrice de la formulation EHFP + Zn²⁺ a été réalisée grâce à des analyses de polarisation linéaire potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'effet de différentes concentrations de Zn²⁺ (25, 50, 100 et 200 ppm) sur le comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de l'EHFP (100, 200

et 400 ppm) a été évalué. Mais avant ces mesures électrochimiques, le mélange EHFP + Zn^{2+} en solution NaCl a d'abord été caractérisé par spectroscopie UV-Vis dans le but de mettre en évidence les possibles interactions par transfert d'électrons entre des composés de l'extrait et les ions Zn^{2+} .

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Vis du mélange EHFP + Zn^{2+}

Les spectres d'adsorption UV-Vis du EHFP et du mélange EHFP + Zn^{2+} sont présentés par la Figure 44.

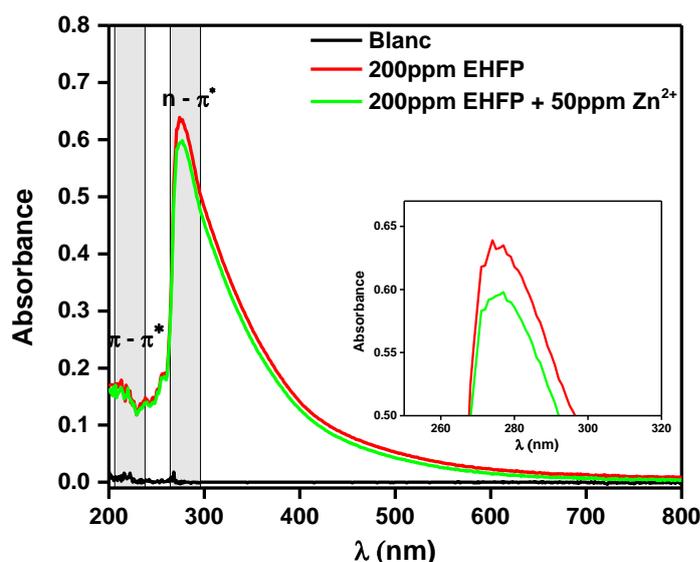


Figure 44. Spectre UV-Vis d'une solution de NaCl 0,1M en présence de l'EHFP (200ppm) et de la formulation 200ppm EHFP + 50ppm Zn^{2+}

Ces spectres présentent des bandes d'adsorption caractéristiques des transitions électroniques $\pi - \pi^*$ (210 et 230 nm) et $n - \pi^*$ (à 273 nm) des liaisons C=C et de groupements carbonyle (C=O) des composés polyphénoliques de l'extrait [106, 139, 157]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par analyse IRTF de l'EHFP. Cependant, la bande d'absorption à 273 nm sur le spectre UV-Vis du mélange EHFP + Zn^{2+} est moins intense que celle enregistrée en présence d'EHFP. Ce déplacement hypochromique révèle des interactions entre des composés de l'extrait et les ions zinc. Ces interactions correspondent à des transferts d'électrons entre des hétéroatomes tels que l'oxygène des groupes C=O et les orbitales s vacantes des ions zinc(II) en accord avec la littérature [158]. En effet, l'EHFP contient des composés phénoliques tels que les flavonoïdes et les acides phénoliques capables de chélater les ions Zn^{2+} [159, 160]. Cette réactivité justifierait donc la diminution du pic d'absorption relatif à la transition $n - \pi^*$ en présence de la formulation EHFP + Zn^{2+} .

b) Polarisation linéaire de l'acier X38 en milieu NaCl (0,1M) en présence de la formulation EHFP + Zn²⁺

Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en présence et en absence du mélange EHFP + Zn²⁺ sont présentées par la Figure 45.

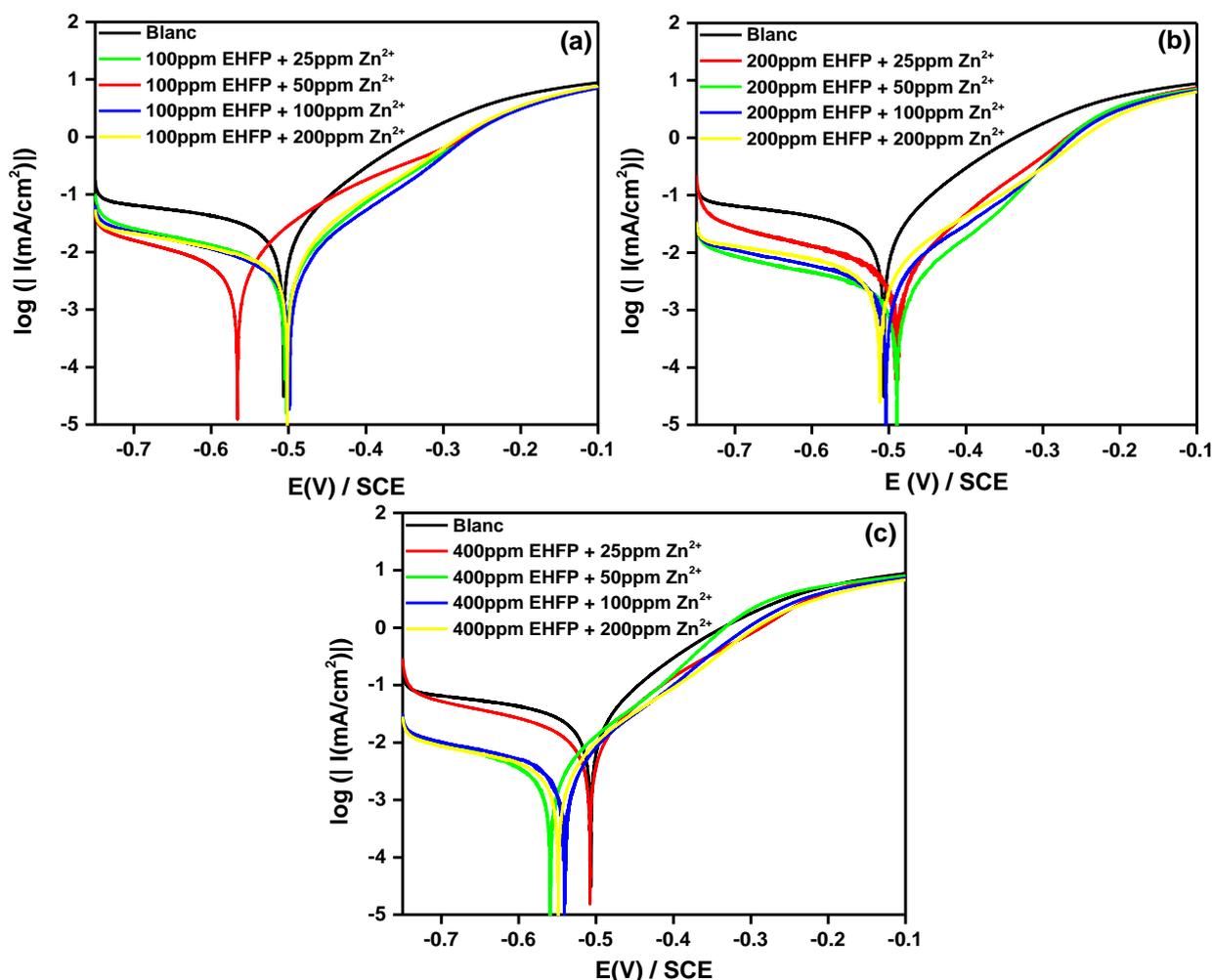


Figure 45. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M et en présence de différentes formulations du mélange EHFP + Zn²⁺ : (a) 100 ppm EHFP + x ppm Zn²⁺ ; (b) 200 ppm EHFP + x ppm Zn²⁺ ; (c) 400 ppm EHFP + x ppm Zn²⁺ avec x = 25 ; 50 ; 100 et 200 ppm

En comparaison avec les courbes de polarisation obtenues en présence d'extrait seul (Figure 40), il est facile de remarquer que pour toutes les concentrations d'extrait testées (100, 200 et 400 ppm), la présence des ions Zn²⁺ améliore de manière significative les performances inhibitrices de corrosion de l'EHFP. En effet, des diminutions importantes des courants cathodique et anodique sont observées en présence du mélange extrait + Zn²⁺ mettant en évidence le caractère d'inhibiteur mixte de ces formulations [161]. Le mélange EHFP + Zn²⁺

agit donc sur les cinétiques des réactions anodique (oxydation de l'acier) et cathodique (réduction de l'oxygène dissout) se déroulant à la surface du métal.

Pour toutes les formulations testées, les baisses de courant enregistrées dépendent des concentrations de l'extrait et des ions Zn^{2+} dans le mélange. D'ailleurs, les baisses de courant les plus importantes sont obtenues pour des concentrations en extrait de 200 ppm et en Zn^{2+} de 50 et 100 ppm (Figure 45b). Un point d'inflexion, caractérisé par une augmentation rapide du courant avec le potentiel, est visible entre -0,35 et -0,25 V/ECS sur les branches anodiques enregistrées en présence des formulations EHFP + Zn^{2+} . Dans la littérature, ce phénomène est généralement attribué à une destruction du film protecteur présent à la surface de l'acier par un processus de relaxation des composés adsorbés [142]. Ce phénomène de désorption qui n'est pas observé lorsque l'extrait est utilisé tout seul (Figure 40) est la preuve que la présence d'ions Zn^{2+} favorisent l'adsorption des composés de l'EHFP à la surface métallique [105].

Les paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), courant de corrosion (I_{corr}), pentes anodique (β_a) et cathodique ($-\beta_c$) de Tafel) obtenus de ces courbes de polarisation, les pourcentages d'inhibition (η_{Icorr} et η_{Rp}) et le paramètre synergique (S) sont présentés dans le Tableau X. Pour des besoins de comparaison, ceux obtenus en présence de l'extrait seul seront également présentés.

En présence du mélange extrait + Zn^{2+} , les formulations 200ppm EHFP + 50ppm Zn^{2+} et 200ppm EHFP + 100ppm Zn^{2+} entraînent les plus importantes baisses de la vitesse de corrosion (91,3 % et 88,9 % respectivement par rapport à I_{corr}). Pour des formulations ayant des concentrations en extrait inférieures ou supérieures à 200 ppm, des pourcentages d'inhibition inférieurs à ceux-là sont enregistrés. D'ailleurs, des paramètres synergiques (S) assez variés sont enregistrés en présence des différentes formulations. Ce paramètre qui traduit le degré de synergie dans l'action des deux inhibiteurs utilisés ensemble, s'obtient grâce à la formule suivante [72] :

$$S = \frac{1 - (\eta_{Zn^{2+}} + \eta_{EHFP})}{1 - \eta_{EHFP+Zn^{2+}}} \quad (36)$$

$\eta_{Zn^{2+}}$ et η_{EHFP} sont les pourcentages d'inhibition obtenus respectivement en présence de Zn^{2+} et d'EHFP ; $\eta_{EHFP+Zn^{2+}}$ est le pourcentage d'inhibition obtenu en présence de la formulation EHFP + Zn^{2+} . Pour des valeurs de S supérieures à 1, les deux inhibiteurs agissent de manière

concertée (synergie d'action) alors que pour des valeurs de S inférieures à 1, les actions des deux inhibiteurs de corrosion sont antagonistes [91].

Tableau X. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence en présence du mélange EHFP + Zn²⁺ en milieu NaCl 0,1M

Concentration de l'EHFP (ppm)	Concentration du Zn ²⁺ (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	R _p (Ohm.cm ²)	ηI _{corr} (%)	ηR _p (%)	S
0	0	-508	24,3	99,7	404,7	1117	-	-	
	0	-460	16,1	92,4	498,8	1763	33,9	36,6	-
100	25	-505	6,3	99,1	310,3	4445	74,0	74,5	2,09
	50	-568	6,3	127,3	270,3	4358	74,0	74,4	2,42
	100	-500	5,9	105,0	345,0	4940	75,7	77,4	2,94
	200	-503	7,0	90,9	409,5	3520	71,2	68,3	3,24
	0	-456	14,6	85,4	425,4	1903	39,9	41,3	-
200	25	-490	5,7	97,6	309,9	5347	76,5	79,1	1,71
	50	-491	2,1	96,5	344,8	11906	91,3	90,6	6,53
	100	-505	2,7	94,5	307,3	8062	88,9	86,1	5,97
	200	-513	5,0	120,1	455,0	6169	79,4	81,9	4,24
	0	-478	14,0	91,4	456,4	2033	42,4	45,1	-
400	25	-509	13,3	111,0	316,4	2174	45,3	48,6	0,69
	50	-560	3,1	95,1	285,5	7746	87,4	85,6	4,31
	100	-542	3,4	94,7	327,7	7546	86,0	85,2	4,55
	200	-550	3,3	101,7	358,4	7743	86,4	85,6	6,23

Les valeurs de S les plus importantes (6,53 ; 5,97 et 6,23) sont obtenues en présence des formulations 200 ppm EHFP + 50 ppm Zn²⁺, 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ et 400 ppm EHFP + 200 ppm Zn²⁺. Ce résultat implique que dans ces conditions : (i) les deux inhibiteurs agissent de manière concertée et, (ii) des concentrations appropriées en extrait et en Zn²⁺ sont nécessaires pour un effet synergique optimal entre les ions Zn²⁺ et l'EHFP. En effet, certains composés contenus dans l'EHFP (polyphénols et carbohydrates) ont la capacité de chélater les ions Zn²⁺ [104]. En réalisant donc un mélange EHFP + Zn²⁺, il y'a complexation des ions Zn²⁺ par des composés de l'extrait comme illustrée par la Figure 42. Cependant, au regard de l'évolution des pourcentages d'inhibition des différentes formulations, il est possible de dire que lorsque la concentration en extrait nécessaire pour complexer la quantité de Zn²⁺ présente en solution n'est pas atteinte ou alors est largement dépassée, le mécanisme synergique n'est pas optimal. Ce comportement signifierait alors que, les complexes formés entre les composés

de l'extrait et les ions Zn^{2+} seraient responsables de l'effet synergique observé en présence du mélange extrait + Zn^{2+} .

Une autre analyse du Tableau X permet de constater que les pentes anodiques de Tafel (β_a) ne varient que très peu en présence du mélange extrait + Zn^{2+} en comparaison à la valeur obtenue en absence d'inhibiteur (99,7 mV/décade). Par contre, une diminution considérable des pentes cathodiques de Tafel ($-\beta_c$) est observée en présence des différentes formulations en comparaison avec le contrôle. Cette double observation traduirait le fait que la synergie d'action entre les composés de l'EHFP et les ions Zn^{2+} a un effet très marqué sur la réaction cathodique du processus de corrosion [58]. Cette variation de $-\beta_c$ associée à la baisse du courant cathodique observée sur les Figures 45a, 45b et 45c en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} pourrait être attribuée à l'action des ions Zn^{2+} , connus pour leur comportement d'inhibiteur cathodique. En effet, le dépôt d'oxy-hydroxyde de zinc formé à la surface du métal suite à la réaction entre les ions Zn^{2+} et OH^- limiterait un accès direct de l'agent oxydant à la surface du métal influençant alors la cinétique de la réaction cathodique. Ce mécanisme pourrait ainsi justifier l'importante modification de $-\beta_c$ observée dans le Tableau X. Cependant, des baisses du courant cathodique encore plus importantes devraient être observées lorsque la concentration en Zn^{2+} augmente dans le mélange EHFP + Zn^{2+} , ce qui n'est pas le cas au regard de l'évolution des branches cathodiques à la Figure 45. Cette observation serait vraisemblablement la preuve que les ions Zn^{2+} responsables de la baisse du courant cathodique sont ceux qui participent aux réactions de complexation avec des composés de l'extrait. Il convient dès lors de penser que ces ions Zn^{2+} chélatés seraient libérés à proximité de la surface de l'acier probablement par un mécanisme de substitution du centre métallique du complexe avant de participer ensuite à la formation du précipité de $Zn(OH)_2$.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de la formulation EHFP + Zn^{2+}

Les courbes de Nyquist et de Bode de l'acier XC38 en présence du mélange extrait + Zn^{2+} sont présentées par la Figure 46.

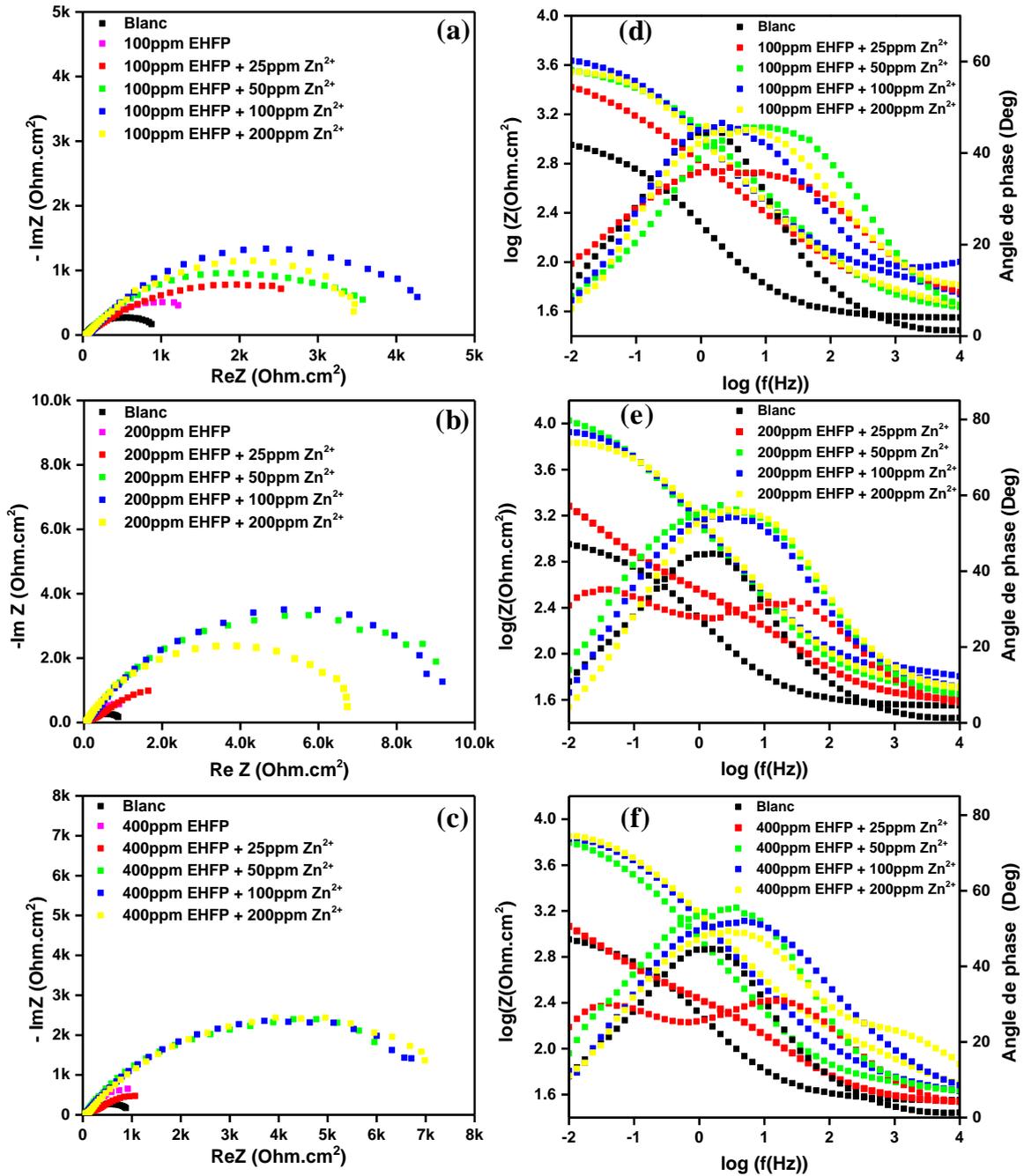


Figure 46. Courbes de Nyquist (a, b et c) et de Bode (d, e et f) de l'acier XC38 en absence et en présence de différentes formulations extrait + Zn^{2+} en milieu NaCl (0,1M)

Les diagrammes de Nyquist enregistrés en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} présentent des demi boucles capacitives donc les diamètres augmentent considérablement par rapport au contrôle (Blanc). Cette évolution du diamètre de la boucle capacitive en présence de la formulation traduit un accroissement de la résistance à la corrosion à l'interface métal/électrolyte [58]. Les diamètres les plus grands sont observés pour des concentrations en extrait de 200 ppm et en $ZnSO_4$ de 50 et 100 ppm, confirmant une plus grande réduction de la

vitesse de corrosion dans ces cas-là (Figure 46b). Cette observation est en accord avec les résultats obtenus grâce aux courbes de polarisation. L'amélioration de la résistance à la corrosion en présence des formulations EHFP + Zn²⁺ peut également être observée sur les diagrammes d'impédance de Bode (Figures 46d, 46e, 46f) où les valeurs du module de l'impédance Z du système à la limite basse fréquence sont supérieures à celle du contrôle.

En absence d'inhibiteur (Blanc), le diagramme de phase de Bode (Figures 46d, 46e et 46f) montre un seul pic représentant une seule constante de temps et attribuable au processus de relaxation de la double couche électrique [24, 142]. En présence du mélange extrait + Zn²⁺ (à l'exception des formulations 200 ppm EHFP + 25 ppm Zn²⁺ et 400 ppm EHFP + 25 ppm Zn²⁺), un seul pic est également visible mais celui-ci est beaucoup plus large et correspond probablement à une combinaison de deux constantes de temps, l'une attribuable à la double couche et l'autre attribuable au film protecteur formé à la surface de l'acier. Le fait que ces deux constantes soient quasiment confondues l'une et l'autre en terme de fréquence signifie vraisemblablement que le film protecteur formé en présence du mélange extrait + Zn²⁺ adhère parfaitement à la surface de l'acier ce qui n'était pas le cas lorsque l'extrait était utilisé comme seul inhibiteur (Figure 41b).

En présence des formulations 200 ppm EHFP + 25 ppm Zn²⁺ et 400 ppm EHFP + 25 ppm Zn²⁺, deux constantes de temps distinctes sont clairement visibles sur les diagrammes de phase de Bode correspondants. Cette observation est assez compréhensible au regard de la faible quantité de ZnSO₄ ajoutée car, certains composés susceptibles de chélater les ions Zn²⁺ seraient libres. Comme mentionné précédemment lorsque l'EHFP était utilisé tout seul, il y'a formation dans ce cas de composés peu solubles entre l'excédent de composés organiques non fixés au Zn²⁺ et les cations métalliques provenant de l'oxydation du Fer. Cette complexation ne se déroulant pas à proximité de la surface du métal, le dépôt qui en résulte n'est pas très protecteur d'où la faible augmentation de diamètre enregistrée dans ce cas par rapport aux autres formulations testées [25]. La présence de Zn²⁺ permettrait donc la diffusion et l'adsorption d'une quantité importante des composés de l'extrait à la surface de l'acier. Le CEE utilisé pour modéliser l'interface métal/électrolyte en présence du mélange extrait + Zn²⁺ est celui de la Figure 40c. Ce CEE présente une bonne simulation des courbes expérimentales avec des χ^2 compris entre 10⁻⁵ et 10⁻³ (Figure 47).

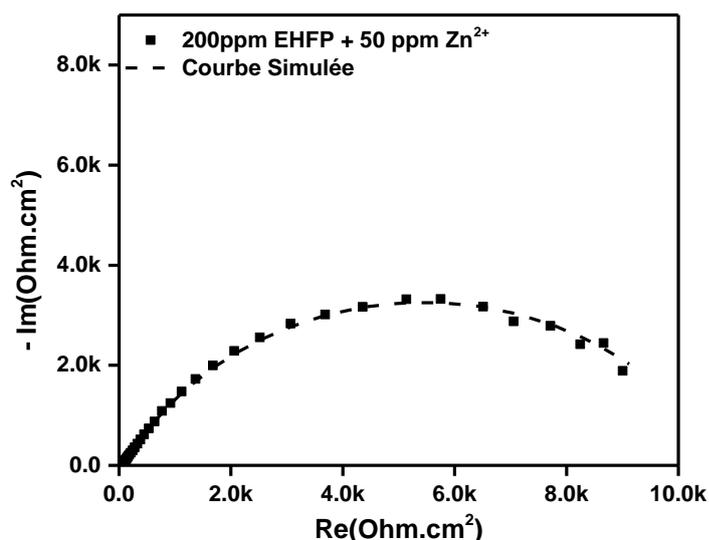


Figure 47. Simulation du digramme de Nyquist en présence d'une formulation EHFP + Zn²⁺

Les données électrochimiques (résistance de transfert de charge (R_c), paramètres CPE liés à la double couche électrique (n_{dc} et Q_{dc}), résistance du film (R_f) et paramètres CPE liés au film protecteur (n_f , Q_f) obtenues de ces analyses de SIE sont présentées dans le Tableau XI.

Tableau XI. Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence des formulations EHFP + Zn²⁺

EAFP Concentration (ppm)	Zn ²⁺ Concentration (ppm)	Rtc (Ohm.cm ²)	n _{dc}	Qdc (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{ndc})	Rf (Ohm.cm ²)	n _f	Qf (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{nf})	ηRtc (%)
0	0	951,9	0,676	1,476	-	-	-	-
100	25	3895	0,487	0,580	38,5	0,861	8×10 ⁻⁵	75,6
	50	4282	0,628	0,192	42,5	0,274	6×10 ⁻⁵	77,8
	100	4709	0,655	0,268	99,9	0,325	0,260	79,8
	200	3914	0,642	0,270	177,9	0,141	6,136	75,7
200	25	4516	0,605	2,384	267,6	0,592	0,565	78,9
	50	10740	0,694	0,181	91,2	0,201	1,324	91,1
	100	9666	0,723	0,205	54,5	0,393	0,190	90,2
	200	7333	0,727	0,115	33,3	0,733	0,036	87,0
400	25	1655	0,662	4,300	266,2	0,586	0,738	42,5
	50	7534	0,688	0,306	9,8	0,834	0,017	87,4
	100	8043	0,664	0,201	19,3	0,565	0,318	88,2
	200	8361	0,657	0,186	60,2	0,662	0,056	88,6

En comparaison avec les paramètres obtenus en absence d'inhibiteur, une importante augmentation de la R_{tc} et une diminution de Q_{dc} sont enregistrées en présence du mélange

extrait + Zn^{2+} (à l'exception des formulations 200 ppm EHFP + 25 ppm Zn^{2+} et 400 ppm EHFP + 25 ppm Zn^{2+} où une augmentation de la valeur de Q_{dc} par rapport au contrôle est observée). Cette décroissance de Q_{dc} traduit une diminution de l'électricité locale à l'interface métal/électrolyte due à la réduction de la vitesse de corrosion par la couche protectrice formée à la surface de l'acier [91]. Cette couche protectrice, qui résulte de l'action synergique entre les ions Zn^{2+} et certains composés de l'extrait, bloque les sites d'oxydation de l'acier et empêche à l'agent oxydant d'accéder directement la surface du métal [106]. Cependant, au regard des faibles valeurs des paramètres d'homogénéité n (n_{dc} et n_f) présentés dans le Tableau XI, cette couche n'est pas uniformément distribuée sur la surface de l'acier et n'offre donc pas une protection parfaite contre le processus de corrosion. Une telle observation peut également justifier le fait que les pourcentages d'inhibition obtenus en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} n'est pas été extraordinaire (c'est-à-dire compris entre 97 et 99 %).

L'augmentation de Q_{dc} observée en présence des formulations 200 ppm EHFP + 25 ppm Zn^{2+} et 400 ppm EHFP + 25 ppm Zn^{2+} est la preuve d'une intensification des processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte [162]. Ce résultat serait la conséquence d'une activité stimulatrice de corrosion à l'interface car lorsque des composés de l'extrait ayant des propriétés complexantes sont libres et en quantité importante à proximité du métal, ils stimulent par un effet d'action de masse la production de cations métalliques Fe(II) et Fe(III) [25, 27].

Au regard des différents résultats électrochimiques obtenus en présence des formulations EHFP + Zn^{2+} , il est facile de remarquer que des concentrations appropriées en extrait et en Zn^{2+} sont nécessaires pour un effet synergique optimal. Pour toutes les concentrations en extrait testées (100, 200 et 400 ppm), les ratios [EHFP]/[Zn^{2+}] présentant les meilleures efficacités sont 4/1 et 2/1. Mais pour ces différentes formulations, la concentration en extrait la plus efficace est 200 ppm.

d) Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 autour du potentiel de corrosion en absence et en présence des formulations EHFP + Zn^{2+}

Dans le but d'apporter plus d'arguments pouvant permettre d'élucider le mécanisme d'inhibition des formulations EHFP + Zn^{2+} et l'effet synergique observé, des analyses de SIE autour du potentiel de corrosion (à ± 50 mV de E_{corr}) en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} ont été réalisées. Ces analyses permettront de déterminer la réaction (anodique ou cathodique) qui contrôle la réponse en impédance faradique du système

électrochimique (Z_F). Au potentiel de corrosion, Z_F est la composante d'une impédance anodique (Z_{Fa}) et d'une impédance cathodique (Z_{Fc}) montés en parallèle (Figure 48) [45].

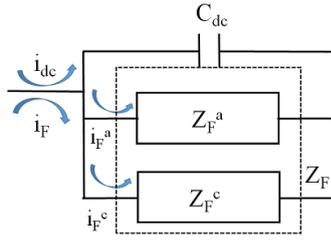


Figure 48. Circuit électrique modélisant l'impédance interfaciale au potentiel de corrosion, où i_{dc} représente le courant de charge/décharge de la double couche, i_{Fa} le courant faradique anodique et i_{Fc} le courant faradique cathodique

La réponse en impédance obtenue à $E_{corr} - 50\text{mV}$ est attribuable principalement à l'impédance cathodique qui décrit la cinétique de la réaction de réduction de l'agent oxydant, et la réponse en impédance obtenue à $E_{corr} + 50\text{mV}$ est attribuable à l'impédance anodique traduite par la cinétique de la réaction d'oxydation de l'acier. La Figure 49 présente les résultats obtenus de cette analyse en terme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

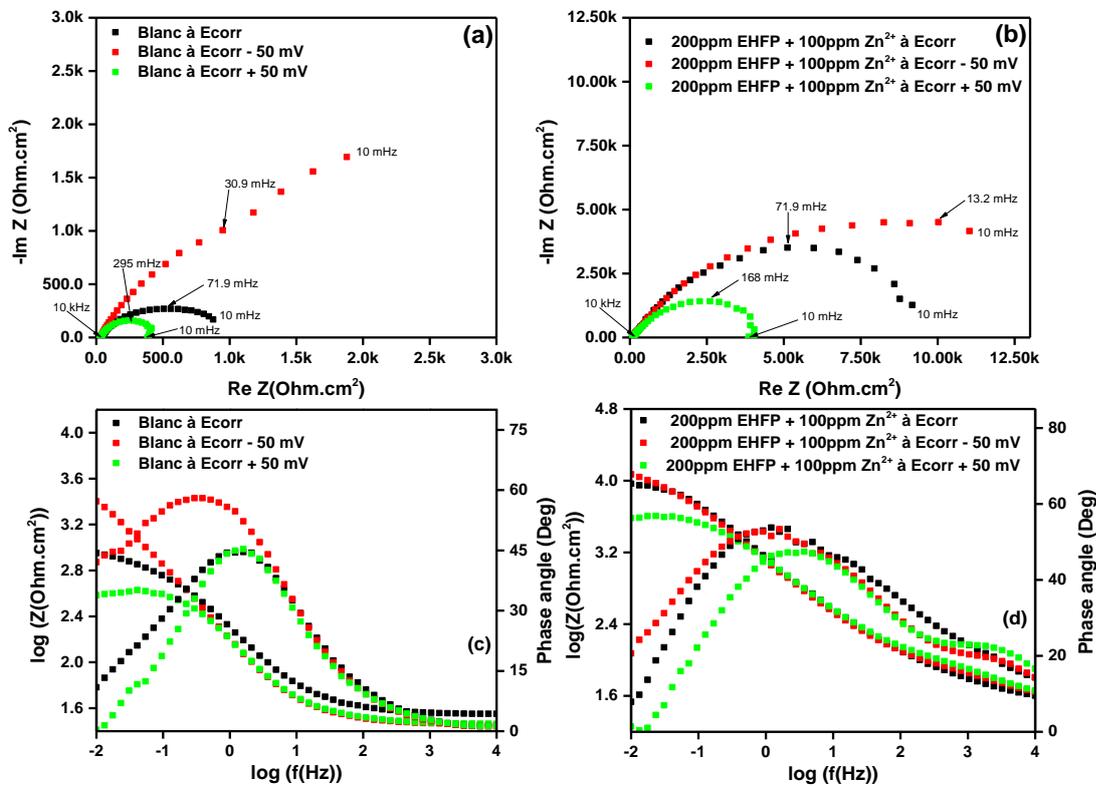


Figure 49. Courbes de Nyquist enregistrées autour du potentiel de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200ppm EHFP + 100ppm Zn^{2+} (b)

Les paramètres électrochimiques obtenus de ces analyses de SIE sont présentés dans le Tableau XII. Les CEEs utilisés pour modéliser l'interface métal/électrolyte dans ces conditions sont les mêmes que ceux des Figures 40b et 40c à l'exception du diagramme de Nyquist enregistrée en absence d'inhibiteur à $E_{corr} - 50\text{mV}$ où une impédance de Warburg (W) liée à la diffusion a été ajoutée en série avec la composante R_{tc} du CEE lors de la modélisation (Figure 50).

Tableau XII. Paramètres électrochimiques obtenus des diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}

Potentiel	Concentration	R_{tc} (Ohm.cm^2)	n_{dl}	Q_{dc} ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{ndc}$)	R_f (Ohm.cm^2)	n_f	Q_f ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{nf}$)	η_{Rp} (%)
à E_{corr}	Blanc	951,9	0,676	1,476	-	-	-	-
	200ppm EHFP +100ppm Zn^{2+}	9666	0,723	0,205	54,5	0,393	0,190	90,2
à $E_{corr} - 50\text{mV}$	Blanc	3902	0,715	1,819	-	-	-	-
	200ppm EHFP +100ppm Zn^{2+}	15610	0,617	0,224	80,4	0,443	0,338	75,1
à $E_{corr} + 50\text{mV}$	Blanc	423.2	0,726	1,471	-	-	-	-
	200ppm EHFP +100ppm Zn^{2+}	4072	0,745	0,180	226,9	0,333	0,715	90,2

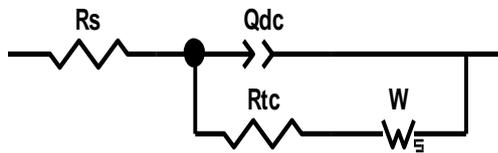


Figure 50. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/électrolyte en absence d'inhibiteur à $E_{corr} - 50\text{mV}$

Une analyse du Tableau XII permet de dire qu'en absence et en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} , les résistances de polarisation R_p (avec $R_p = R_{tc} + R_f$ [58, 144, 163]), augmentent continument avec le potentiel ($R_p(E_{corr} + 50\text{mV}) < R_p(E_{corr}) < R_p(E_{corr} - 50\text{mV})$) signifiant alors que $Z_a \ll Z_c$. La réponse en impédance du système est donc principalement anodique (ie $Z_F = Z_a$) dans ces conditions expérimentales. Les pourcentages d'inhibition obtenus à E_{corr} et à $E_{corr} + 50\text{mV}$ par rapport à R_p sont identiques (90,2%) et sont supérieurs au pourcentage obtenu à $E_{corr} - 50\text{mV}$ en présence de 200ppm EHFP + 100ppm Zn^{2+} . En fixant le potentiel de l'électrode de travail à $E_{corr} + 50\text{mV}$, la réaction d'oxydation de l'acier est favorisée et la quantité des produits d'oxydation est donc plus importante à l'interface

métal/électrolyte. Une baisse du pourcentage d'inhibition devrait être observé à $E_{corr} + 50$ mV, mais l'égalité des efficacités inhibitrices à E_{corr} et à $E_{corr} + 50$ mV traduit vraisemblablement le fait que les ions Fe(II) et Fe(III) produits lors de l'oxydation de l'acier participent au mécanisme responsable de l'effet synergique. Leurs contributions devraient donc être prise en compte lors de l'élaboration du mécanisme d'inhibition de la formulation EHFP + Zn²⁺.

1.3.1.3. Influence du temps d'immersion sur l'activité inhibitrice du mélange EHFP + Zn²⁺ contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

Dans le but de confirmer le bon caractère d'inhibiteur de corrosion de la formulation EHFP + Zn²⁺ et d'évaluer la stabilité sur le temps du film protecteur formé à la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M), des analyses gravimétriques ont été réalisées en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ pour des temps d'immersion de 4, 12, 24, 48 et 72h. Les pertes de masse mesurées en absence et en présence de la formulation ont permis de déterminer les différentes vitesses de corrosion. Celles-ci sont présentées dans le Tableau XIII.

Tableau XIII. Vitesses de corrosion de l'acier XC38 en présence et en absence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ pour 4, 12, 24, 48 et 72h d'immersion

Temps d'immersion	Concentration	Vitesse de corrosion échantillon 1 (cm/an)	Vitesse de corrosion échantillon 2 (cm/an)	Vitesse de corrosion échantillon 3 (cm/an)	Vitesse de corrosion (cm/an)	$\eta_{V_{corr}}(\%)$
4h	Blanc	9,95	15,46	11,07	13 ± 4	-
	200ppmEHFP+100ppmZn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	-
12h	Blanc	13,27	13,74	16,61	15 ± 2	-
	200ppmEHFP+100ppmZn ²⁺	0,00	-	0,00	0,00	-
24h	Blanc	11,61	12,88	12,92	12 ± 1	-
	200ppmEHFP+100ppmZn ²⁺	0,00	0,86	0,92	0,6 ± 0,4	96 ± 4
48h	Blanc	11,20	11,59	11,07	11,29 ± 0,07	-
	200ppmEHFP+100ppmZn ²⁺	3,32	1,72	2,76	2,6 ± 0,7	77 ± 6
72h	Blanc	10,23	10,30	10,15	10,23 ± 0,04	-
	200ppmEHFP+100ppmZn ²⁺	1,94	1,72	0,92	1,5 ± 0,4	85 ± 4

La Figure 51 présente l'évolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) en absence et en présence d'inhibiteur. En absence d'inhibiteur une hausse importante de V_{corr} est enregistrée au bout de 12h d'immersion. Cette première évolution traduit une attaque progressive et généralisée du matériau métallique au cours du temps avec production à la surface métallique de couches d'oxyde non uniformément réparties et n'offrant qu'une faible protection [2]. Au-delà de 12h,

une légère décroissance de la vitesse de corrosion est observée. En effet lorsque le temps d'immersion augmente considérablement, les couches d'oxyde produites deviennent plus importantes en terme d'épaisseur et d'homogénéité et constituent alors une barrière beaucoup plus protectrice empêchant à l'agent oxydant d'accéder directement à la surface du métal [10]. Ceci a pour conséquence de réduire la vitesse de corrosion de l'acier.

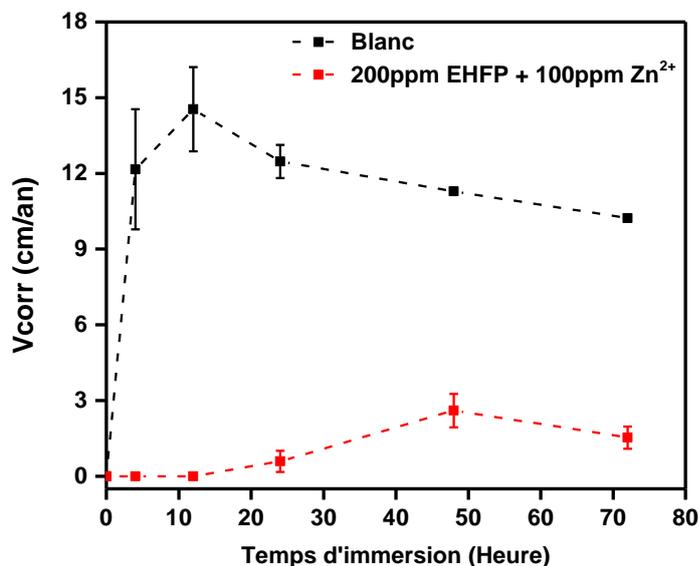


Figure 51. Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en présence et en absence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺

En présence de la formulation extrait + Zn²⁺, les vitesses de corrosion obtenues sont inférieures de près de 8 ou 10 unités à celles obtenues en absence d'inhibiteur. Cette observation illustre la très bonne capacité inhibitrice du mélange EHFP + Zn²⁺ pour des temps d'immersion s'étendant jusqu'à 72h comme le confirme d'ailleurs l'évolution des pourcentages d'inhibition correspondant. Le film protecteur formé en présence du mélange EHFP + Zn²⁺ est donc suffisamment stable et offre une protection effective pendant au moins 72h sans renouvellement de la solution électrolytique. Ces résultats obtenus par gravimétrie sont en accord avec les résultats électrochimiques quant à l'efficacité inhibitrice de la formulation EHFP + Zn²⁺.

1.3.1.4. Influence de la température sur l'activité inhibitrice du mélange EHFP + Zn²⁺ et détermination de l'énergie d'activation du processus de corrosion

La corrosion est un processus endothermique. Ceci a pour conséquence que, toute variation de température entraîne une modification de la vitesse de ce processus. Les informations qui en

découlent fournissent généralement de précieuses données tant sur un plan cinétique que thermodynamique du système métal/électrolyte concerné. C'est au regard de cela que, l'influence de la température sur l'activité inhibitrice du mélange extrait + Zn^{2+} a été évaluée, et ce au moyen de la polarisation linéaire potentiodynamique et de la SIE.

a) Courbes de polarisation de l'acier XC38

Les Figures 52a et 52b présentent les courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} respectivement. Les paramètres cinétiques obtenus de ces courbes de polarisation sont présentés dans le Tableau XIV.

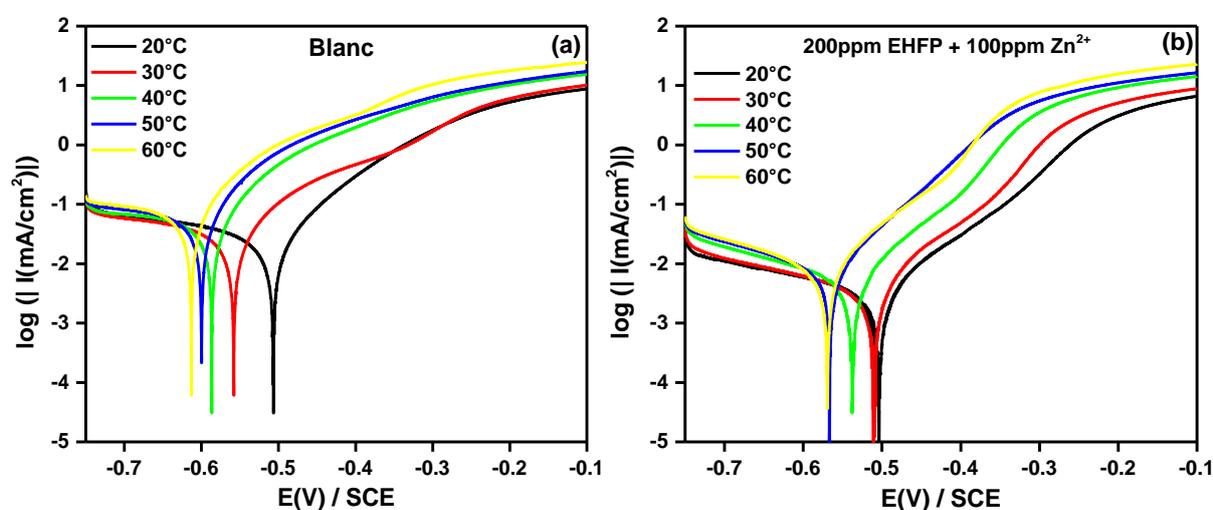


Figure 52. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} (b) à différentes températures

L'augmentation de la température entre 20 et 60°C n'a quasiment pas d'influence sur les performances inhibitrices de corrosion de la formulation EHFP + Zn^{2+} (Tableau XIV). Les pourcentages d'inhibition obtenus à différentes températures pour des concentrations de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} ne varient que très peu. Un tel comportement est la preuve que le film formé en présence de la formulation offre un niveau de protection identique même lorsque la réaction d'oxydation de l'acier est accélérée par augmentation de la température du milieu environnant le métal. Cette remarque a également été faite lors des études SIE autour de E_{corr} où les pourcentages d'inhibition obtenus à E_{corr} et à $E_{corr} + 50$ mV étaient très proches.

Pour chaque température, une variation importante des pentes cathodiques ($-\beta_c$) est observée en présence de la formulation par rapport aux différents contrôles alors que les pentes anodiques (β_a) quant à elles ne varient que très peu, voir quasiment pas. Cette évolution

similaire de β_a et de $-\beta_c$ pour toutes les températures en absence et en présence d'inhibiteur confirme encore que l'influence de la formulation EHFP + Zn^{2+} sur les cinétiques des réactions d'oxydation et de réduction est la même pour toutes les températures testées. Ce dernier résultat signifie vraisemblablement que le mécanisme d'inhibition de la formulation EHFP + Zn^{2+} dans le domaine de température testé ne change pas.

Tableau XIV. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} (b) à différentes températures

Température (°C)	Concentration de l'extrait (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R _p (Ohm.cm ²)	η I _{corr} (%)	η R _p (%)
20	Blanc	-508	24,3	99,7	404,7	1117	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}	-505	2,7	94,5	307,3	8062	88,9	86,1
30	Blanc	-560	32,2	113,0	541,5	903	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}	-512	3,5	92,4	345,5	6927	89,1	86,9
40	Blanc	-589	43,6	81,7	587,8	524	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}	-539	4,9	90,8	269,1	4527	88,8	88,4
50	Blanc	-602	55,4	81,5	608,3	411	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}	-568	7,2	84,6	261,1	2754	87,0	85,1
60	Blanc	-615	63,8	85,0	561,0	354	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+}	-571	7,9	93,5	253,5	2731	87,6	87,0

b) Courbes de spectroscopie d'impédance d'électrochimique de l'acier XC38

Les courbes SIE obtenues après variation de température en absence et en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} sont données par les Figures 53a et 53b. Les paramètres obtenus après modélisation des diagrammes de Nyquist sont présentés dans le Tableau XV. Les CEEs utilisés pour ces modélisations sont ceux des Figures 42b (en absence d'inhibiteur) et 42c (en présence de la formulation).

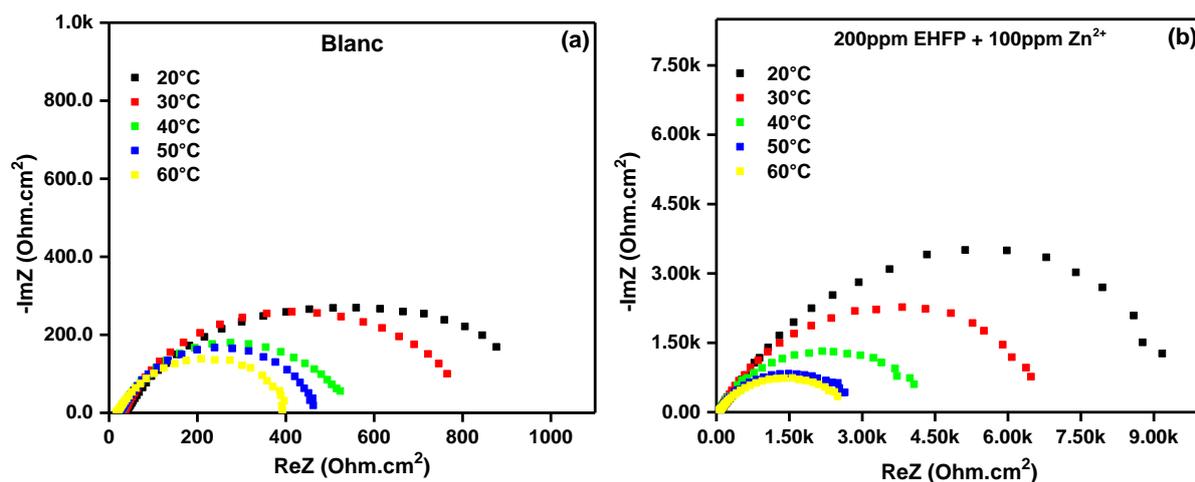


Figure 53. Courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (b) à différentes températures

Tableau XV. Paramètres d'impédance électrochimique obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence (a) et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (b) à différentes températures

Température (°C)	Concentration (ppm)	R _{tc} (Ohm.cm ²)	n _{dc}	Q _{dc} (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{ndc})	R _f (Ohm.cm ²)	n _f	Q _f (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{nf})	ηR _{tc} (%)
20	Blanc	951,9	0,676	1,476	-	-	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	9666	0,723	0,205	54,5	0,393	0,190	90,2
30	Blanc	793,1	0,744	1,599	-	-	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	7098	0,717	0,186	34,3	0,303	0,981	88,8
40	Blanc	534	0,742	1,656	-	-	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	4344	0,689	0,255	14,7	0,783	0,058	87,7
50	Blanc	472,6	0,752	1,555	-	-	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	2838	0,684	0,330	32,8	0,621	0,082	83,3
60	Blanc	410,4	0,729	1,746	-	-	-	-
	200 ppm EHFP + 100 ppm Zn ²⁺	2743	0,694	0,257	70,7	0,537	0,181	85,0

Une faible variation des pourcentages d'inhibition liés aux mesures de la R_{tc} est observée lorsque la température augmente (Tableau XV). Cette observation conforte celle faite grâce aux courbes de polarisation et permet également de penser à la participation des produits d'oxydation de l'acier (Fe²⁺ et Fe³⁺) dans le mécanisme synergique responsable de l'inhibition

en présence du mélange EHFP + Zn²⁺. Il convient dès lors d'envisager de possibles réactions entre les ions Fe²⁺ ou Fe³⁺ et les complexes formés par les composés de l'extrait et les ions Zn²⁺ de la formulation. Au regard des différents résultats obtenus jusqu'à présent, ces réactions seraient déterminantes dans le mécanisme synergique responsable de la bonne inhibition observée en présence des formulations EHFP + Zn²⁺.

c) Détermination de l'énergie d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de la formulation EHFP + Zn²⁺

L'évolution de l'intensité du courant de corrosion de l'acier XC38 avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius (Equation 37) dans le but de déterminer des paramètres thermodynamiques pouvant permettre de mieux élucider les mécanisme d'inhibition de la formulation EHFP + Zn²⁺.

$$I_{corr} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (37)$$

I_{corr} est le courant de corrosion, A le facteur de fréquence, Ea l'énergie d'activation de la réaction de corrosion de l'acier, R la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹) et T la température absolue du milieu. Le tracé de la courbe de $\ln I_{corr} = f(1/T)$ est présenté par la Figure 54.

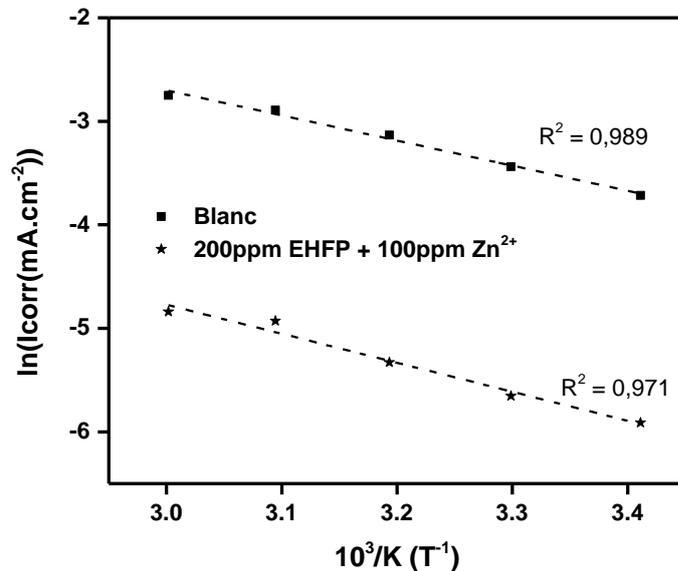


Figure 54. Courbes $\ln I_{corr} = f(1/T)$ pour l'acier XC38 dans une solution NaCl (0,1 M) en absence et en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺

Les valeurs des énergies d'activation obtenues en absence et en présence de la formulation 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} sont respectivement de 20,2 kJ.mol⁻¹ et de 23,3 kJ.mol⁻¹. Une très légère hausse de l'énergie d'activation est enregistrée en présence d'inhibiteur. D'après la littérature, une augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur peut être interprétée comme l'illustration d'une adsorption physique des composés inhibiteurs à la surface de l'acier [58, 164]. Par contre, un mécanisme de chimisorption est traduit par une énergie d'activation plus faible en présence de l'inhibiteur et une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température [165]. Dans le cas présent, cette faible augmentation de E_a associée à la légère baisse du pourcentage d'inhibition avec la température permet d'envisager que les deux mécanismes d'adsorption, chimisorption (ie interactions chimiques entre les composés inhibiteur et la surface de l'acier par formation de liaison dative) et physisorption (ie interactions électrostatiques avec la surface de l'acier) seraient effectifs à la surface du métal. Un résultat similaire a d'ailleurs été présenté par Noor *et al.* en 2008 [64]. Cependant dans cette partie du travail, la physisorption serait le mode d'adsorption majoritaire.

1.3.2. Analyse de la surface de l'acier par MEB/EDX en absence et en présence de l'EHFP et de la formulation EHFP + Zn^{2+}

Dans le but d'étudier l'action des inhibiteurs utilisés sur la topographie de la surface métallique, des images MEB de la surface de l'acier XC38 couplées à des analyses EDX ont été réalisées après 5h d'immersion dans une solution de NaCl (0,1M). Les résultats obtenus de ces caractérisations, effectuées en absence et en présence de 200 ppm EHFP et de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} , sont présentées par la Figure 55. Le Tableau XVI présente les proportions relatives (par rapport à l'élément Fer) des éléments (O, C, Cl ou Zn) susceptibles d'être présents à la surface de l'acier dans ces différentes conditions. Ces proportions sont obtenues des analyses EDX réalisées.

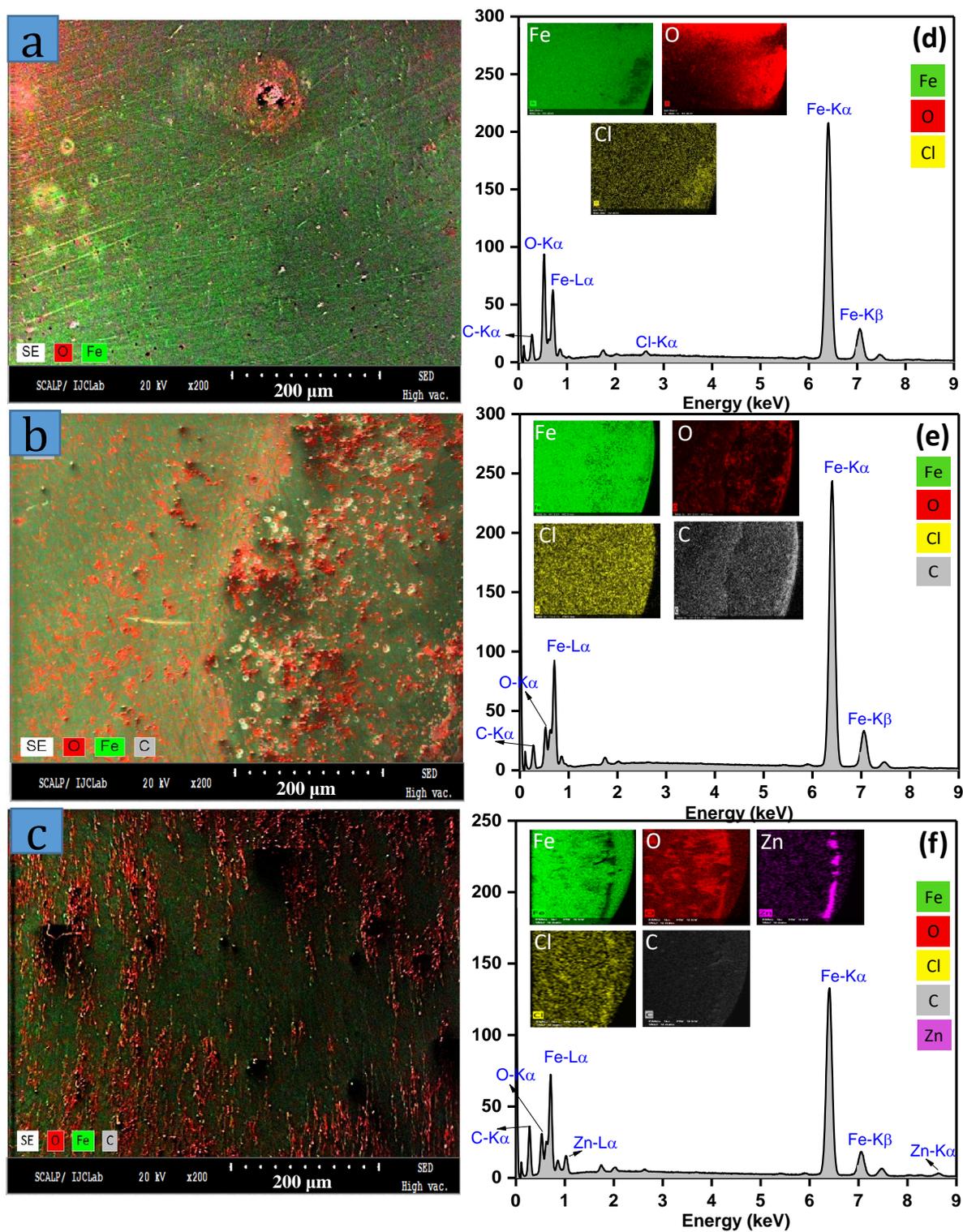


Figure 55. Cartographies MEB et spectres EDX de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M en absence d'inhibiteur (a et d), en présence de 200 ppm EHFP (b et e) et de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ (c et f)

Tableau XVI. Proportions élémentaires relatives à l'élément Fer en absence et en présence de 200 ppm EHFP et de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺

Eléments	Fe/Fe	O/Fe	C/Fe	Cl/Fe	Zn/Fe
Blanc	1,00	0,43	0,14	0,05	-
200ppm EHFP	1,00	0,16	0,10	-	-
200ppm EHFP + 100ppm Zn²⁺	1,00	0,23	0,26	-	0,03

Sur la Figure 55a (Blanc), des zones de dégradation sont visibles sur la surface métallique avec de nombreux sites de corrosion par piqure probablement causés par les ions chlorure [11, 24]. Il est connu que ces anions ont la capacité de provoquer la rupture du film d'oxyde passif aux points faibles de la surface métallique, d'où leur caractère agressif. La vitesse de corrosion est généralement élevée en ces points par rapport au reste de la surface. L'analyse EDX de la surface de l'acier dans cette condition expérimentale (Figure 55d) met en évidence la présence d'une importante quantité d'oxygène (Tableau XVI) non uniformément répartie et attribuable à la couche d'oxyde présente à la surface de l'acier. En raison de sa porosité, cette couche n'offre qu'une faible protection justifiant ainsi la faible résistance à la corrosion de l'acier XC38 enregistrée en absence d'inhibiteur. Les zones non recouvertes de la surface sont d'ailleurs des zones d'attaque préférentielle des agents agressifs.

La Figure 55b présente la topographie d'une zone de la surface de l'acier XC38 en présence de 200 ppm d'EHFP. Des sites de corrosion localisée sont également perceptibles preuve d'une adsorption préférentielle des ions chlorure à la surface de l'acier par rapport aux composés de l'extrait [162]. Mais à contrario avec le premier cas analysé, une faible proportion en oxygène est observée grâce aux analyses EDX de la surface de l'acier dans ces conditions (Figure 52e et Tableau XVI). Ceci signifierait alors que la présence de l'extrait seul empêche la formation d'une couche d'oxyde probablement à cause du caractère complexant des composés de cet extrait qui fixeraient les cations métalliques (Fer(II) et Fer(III)) libres pour former des composés peu solubles mais faiblement liés à la surface de l'acier [27]. Une faible proportion en élément Carbone à la surface de l'acier est d'ailleurs visualisée sur le spectre EDX en présence de 200 ppm d'extrait (Figure 55e). Cette information confirme les résultats obtenus par polarisation linéaire en présence d'extrait seul, dans lesquels une très faible adsorption des composés de l'extrait était observée. Ces analyses de surface, réalisées en présence de l'extrait

seul, sont en accord avec les faibles pourcentages d'inhibition obtenus lors des mesures électrochimiques.

En présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} (Figure 55c), les sites de corrosion localisés sont quasi inexistant sur la surface de l'acier. Il y'aurait donc une inhibition du phénomène de corrosion par piqûre suite à l'action synergique des composés de l'extrait et des ions Zn^{2+} . La cartographie élémentaire et le spectre EDX obtenus en présence de la formulation EHFP + Zn^{2+} (Figure 55f) montrent que l'oxygène est mieux réparti sur la surface analysée que dans les deux situations précédentes (Blanc et 200 ppm EHFP). Ce résultat signifie vraisemblablement que le mélange EHFP + Zn^{2+} entraîne la formation d'une couche protectrice assez uniforme à la surface. Cette couche serait probablement constituée de couches d'oxydes et de composés organométalliques adsorbés à la surface de l'acier comme démontrée lors des mesures électrochimiques. La visualisation de l'élément Carbone sur le spectre EDX dans une proportion (relative à l'élément Fer) supérieure à celles obtenues en absence d'inhibiteur et en présence de 200 ppm d'EHFP illustre également de la présence d'une quantité importante de composés organiques à la surface métallique. Des zones recouvertes de zinc sont également visualisées sur les cartographies élémentaires présentées dans la Figure 55f. D'après la littérature, celles-ci correspondraient à des oxy-hydroxydes de zinc formés de manière préférentielle au niveau des sites cathodiques par réaction entre les ions Zn^{2+} et les ions OH^- provenant de la réduction de l'oxygène dissout à la surface de l'acier [66, 106, 149-152]. Comme mentionné lors des mesures électrochimiques, la présence des ions Zn^{2+} faciliterait donc la diffusion et l'adsorption des composés de l'extrait à la surface du métal justifiant ainsi la très bonne efficacité inhibitrice observée en présence des formulations EHFP + Zn^{2+} .

Les analyses de surface ainsi réalisées fournissent de précieuses informations nécessaires à l'élaboration des mécanismes d'inhibition mis en jeu en présence de l'EHFP et en présence de la formulation EHFP + Zn^{2+} .

1.3.3. Mécanisme d'inhibition de corrosion de la formulation EHFP + Zn^{2+} et simulation de l'effet synergique

Sur la base de tous les résultats expérimentaux décrits précédemment, il est possible de dire que l'activité inhibitrice observée entre l'EHFP et les ions Zn^{2+} est principalement due à la réactivité à l'interface acier/électrolyte des complexes organométalliques formés entre les ions Zn^{2+} et certains composés présents dans l'extrait. Cette assertion est en accord avec plusieurs travaux décrits dans la littérature [106, 149-152, 154, 155]. Cependant, la contribution des

produits d'oxydation de l'acier (ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) devrait être considérée dans ce processus synergique comme nous l'avons démontré plus haut. En effet, ces ions étant présents à l'interface métal-électrolyte, peuvent être chélatés par des composés inhibiteurs de l'extrait (à l'instar des polyphénols) car ils forment des complexes plus stables qu'avec les ions Zn^{2+} [151, 158, 166, 167]. Un mécanisme concerté entre les ions Zn^{2+} , les produits d'oxydation de l'acier et les composés de l'extrait capables de chélater les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est alors possible et pourrait d'ailleurs justifier l'efficacité inhibitrice observée en présence des formulations EHFP + Zn^{2+} . Une approche intéressante pour clarifier cette hypothèse est d'évaluer le comportement électrochimique de l'acier en présence de formulations composés d'ions Zn^{2+} et de certains composés inhibiteurs actifs contenus dans l'EHFP.

Les tests phytochimiques ont révélé la présence de composés phénoliques et de flavonoïdes dans l'extrait. Les flavonoïdes ayant un groupe céto et un groupe hydroxyle adjacent liés à des carbones en position 3-4 ou 4-5 (à l'instar des flavonols tels que la quercétine, des flavanones et des flavanols) forment des complexes stables avec les ions Fe^{2+} tandis que les composés avec des groupes catéchol et galloyle (tels que les acides phénoliques) forment des complexes très stables avec les ions Fe^{3+} [103, 140, 156, 167-171]. Une évaluation électrochimique de l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'un mélange de flavonols (quercétine), d'acide phénolique (acide gallique) et d'ions Zn^{2+} permettrait de mieux élaborer un mécanisme d'inhibition. La quercétine (Figure 56a) servira comme principal agent chélateur du Fer(II) et l'acide gallique (Figure 56b) comme principal agent chélateur du Fer(III). Les concentrations en flavonoïde utilisées pour ces analyses (25ppm et 50ppm) sont proches de celle évaluée dans l'extrait végétal (26,7 ppm de flavonoïdes totaux pour 200 ppm d'extrait) afin de mimer au mieux le comportement inhibiteur observé avec la formulation EHFP + Zn^{2+} .

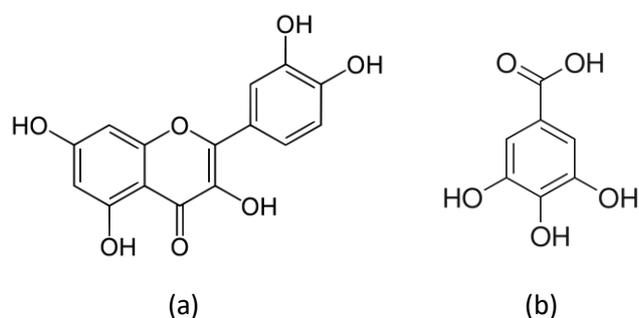


Figure 56. Structures chimiques de la quercétine (a) et de l'acide gallique (b)

La Figure 57 présente les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 obtenues en présence de quercétine (Querc), d'acide gallique (AG) et des mélanges Querc + AG, Querc + Zn²⁺, AG+ Zn²⁺ et Querc + AG + Zn²⁺. Pour toutes ces mesures, la solution électrolytique (NaCl 0,1 M) a été ajustée à un pH de 10 avec une solution molaire de NaOH afin de solubiliser la quercétine qui à pH proche de la neutralité est très peu soluble. Pour des besoins de comparaison, les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec les formulations de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn²⁺ ont également été présentés.

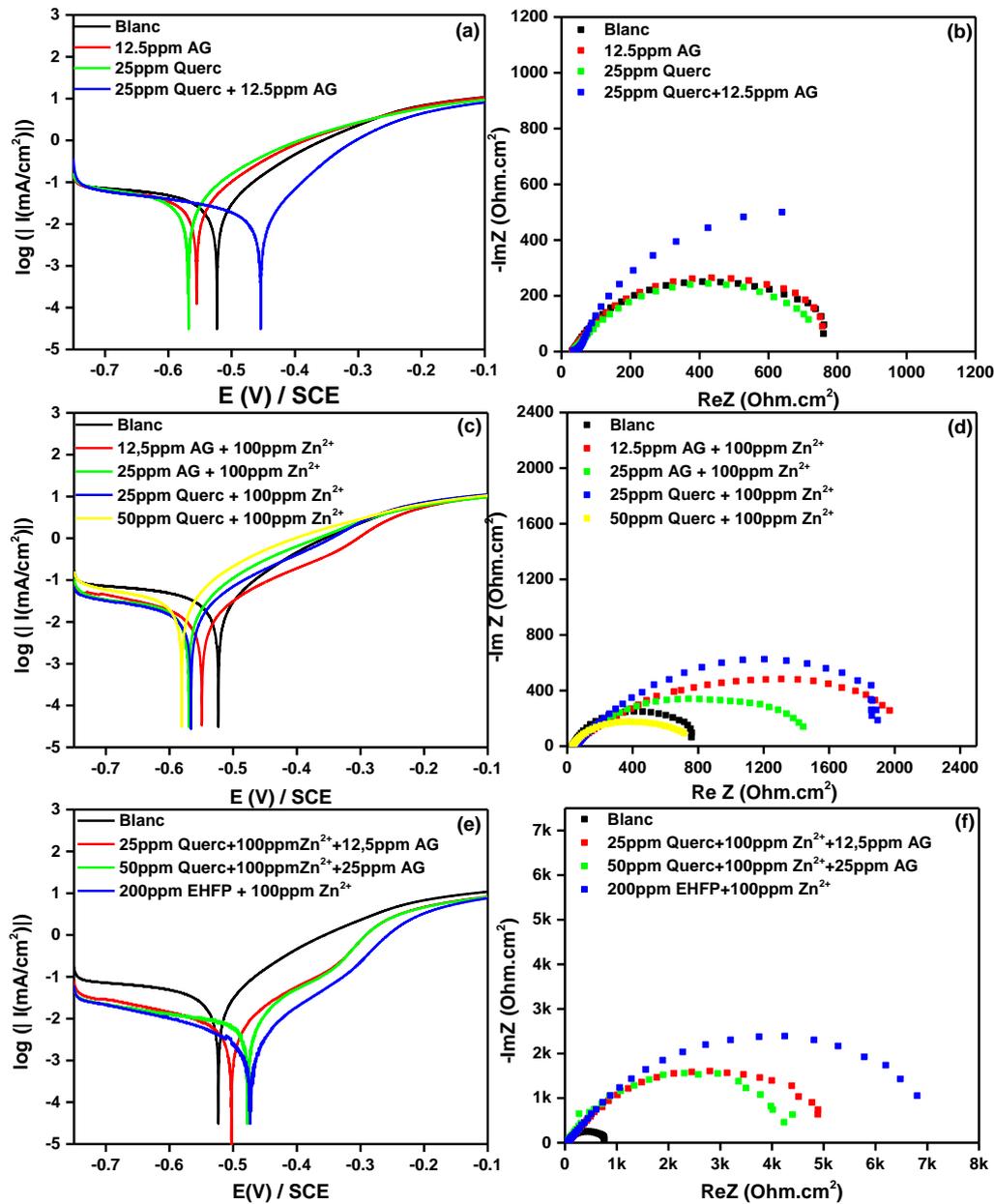


Figure 57. Courbes de polarisation et de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de quercétine (Querc), d'acide gallique (AG) et des mélanges Querc + GA, Querc + Zn²⁺, GA + Zn²⁺ et Querc + GA + Zn²⁺

Les paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation et des diagrammes de Nyquist sont présentés dans les Tableaux XVII et XVIII respectivement.

Tableau XVII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence des différentes formulations inhibitrices

Concentration	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R _p ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	η_{icorr} (%)	η_{Rp} (%)
Blanc	-524	32,3	108,4	454,7	923	-	-
12,5ppm AG	-557	34,2	111,1	515,6	831	-	-
25ppm Querc	-570	34,4	107,3	443,7	827	-	-
25ppm Querc + 12,5ppm AG	-456	18,8	87,4	458,8	1563	41,8	40,9
25ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺	-568	16,5	110,0	458,4	1601	48,9	42,3
12,5ppm AG + 100ppm Zn ²⁺	-584	14,3	129,8	300,9	2054	557	55,1
25ppm AG + 100ppm Zn ²⁺	-625	19,4	143,1	268,1	1408	39,9	34,4
50ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺	-583	34,0	144,2	330,8	793	-	-
25ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺ + 12,5ppm AG	-536	6,3	107,7	290,0	6014	77,4	76,9
50ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺ + 25ppm AG	-479	7,8	119,2	496,4	2937	75,9	68,6
200ppm EHFP + 100ppm Zn ²⁺	-475	3,6	101,0	284,3	8844	88,9	89,6

Tableau XVIII. Paramètres d'impédance électrochimique obtenus des diagrammes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence des différentes formulations inhibitrices

Concentration	R _{te} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	n _{dc}	Q _{dc} × 10 ⁻³ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\text{ndc}}$)	R _f ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	n _f	Q _f × 10 ⁻³ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\text{nf}}$)	η_{Rte} (%)
Blanc	796,3	0,725	1,076	-	-	-	-
12,5ppm AG	709,4	0,701	1,331	113,8	0,921	0,189	-
25ppm Querc	661,8	0,695	1,511	113,2	0,792	0,404	-
25ppm Querc + 12,5ppm AG	1510	0,677	2,097	23,5	0,849	6,159	47,3
25ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺	1675	0,458	0,454	1,3	0,354	1,161	52,5
12,5ppm AG + 100ppm Zn ²⁺	1802	0,535	0,625	492,6	0,511	0,757	55,8
25ppm AG + 100ppm Zn ²⁺	1399	0,518	0,724	238	0,793	0,733	43,1
50ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺	532,9	0,592	0,282	246,1	0,749	1,033	-
25ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺ + 12,5ppm AG	5365	0,692	0,218	66,2	0,506	0,614	85,2
50ppm Querc + 100ppm Zn ²⁺ + 25ppm AG	4694	0,724	0,198	12,7	0,747	0,071	83,0
200ppm HEFP + 100ppm Zn ²⁺	7936	0,676	0,112	178,2	0,672	0,139	90,0

Utilisés comme seul inhibiteur, l'AG (12,5 ppm) et la Querc (25 ppm) ne présentent pas d'activité inhibitrice contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. En effet, les courbes de polarisation (Figure 57a) et les diagrammes de Nyquist (Figure 57b) enregistrés dans ces conditions ne sont pas influencés par la présence de ces composés (pas de baisse des courants anodique et cathodique et pas d'augmentation des diamètres des demi-boucles capacitives). Des courants de corrosion et des valeurs de la résistance de transfert de charge très proches de celle obtenue en absence d'inhibiteur ont été mesurés (34,4 et 34,2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de 12,5 ppm AG et de 25 ppm Querc respectivement contre 32,3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en absence d'inhibiteur ; 709 et 661,8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ en présence de 12,5 ppm AG et de 25 ppm Querc respectivement contre 796,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ en absence d'inhibiteur). Cependant, en présence du mélange 12,5 ppm AG + 25 ppm Querc, les courbes de polarisation et d'impédance correspondantes montrent une très légère diminution du courant anodique et une faible augmentation du diamètre de la demi boucle de Nyquist par rapport au contrôle (Blanc). De plus, les formes de ces deux courbes sont très similaires à celles obtenues lorsque l'extrait végétal était utilisé comme seul inhibiteur de corrosion (Figures 40 et 41). Ce résultat signifie probablement que, dans ces conditions, le mélange Querc + AG agit selon un mécanisme très proche de celui de l'EHFP, c'est-à-dire par la formation de composés organométalliques peu solubles qui n'adhèrent pas parfaitement à la surface du métal n'offrant ainsi qu'une très faible protection.

En présence des mélanges AG + Zn^{2+} et Querc + Zn^{2+} , de légères baisses du courant cathodique sont observées sur les courbes de polarisation (Figures 57c) pour toutes les formulations testées. Ce comportement est en accord avec l'augmentation des diamètres des demi boucles de Nyquist en présence de ces formulations (Figures 57d) à l'exception du mélange 50 ppm Querc + 100 ppm Zn^{2+} . Les pourcentages d'inhibition obtenus des mesures de I_{corr} et de R_{tc} en présence de chacune de ces formulations ne sont d'ailleurs pas supérieures à 60% preuve que l'inhibition dans ces conditions n'est pas optimale.

En présence des formulations Querc + AG + Zn^{2+} , les courbes de polarisation (Figure 57e) affichent des tendances qui se rapprochent de celle observée en présence du mélange 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} dans ces mêmes conditions expérimentales. Une diminution des courants cathodiques et anodiques est enregistrée dans les deux cas et un phénomène de désorption est observé sur les branches anodiques entre -0,35 et -0,25 V/ECS. En comparaison avec les résultats obtenus en présence de AG + Zn^{2+} et de Querc + Zn^{2+} , les pourcentages

d'inhibition liés à I_{corr} et à R_p (Tableau XVII) augmentent considérablement lorsque la formulation Querc + AG + Zn^{2+} est utilisée. Cette observation prouve que la quantité de composés organiques adsorbés à la surface de l'acier dans ce cas est bien plus importante et que le film formé est par conséquent plus protecteur. Les diagrammes de Nyquist (Figure 57f) confirme d'ailleurs ces résultats. Une augmentation considérable du diamètre de la boucle capacitive est observée en présence des formulations Querc + AG + Zn^{2+} montrant une résistance à la corrosion de l'acier beaucoup plus élevée dans ces cas en comparaison à l'évolution des diagrammes de Nyquist obtenus en présence de AG + Zn^{2+} et de Querc + Zn^{2+} . Ces observations prouvent qu'en associant la quercétine et l'acide gallique en présence d'ions Zn^{2+} , l'activité inhibitrice de la formulation est considérablement améliorée. Sachant que la quercétine est un agent chélateur du Fer(II) et que l'acide gallique a une bonne affinité avec le Fer(III), le mécanisme synergique proposé ci-dessus est donc fort envisageable. Ce mécanisme d'inhibition, décrit par le Schéma 4, suggère une action concertée entre la quercétine, l'acide gallique, les produits d'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et les ions zinc lors de l'utilisation des formulations Querc + AG + Zn^{2+} pour l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans une solution de NaCl 0,1M.

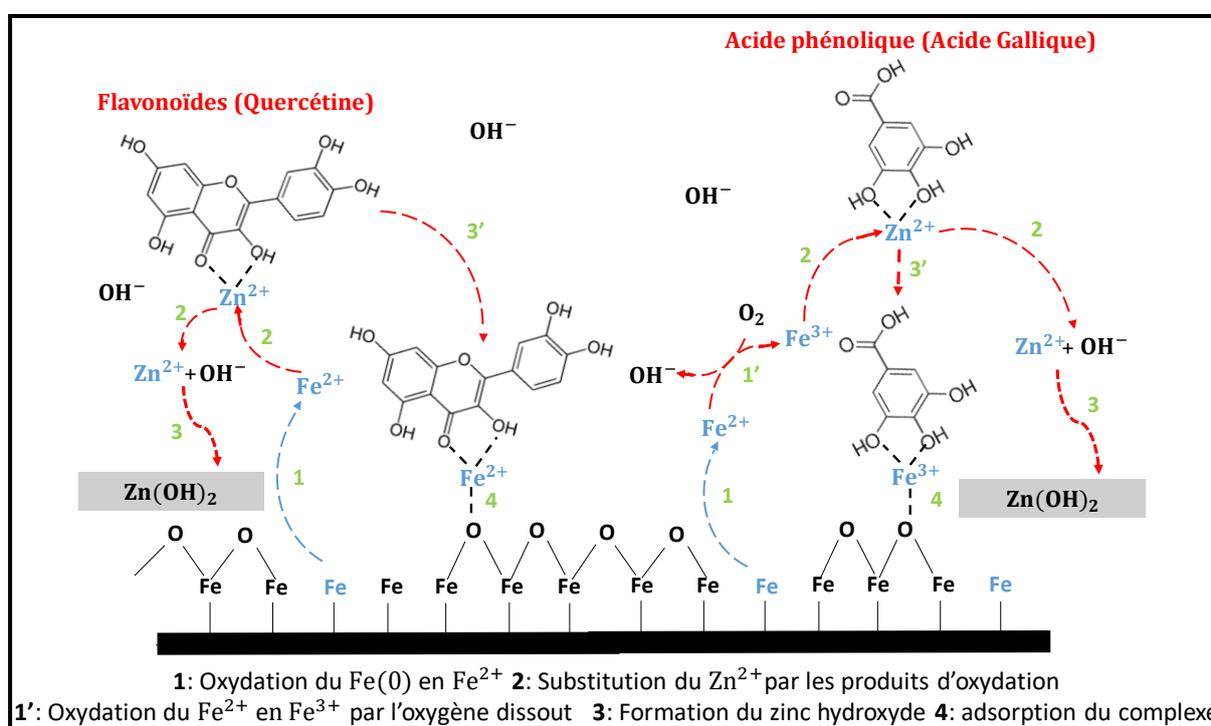


Schéma 4. Illustration du mécanisme d'inhibition en présence du mélange flavonoïde, acide phénolique et Zn^{2+}

L'étape déterminante de ce mécanisme est la substitution des ions Zn^{2+} complexé par les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le résultat de cette action concertée est la formation à la surface de l'acier d'une couche protectrice composée de produits de corrosion, de $Zn(OH)_2$ et de complexes organométalliques adsorbés. Les faibles valeurs des paramètres d'homogénéité n_{dc} et n_f enregistrés en présence de cette formulation (Tableau XVIII) prouvent néanmoins que cette couche n'est pas uniformément répartie sur la surface de l'acier, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que les pourcentages d'inhibition calculés ici ne soient pas très élevés (c'est-à-dire supérieurs à 95%).

Une autre analyse des Tableaux XVII et XVIII révèle que, certains des paramètres électrochimiques (tels que les pentes de Tafel β_a et $-\beta_c$, et les paramètres CPE liés à la double couche) et les pourcentages d'inhibition obtenus en présence des formulations Querc + AG + Zn^{2+} sont proches de ceux obtenus en présence de 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} . De tels résultats suggèrent une similarité mécanistique entre l'activité inhibitrice du mélange Querc + AG + Zn^{2+} et celle de la formulation EHFP + Zn^{2+} lorsqu'ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl. Sur la base des illustrations faites dans le Schéma 4, le mécanisme d'inhibition proposé pour les formulations EHFP + Zn^{2+} peut maintenant être décrit en quatre étapes : (i) Diffusion quantitative des complexes organométalliques à la surface de l'acier, en raison de leur bonne solubilité ; (ii) Substitution des ions Zinc(II) chélatés par des ions Fe(II) ou Fe(III) présents à l'interface métal/électrolyte, en raison des critères de stabilité ; (iii) Adsorption de nouveaux complexes, formés dans une zone très proche de la surface de l'acier, conduisant à la formation d'un film protecteur. (iv) Réaction chimique entre les ions Zn^{2+} libérés et les ions OH^- issus de la réduction de l'oxygène pour former un dépôt de $Zn(OH)_2$ à la surface de l'acier, ce qui renforce les capacités protectrices du film.

Comme mentionné en introduction de ce travail, l'un des enjeux majeurs dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu neutre ou proche de la neutralité consiste à apporter une contribution à l'élucidation et la compréhension des mécanismes d'inhibition mis en jeu. Dans cette partie du travail portant sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu NaCl par un extrait de plante enrichi en composés polyphénoliques, les résultats obtenus ont permis de conforter des données de la littérature selon lesquelles l'utilisation de composés organiques oxygénés pour inhiber la corrosion de l'acier en milieu chloruré proche de la neutralité ne garantit pas forcément une bonne inhibition. Par contre, l'association de ces composés organiques oxygénés à des quantités contrôlées de sels de cation inorganique (tel que le zinc sulfate) permet d'améliorer de manière significative les performances inhibitrices

enregistrées. C'est dans ce même ordre d'idée que, toujours dans une perspective de contribution, il a été question dans la suite de ce travail de nous tourner vers des composés oxygénés inorganiques (des polyoxométallates lacunaires de type Keggin) n'ayant pas encore à notre connaissance fait l'objet de travaux en rapport avec l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chloruré proche de la neutralité. Ces composés qui sont connus pour leur fort pouvoir oxydant, possèdent également des éléments de structure (oxygènes très nucléophiles) pouvant justifier une bonne inhibition de la corrosion de l'acier en milieu NaCl. Une étude approfondie de leurs mécanismes d'inhibition permettrait donc d'apporter de nouveaux éléments dans la compréhension des mécanismes d'inhibition lorsque des composés oxygénés inorganiques oxydants sont utilisés pour inhiber la corrosion de l'acier en milieu proche de la neutralité.

2. Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M par de polyoxométallates lacunaires de type Keggin

Dans cette partie du travail, les comportements d'inhibiteurs de corrosion de deux POMs lacunaires α -K₇[PW₁₁O₃₉] et α -K₉[AlW₁₁O₃₉] (nommés respectivement PW11 et AlW11 et préalablement synthétisés) ont été étudiés en milieu NaCl 0,1M grâce à des mesures électrochimiques couplées à des caractérisations de surface (MEB et EDX). Dans le but de ressortir les contributions des lacunes structurales de ces POMs dans le processus d'inhibition, une évaluation des activités inhibitrices de leurs équivalents saturés (α -H₃[PW₁₂O₄₀] et α -H₅[AlW₁₂O₄₀] nommés respectivement PW12 et AlW12) a également été réalisée. Mais avant ces différentes évaluations, il a tout d'abord été question de caractériser par spectroscopie IRTF, par électrochimie et par spectroscopie UV-Vis les POMs synthétisés avec pour objectifs respectifs de confirmer leurs synthèses et d'étudier leurs stabilités dans le milieu corrosif choisi pour cette étude (NaCl 0,1M).

2.1. Caractérisations des polyoxométallates synthétisés

2.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF est une méthode d'analyse très utilisée pour caractériser des polyoxoanions bien connus et amplement décrits, ce qui est le cas des composés synthétisés dans ce travail (K₇[PW₁₁O₃₉], K₉[AlW₁₁O₃₉], H₃[PW₁₂O₄₀] et H₅[AlW₁₂O₄₀]) [77, 80, 172, 173]. En effet, ces quatre (04) polyoxonaions servent généralement comme précurseurs de synthèse d'autres POMs de structures beaucoup plus complexes. C'est la raison pour laquelle

d'importantes données spectrales permettant de les caractériser sont disponibles dans la littérature.

Les spectres IRTF de ces composés sont présentés par la Figure 58. Il convient de mentionner que, les modes de vibration caractéristiques des POMs sont généralement observés dans la région spectrale située entre 1100 et 600 cm^{-1} [174, 175]. Plus précisément, les vibrations des liaisons W=O et W–O–W des POMs sont observées dans les zones 1000–930 cm^{-1} et 900–750 cm^{-1} respectivement. Les vibrations de la liaison P–O sont observées entre 1100 et 1000 cm^{-1} et celles de la liaison Al–O autour de 800 cm^{-1} .

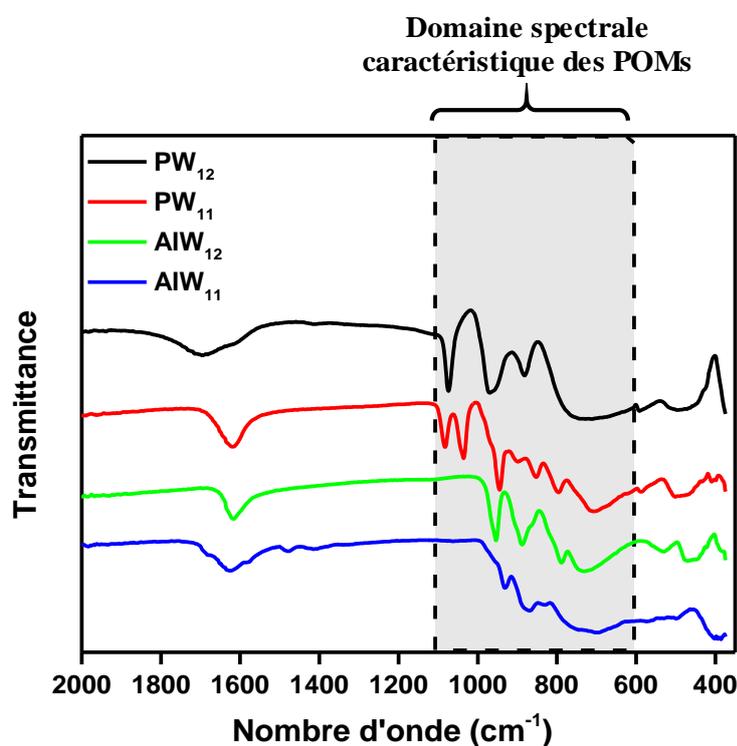


Figure 58. Spectre IRTF des POMs synthétisés (PW12, PW11, AIW12 et AIW11)

Les spectres IRTF du PW12, du PW11, du AIW12 et du AIW11 présentent des bandes de d'absorption entre 1100 et 600 cm^{-1} , caractéristiques des structures de type Keggin [175, 176]. Le spectre du PW12 présente des bandes d'absorption attribuables aux vibrations respectives des liaisons P–O (à 1080 cm^{-1}), W=O (à 975 cm^{-1}) et W–O–W (à 885 et 773 cm^{-1}) [115, 177, 178]. Ce résultat est similaire à ceux obtenus par Schwank et *al.* en 2013 (1079, 983, 878 et 797 cm^{-1}), par Wang et *al.* en 2020 (1082, 982, 878 et 805 cm^{-1}) et par Staiti et *al.* en 1999 (1079, 984, 889, 806 cm^{-1}) pour ce même composé [176, 179]. Pour ce qui concerne le PW11, son spectre IRTF fait ressortir des bandes d'absorption à 1081, 1035, 947, 900, 854, 798 et 718 cm^{-1} . Les bandes apparaissant à 1081 et 1035 cm^{-1} dérivent de la bande à 1080 cm^{-1} du PW12,

car en raison de la rupture de symétrie du tétraèdre PO_4 lors de la formation de la lacune, cette bande se subdivise en deux. Cette observation est un critère de synthèse effective du PW11. Il convient aussi de remarquer que ces bandes d'absorption du PW11 sont semblables à celles décrites par Contant en 1987 (1085, 1040, 950, 900, 865, 810 et 725 cm^{-1}), par Wang *et al.* en 2018 (1083, 1038, 952, 900, 858, 800 et 721 cm^{-1}) et par Zonoz en 2016 (1087, 1043, 952, 906, 860, 806 et 727 cm^{-1}) pour l'anion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ [113, 175, 180].

Le spectre IRTF du AlW12 fait ressortir quatre (04) bandes d'absorption entre 1100 et 600 cm^{-1} et attribuables aux vibrations de valence des liaisons $\text{W}=\text{O}$ (à 955 cm^{-1}), $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (885 et 791 cm^{-1}) et $\text{Al}-\text{O}$ (736 cm^{-1}). Ces bandes apparaissent à des nombres d'ondes très proches de ceux décrits par Cowan *et al.* en 2001 (956 , 880 , 798 et 757 cm^{-1}), par Zeiri *et al.* en 2013 (963 , 882 , 800 et 758 cm^{-1}), par Neyman *et al.* en 2012 (955 , 890 , 798 , 754 cm^{-1}) et par Weinstock *et al.* en 1999 (972 , 899 , 795 , 747 cm^{-1}) lors de la caractérisation infrarouge de l'anion $[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ synthétisé dans leurs travaux respectifs [118, 173, 181, 182]. Le spectre IRTF du AlW11 présente des bandes d'absorption attribuables aux vibrations de valence des liaisons $\text{W}=\text{O}$ (932 cm^{-1}), $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (868 et 827 cm^{-1}), $\text{Al}-\text{O}$ (754 et 701 cm^{-1}). Ces bandes de vibration sont très proches de celles présentées par Cowan *et al.* en 2001 (937 , 868 , 789 , 755 et 704 cm^{-1}), par Neyman *et al.* en 2012 (948 , 865 , 838 , 751 et 705 cm^{-1}) et par Weinstock *et al.* en 1999 (937 , 868 , 789 , 756 , 704 cm^{-1}) [118, 181, 182].

Bien que les résultats obtenus de ces caractérisations IRTF soient en accord avec la littérature, ils ne suffisent pas à eux seuls pour confirmer les synthèses des différents POMs ciblés dans ce travail. Ils doivent être associées à des études de voltammétrie cyclique afin de conforter les conclusions faites dans cette partie.

2.1.2. Voltammétrie cyclique

Dans des conditions expérimentales contrôlées (nature de l'électrode de travail et pH du milieu électrolytique), les polyoxométallates présentent un comportement électrochimique qui leur est spécifique. C'est ainsi qu'une analyse par voltammétrie cyclique de POMs, peut permettre par comparaison avec les données de la littérature de confirmer leurs synthèses et leurs puretés [77, 183]. Les Figures 59a, 59b, 59c et 59d présentent les voltammogrammes cycliques (VCs) respectifs des polyoxométallates (PW11, PW12, AlW11 et AlW12) sur une électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage de 20 mV/s .

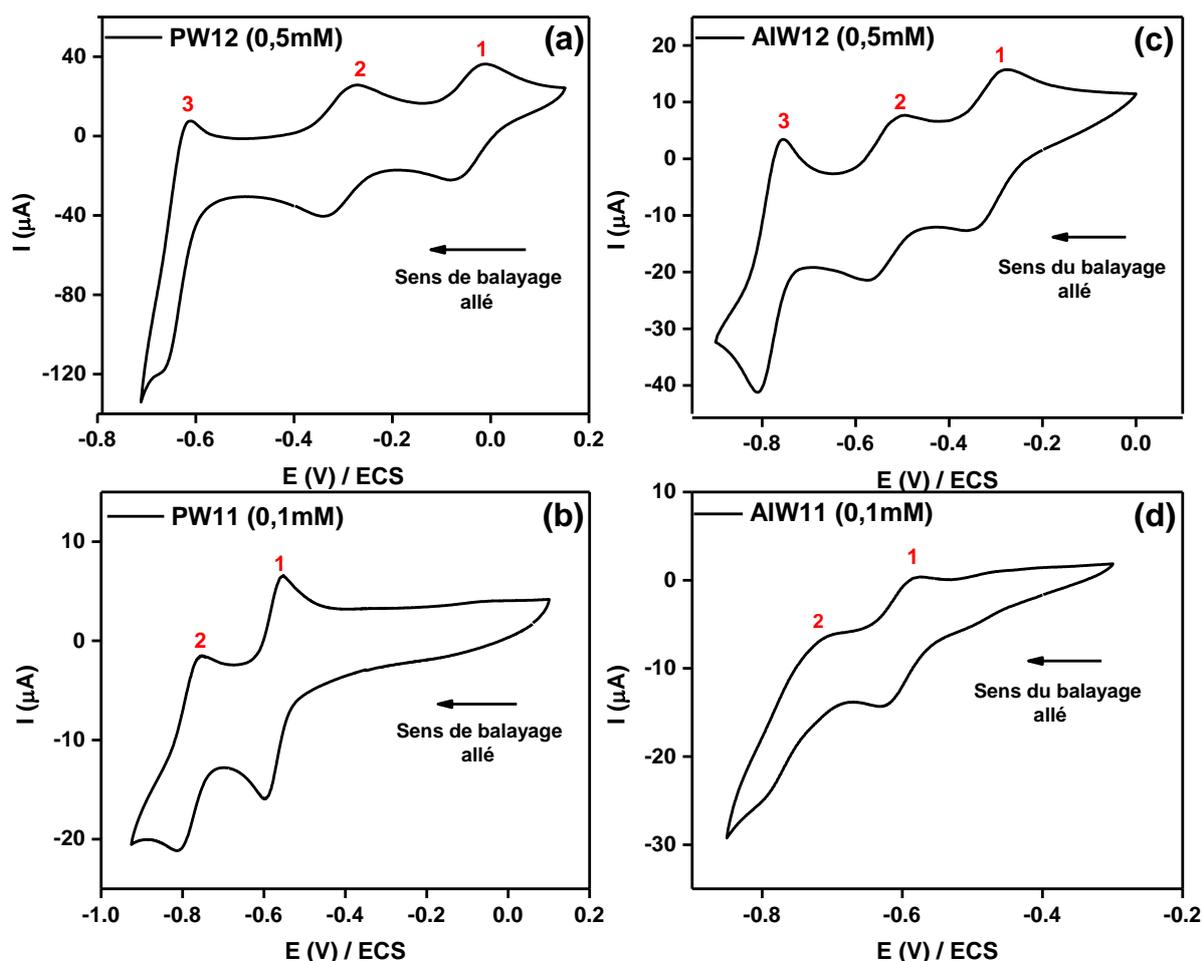
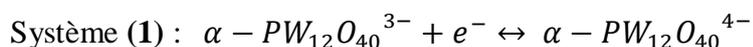
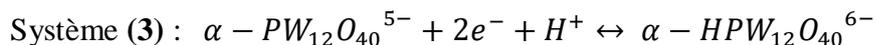
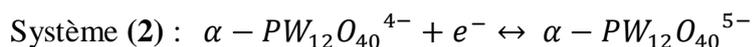


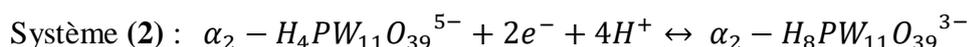
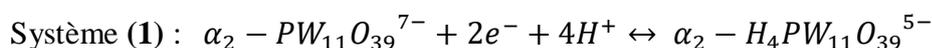
Figure 59. Voltammogrammes cycliques du PW12 (a) en milieu H_2SO_4 (1M), du PW11 (b) en milieu Na_2SO_4 (0,2M) / H_2SO_4 (pH = 2,03), du AIW12 (c) en milieu CH_3COO^- (0,2M) / CH_3COOH (pH = 5,32) et du AIW11 (d) en milieu Na_2SO_4 (0,2M) / H_2SO_4 (pH = 2,03)

Le VC du PW12 (Figure 59a) présente trois systèmes redox réversibles et centrées aux potentiels -39,5 mV/ECS ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = 61$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 0,94$) ; -310 mV/ECS ($\Delta E_p = 60$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,06$) et -639 mV/ECS ($\Delta E_p = 46$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,03$) respectivement mono-électroniques (1 et 2) et bi-électronique (3). Ce résultat est en accord avec des travaux de Ojani et *al.* en 2008 et de Yang et *al.* en 2018, dans lesquels trois systèmes redox (mono et bi-électronique) ont également été mises en évidence lors de l'étude par voltammétrie cyclique de l'anion $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ en milieu H_2SO_4 (1M) sur électrode de carbone vitreux et à pate de carbone respectivement [184-186]. Ces systèmes sont attribuables au comportement électrochimique des centres tungstène (W^{VI}/W^V) du PW12 et peuvent être décrits par les équations redox suivantes [184]:



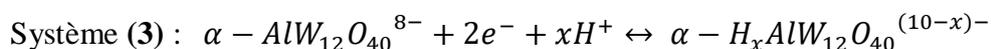
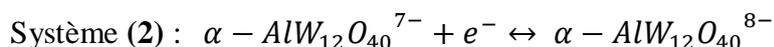
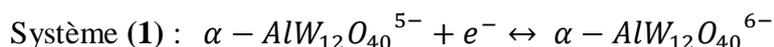


Le voltammogramme cyclique du PW11 (Figure 59b) présente deux vagues (**1** et **2**) réversibles et bi-électroniques centrées aux potentiels -576 mV/ECS ($\Delta E_p = 35$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 0,96$) et -782 mV/ECS ($\Delta E_p = 42$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,04$). Ces deux systèmes redox sont caractéristiques du comportement électrochimique du PW11 en milieu acide et constituent également une preuve de synthèse et de pureté de ce composé [187]. Le système redox '1' du PW11 résulte de la fusion des deux vagues mono-électroniques (1 et 2) de l'équivalent saturé PW12 [180]. Les équations électrochimiques permettant de décrire ces systèmes redox sont les suivantes :

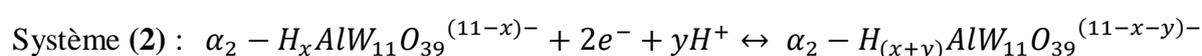
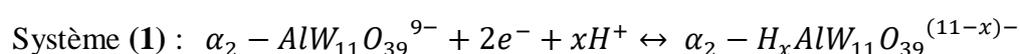


Ces résultats électrochimiques mettent également en évidence les caractères électroactifs et oxydants du PW11 et du PW12 au regard du sens du premier balayage.

La Figure 59c présente le voltammogramme cyclique du AlW12 en milieu tampon acétate. Le comportement électroactif du AlW12 est confirmé par la présence de trois systèmes redox (**1**, **2** et **3**) centrés aux potentiels -311 mV/ECS ($\Delta E_p = 72$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 0,96$), -539 mV/ECS ($\Delta E_p = 67$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,00$) et -782 mV/ECS ($\Delta E_p = 37$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,00$) respectivement mono-électroniques (1 et 2) et bi-électronique (3). Ce voltammogramme est similaire à ceux présentés par Zeiri et *al.* en 2013 et par Tanuhadi et *al.* en 2020 lors de l'analyse électrochimique de l'anion $[AlW_{12}O_{40}]^{5-}$ dans leurs travaux respectifs [173, 188]. Tout comme dans le cas du PW12, ces trois systèmes sont attribuables au comportement électrochimique des centres tungstène du AlW12 et les équations redox correspondantes sont :



Le voltammogramme cyclique du AlW11 présente deux systèmes redox '1' et '2' (quasi réversibles et biélectroniques) autour de -603 mV/ECS ($\Delta E_p = 45$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 0,92$) et de -755 mV/ECS ($\Delta E_p = 72$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,53$) mettant ainsi en évidence le comportement électroactif de ce composé et son caractère oxydant au regard du sens du premier balayage lors de l'enregistrement du voltammogramme cyclique. Ce résultat est en accord avec celui décrit par Bian en 2011 [189]. Tout comme dans le cas du POM mono lacunaire PW11, le système redox '1' du AlW11 résulte de la fusion des deux vagues mono-électroniques (1 et 2) de son équivalent saturé (AlW12). Cela constitue aussi un critère de synthèse effective du AlW11. Les équations redox définissant ces systèmes sont :



Ces résultats électrochimiques confortent les conclusions faites lors des analyses infrarouges et permettent ainsi de confirmer de façon beaucoup plus sereine la synthèse et la pureté des POMs devant servir comme inhibiteurs de corrosion dans cette partie du travail (α -H₃[PW₁₂O₄₀], α_2 -K₅[PW₁₁O₃₉], α -H₅[AlW₁₂O₄₀] et α_2 -K₉[AlW₁₁O₃₉]). Cependant, il est important de s'assurer de leur intégrité structurale dans le milieu corrosif choisi pour l'étude.

2.2. Etude de la stabilité des polyoxométallates lacunaires et de leurs équivalents saturés en milieu NaCl

Pour confirmer la stabilité des POMs synthétisés dans les conditions expérimentales des mesures de la corrosion, les spectres UV-visible de ces oxydes métalliques ont été enregistrés dans une solution de NaCl 0,1M. Une concentration de 100 ppm pour chaque POM a été utilisée pour cette étude. Les résultats obtenus sont présentés par les Figures 60a, 60b, 60c et 60d.

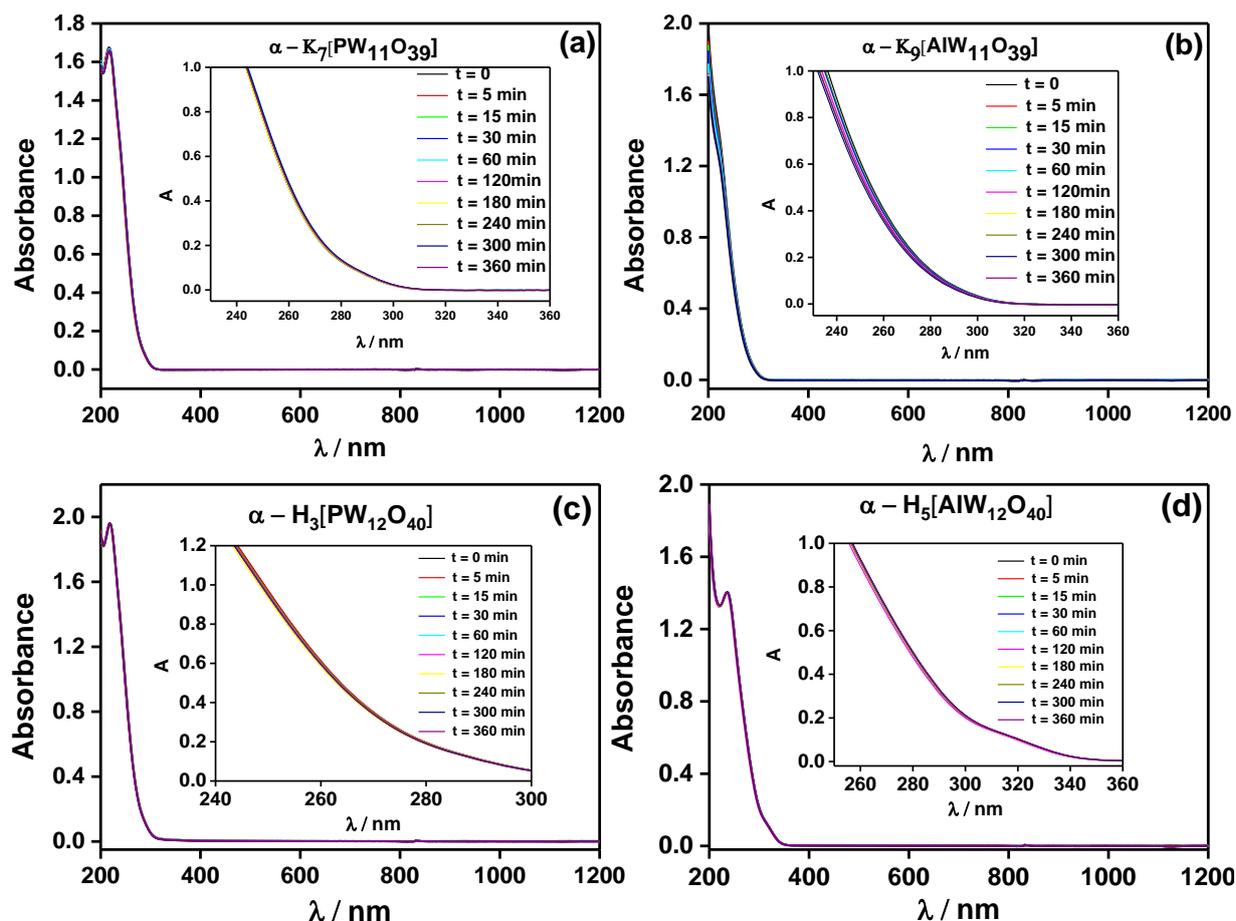


Figure 60. Spectres UV-Visibles du PW11 (a), du AIW11 (b), du PW12 (c) et du AIW12 (d) en milieu NaCl 0,1M

Pour les solutions contenant le PW11, le AIW12 et le PW12 (Figures 60a, 60c et 60d), les superpositions des différents spectres UV-visible obtenus pendant 6 heures en milieu NaCl 0,1 M montrent que les empreintes spectrales de ces POMs ne varient pas durant cet intervalle de temps. Ces spectres sont rigoureusement superposables pour chacun de ces composés, indiquant ainsi qu'ils sont parfaitement stables dans ce milieu, conservant alors leurs structures [80]. Concernant la solution de AIW11, la superposition des spectres UV-visible présente un léger décalage entre le spectre UV-vis enregistré à $t = 0$ et celui enregistré à $t = 6$ h. La variation relative entre les absorbances mesurées à $\lambda = 240$ nm pendant cet intervalle de temps est inférieure à 10%. Cette observation serait la preuve d'une faible et très lente dégradation de AIW11 en milieu NaCl. Ce POM peut donc aussi être considéré comme relativement stable lors des mesures électrochimiques de corrosion (chronopotentiométrie, SIE et polarisation linéaire) qui ne s'étendent que sur 3h pour une série de mesures.

2.3. Comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de PW11, de AlW11 et de leurs équivalents saturés (PW12 et AlW12) en milieu NaCl 0,1M

Le comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de PW11, de AlW11 et des équivalents saturés PW12 et AlW12 a été étudié grâce à des mesures de chronopotentiométrie, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de voltammétrie à balayage linéaire. La température du milieu agressif est maintenue constante (20°C) durant les mesures.

2.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier XC38 : chronopotentiométrie

Les courbes de chronopotentiométrie obtenues en présence de PW11, de PW12, de AlW11 et de AlW12 sont présentées par les Figures 61a et 61b.

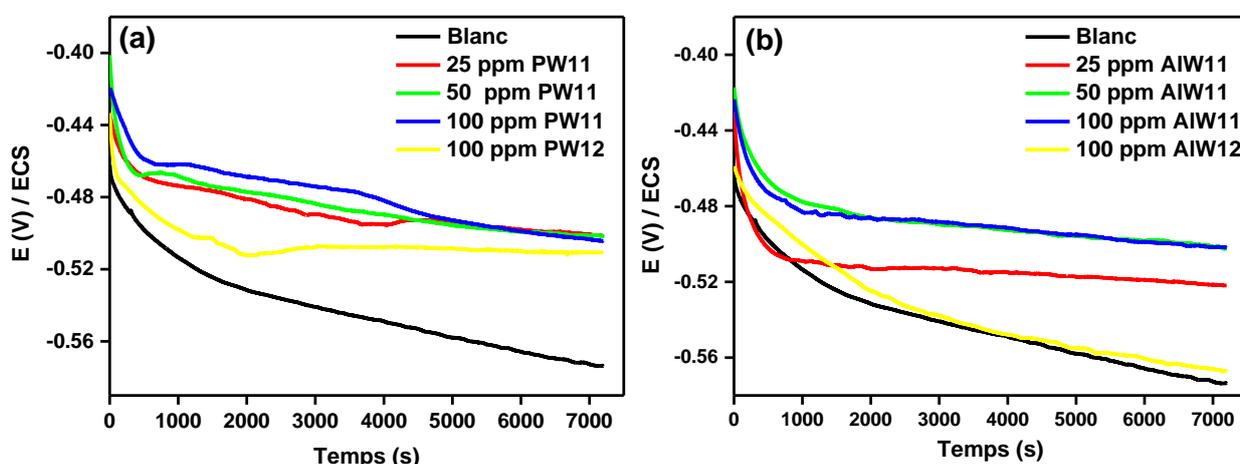


Figure 61. Courbes de chronopotentiométrie de l'acier XC38 en présence de PW11 et de PW12 (a), de AlW11 et de AlW12 (b) en milieu NaCl 0,1M

Dans la solution de NaCl 0,1M ne contenant pas d'inhibiteur (Blanc), le potentiel à circuit ouvert (PCO) de l'acier XC38 diminue fortement entre 0 et 2000 s en raison de la corrosion active du métal. Cette évolution du potentiel est suivie d'une baisse légère du potentiel due à la stabilisation progressive de la vitesse de corrosion. Lorsque l'électrolyte contient une quantité contrôlée de POMs lacunaires (PW11 et AlW11), une forte diminution du potentiel est enregistrée pendant les 500 premières secondes et elle est suivie d'une faible et constante variation du PCO. Ce comportement indique que la présence du PW11 et du AlW11, même à très faible quantité, favorise une stabilisation rapide du potentiel à la surface de l'acier. En présence du PW12 et de AlW12, les courbes de PCO enregistrées ont des allures assez différentes de celles enregistrées en présence de concentrations similaires de POMs lacunaires. Pour le cas du PW12, la stabilisation du potentiel est observée après un temps d'immersion

beaucoup plus important qu'en présence du PW11 alors qu'en présence de AIW12, la courbe de chronopotentiométrie suit quasiment la même tendance qu'en absence d'inhibiteur. Il convient néanmoins de signaler que les courbes de chronopotentiométrie enregistrées en présence de POMs (lacunaires et saturés) sont toutes au-dessus de celle obtenue en absence de POM en solution. Cette observation traduit un déplacement anodique du potentiel de corrosion (E_{corr}) en présence de ces POMs. Les valeurs de E_{corr} obtenues des Figures 61a et 61b sont présentées dans le Tableau XIX.

Tableau XIX. Potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier XC38 en milieu NaCl (0,1M) en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés

Inhibiteur	Concentration (ppm)	E_{corr} (mV / ECS)
Blanc	0	-587
	25	-502
PW11	50	-502
	100	-504
	50	-504
PW12	100	-511
	25	-522
AIW11	50	-503
	100	-502
	50	-551
AIW12	100	-567

En présence de POMs lacunaires, les valeurs de E_{corr} sont toutes déplacées de manière anodique par rapport au contrôle (E_{corr} en absence d'inhibiteur). Des déplacements de potentiels supérieurs à 85mV/ECS en valeur absolue sont enregistrés pour certaines concentrations de POMs lacunaires. De tels résultats traduisent d'un anoblissement de l'acier et d'une influence très marquée des POMs lacunaires sur la cinétique de la réaction anodique du processus de corrosion avec pour conséquence une réduction de la vitesse de corrosion de l'acier XC38 [138]. Des déplacements similaires de potentiel ont été obtenus en présence de PW12, illustrant ainsi le fait que l'activité de ce POM saturé à l'interface métal/électrolyte serait assimilable à celui de son équivalent monolacunaire même si l'action du PW12 semble beaucoup moins marquée. En effet, pour une concentration en PW12 de 100 ppm, le déplacement anodique de potentiel n'est pas aussi important que celui observé avec la même concentration de PW11. En présence de AIW12, les déplacements anodiques de E_{corr} par rapport au contrôle (Blanc) sont moins importants et ils traduisent la faible influence de ce

POM saturé sur la cinétique de la réaction d'oxydation de l'acier contrairement à son équivalent monolacunaire.

Les résultats obtenus de ces études de chronopotentiométrie poussent déjà à présager d'une activité inhibitrice de corrosion des POMs testés (lacunaires et saturés) même s'il est clair au regard des variations du potentiel de corrosion que l'action inhibitrice des POMs lacunaires (PW11 et AIW11) serait beaucoup plus prononcée que celle de leurs équivalents saturés (PW12 et AIW12). Cette observation met en évidence le fait que, la présence de la lacune structurale accentue probablement les propriétés inhibitrices des POMs lacunaires contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Cependant, d'autres mesures électrochimiques restent à faire afin de confirmer cette hypothèse.

2.3.2. Polarisation linéaire potentiodynamique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

Les courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M contenant des POMs lacunaires et des POMs saturés sont présentées par les Figures 62a et 62b. Celles-ci ont été enregistrées à E_{corr} et à une température de 20°C maintenue constante tout au long des mesures.

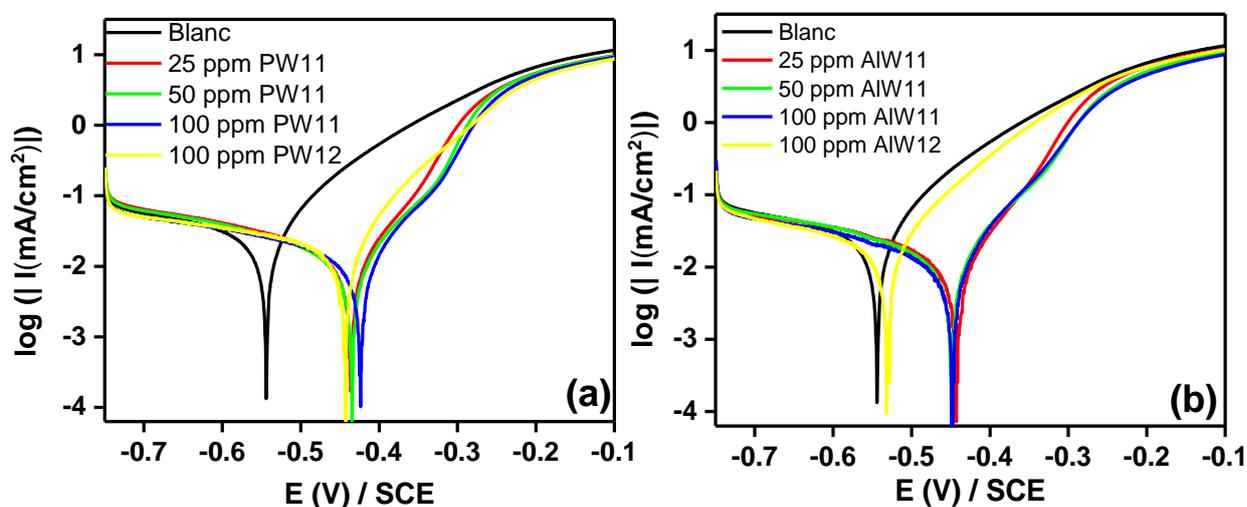


Figure 62. Courbes de polarisation de l'acier XC38 en absence et en présence de PW11, PW12, AIW11 et AIW12 en milieu NaCl 0,1M

Les paramètres cinétiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), courant de corrosion (I_{corr}), résistance de polarisation (R_p), pentes anodique (β_a) et cathodique ($-\beta_c$) de Tafel, pourcentage d'inhibition ($\eta_{I_{corr}}$ et η_{R_p})) obtenus de ces courbes de polarisation sont présentés dans le Tableau XX.

Tableau XX. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés

Inhibiteur	Concentration (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	ΔE (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	R _p (Ω.cm ²)	η _{icorr} (%)	η _{Rp} (%)
PW11	0	-617	-	27,5	132,0	410,5	1050	-	-
	25	-469	148	13,2	71,3	372,0	2341	52,0	55,1
	50	-449	168	11,4	88,7	329,7	2615	58,5	59,8
	100	-463	154	11,6	88,8	444	2530	57,8	58,5
AIW11	0	-617	-	27,5	132,0	410,5	1050	-	-
	25	-477	140	12,0	72,1	410,5	2643	56,4	60,3
	50	-459	158	10,5	98,4	389,1	2846	61,8	63,1
	100	-454	163	10,3	89,0	370,6	2866	62,5	63,4
PW12	0	-617	-	27,5	132,0	410,5	1050	-	-
	50	-456	161	15,6	98,5	452,1	2069	43,2	49,3
	100	-488	129	15,4	103,5	475,8	2085	44,0	49,6
AIW12	0	-617	-	27,5	132,0	410,5	1050	-	-
	50	-531	86	16,0	94,1	479,9	1840	41,8	42,9
	100	-587	30	17,2	116,4	410,2	1794	37,5	41,5

La présence du PW11 (Figure 62a) ou de AIW11 (Figure 62b) pour toutes les concentrations testées entraîne une diminution considérable des densités de courant anodique et un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs. Ce comportement est la preuve d'un caractère d'inhibiteur anodique de la part des POM lacunaires testés [1, 141]. Il faut également signaler qu'une légère augmentation du courant cathodique est observée en présence de ces POMs. Ce type d'observation est généralement faite lorsque des composés inorganiques avec des propriétés oxydantes sont utilisés comme inhibiteurs en milieu proche de la neutralité [1]. Pour des potentiels supérieurs à -0,35 V / ECS, les branches anodiques obtenues pour différentes concentrations de POMs lacunaires présentent toutes des points d'inflexion caractérisés par une augmentation rapide du courant. Au-delà de -0,25 V / ECS, ces branches se superposent presque toutes à la branche anodique de la courbe de polarisation obtenue sans inhibiteur. Une telle observation traduit qu'entre -0,35 et -0,25 V/ECS, une désorption des composés inhibiteur de la surface du métal a lieu et au-delà de ce potentiel la seule protection notée ici est celle fournie par les produits de la corrosion d'où la hausse de courant observée [190, 191].

En présence de POMs saturés (100 ppm PW12 et 100 ppm AlW12), une augmentation de la résistance à la corrosion (baisse du courant anodique par rapport au contrôle) est également visualisée sur les Figures 62a et 62b. Mais les activités inhibitrices de corrosion de ces composés saturés semblent moins prononcées que celles de leurs équivalents mono-lacunaires. En effet, les diminutions des courants anodiques sont moins importantes en présence de PW12 et de AlW12, lorsqu'elles sont comparées aux baisses de courant enregistrées avec des concentrations équivalentes de POMs lacunaires. En plus, le phénomène de désorption perceptible sur les branches anodiques en présence de POMs lacunaires est absent dans ces cas. Cette dernière observation est la preuve d'une meilleure adsorption à la surface de l'acier des POMs lacunaires par rapport aux POMs saturés et elle pourrait même en partie justifier la différence d'activité enregistrée entre ces inhibiteurs.

Les pourcentages d'inhibition calculés à partir des mesures de I_{corr} sont très proches de ceux obtenus à partir des mesures de la résistance de polarisation (R_p) validant ainsi les procédures d'ajustement utilisées pour la détermination des pentes de Tafel (β_a et $-\beta_c$) et de la densité de courant de corrosion. Une comparaison entre les pourcentages d'inhibition déterminés en présence de POMs lacunaires et ceux calculés en présence de POMs saturés met en évidence un meilleur comportement inhibiteur des POMs lacunaires par rapport à leurs équivalents saturés confirmant ainsi les observations faites grâce aux courbes de polarisation. Par exemple, des pourcentages d'inhibition (par rapport à I_{corr}) de 57,8% et 62,5% pour 100 ppm de PW11 et 100ppm de AlW11 respectivement, ont été obtenues à partir des données expérimentales alors que pour des concentrations égales de PW12 et de AlW12 des efficacités inhibitrices plus faibles ont été enregistrées (44,0% et 37,5 % respectivement). Cependant, les efficacités inhibitrices enregistrées en présence des POMs saturés, bien qu'elles soient faibles, illustrent néanmoins le caractère d'inhibiteur de corrosion de ces composés. Ce résultat est en accord avec la littérature, où des POMs saturés ont déjà été utilisés comme inhibiteurs de corrosion de métaux même si leurs capacités inhibitrices n'étaient pas spectaculaires (supérieures à 80%) [31, 34, 81]. Leur activité inhibitrice est d'ailleurs généralement attribuée à leur fort pouvoir oxydant qui favoriserait la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

Sur la base des observations précédentes, un lien pourrait alors être établi entre la lacune présente au niveau des structures du PW11 et du AlW11, leurs adsorptions à la surface de l'acier et leurs efficacités inhibitrices supérieures à celles de leurs équivalents saturés. Il est connu que, les atomes d'oxygène présents au niveau de la lacune des POMs de type Keggin

ont un pouvoir nucléophile assez élevé et sont de ce fait très actifs en termes de formation de liaisons chimiques [30]. Cette capacité pourrait ainsi favoriser leur incorporation dans la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier en milieu NaCl, en accord avec le principe HSAB (Hard Strong Acid Base). Selon ce principe, les acides forts réagissent préférentiellement avec des bases fortes et des acides faibles avec des bases faibles. Ainsi, des centres riches en électron (atomes d'oxygène nucléophiles) peuvent être adsorbés sur des oxydes de fer, eux qui possèdent des centres pauvres en électron à savoir les ions Fer(II) et Fer(III) [1, 192]. Ce mécanisme d'adsorption, qui n'est pas très favorable avec des POMs saturés, favoriserait alors le renforcement de la couche d'oxyde présente à la surface métallique et justifierait également le phénomène de désorption des composés inhibiteurs visualisé sur les courbes de polarisation en présence de POMs lacunaires (PW11 et AIW11).

Une autre analyse du Tableau XX permet de remarquer que les pentes de Tafel anodique (β_a) et cathodique ($-\beta_c$) sont modifiées par la présence de POMs (lacunaires et saturés) en solution. Ce résultat traduit d'une influence de ces composés sur les cinétiques des réactions cathodique et anodique à la surface de l'acier [58]. Cette influence pourrait être justifiée par le fort pouvoir oxydant de ces oxydes métalliques qui favoriserait l'oxydation rapide du Fe(0) en Fe(II) et influencerait favorablement la cinétique de réduction de l'oxygène dissout à l'interface métal/électrolyte [193]. Ces deux mécanismes redox permettraient ainsi la formation rapide d'une couche d'oxyde plus homogène et mieux répartie dans une zone de corrosion active, favorisant alors l'élaboration rapide d'une couche passive à la surface de l'acier (Schéma 1). [11, 194].

2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M

La Figure 63 présentent les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M pour différentes concentrations de POMs.

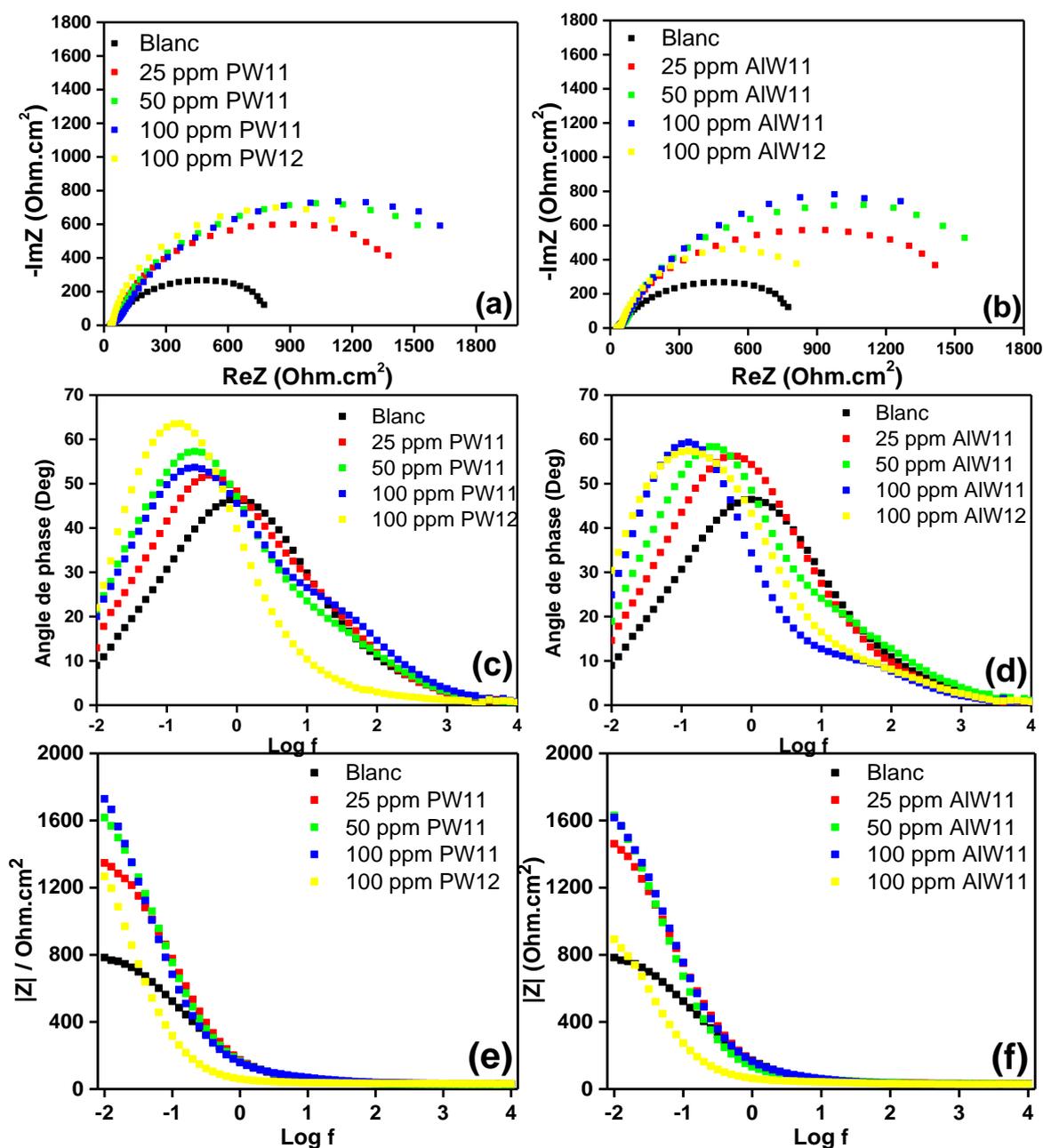


Figure 63. Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés

De l'analyse des diagrammes d'impédance (Figures 63a et 63b, 63e et 63f), il est possible de remarquer que la présence de POMs (saturés ou lacunaires) en solution entraîne une augmentation de l'impédance globale du système électrochimique à basse fréquence, indiquant une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier [97, 126]. L'estimation précise des capacités inhibitrices de corrosion de ces composés se fait par la détermination de paramètres électrochimiques tels que la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance du film à la surface de l'acier (R_f), la résistance de la solution (R_s) et les paramètres des éléments à angle

de phase constante (Q_{dc} : paramètre associé à la capacité de la double couche (C_{dc}) et n_{dc} : paramètre d'homogénéité de la surface). Ces paramètres électrochimiques sont obtenus en modélisant l'interface métal/électrolyte avec des circuits électriques équivalents (CEEs) appropriés.

Les CEEs utilisés dans cette étude de SIE sont présentées par les Figures 64a et 64b en accord avec les diagrammes de phase de Bode (Figures 63c et 63d). En absence d'inhibiteur, le diagramme de phase présente une seule constante de temps attribuable à la double couche électrique. Le CEE proposé pour ce cas (Figure 64a) ne prend en compte que cette seule constante de temps. En présence de POM en solution, le circuit de la Figure 64b a été proposé en supposant que deux constantes de temps (la double couche électrique et la couche protectrice) dirigent les processus électrochimiques à l'interface, ce qui est cohérent avec la présence de deux points d'inflexion sur les diagrammes de Bode correspondants [195].

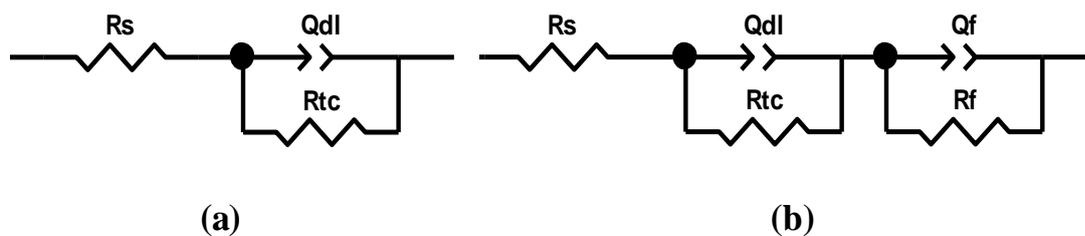


Figure 64. CEEs utilisés pour modéliser l'interface métal/électrolyte en absence d'inhibiteur (a) et en présence de POM en solution (b)

Les données électrochimiques obtenues après modélisation de l'interface sont compilées dans le Tableau XXI. Les valeurs de la capacité réelle de double couche ont été obtenues à partir de la relation de Brug (Equation 26).

Tableau XXI. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de POMs lacunaires et saturés

Inhibiteur	Concentration (ppm)	R _{tc} (Ω.cm ²)	n _{dc}	C _{dc} (mF.cm ⁻²)	R _f (Ω.cm ²)	η _{Rtc} (%)
PW11	0	729	0,66	1,63	-	-
	25	1438	0,82	0,41	25,7	49,3
	50	1915	0,82	0,77	28,1	62,0
	100	2072	0,81	0,37	38,8	64,8
AIW11	0	729	0,66	1,63	-	-
	25	1622	0,79	0,68	8,6	55,0
	50	1844	0,84	0,75	33,4	60,5
	100	2216	0,79	0,43	14,6	67,1
PW12	0	729	0,66	1,63	-	-
	50	1486	0,84	1,97	24,5	50,9
	100	1616	0,90	3,96	9,7	54,9
AIW12	0	729	0,66	1,63	-	-
	50	1124	0,86	3,66	8,5	35,1
	100	1104	0,88	4,43	17,5	34,0

En présence de POMs (lacunaires et saturés) en solution, une augmentation de la résistance de transfert de charge est observée par rapport au contrôle (Blanc). Cette augmentation traduit le fait que la présence de ces composés dans le milieu électrolytique réduit la cinétique de transfert d'électrons à l'interface métal/électrolyte. Cependant, cette résistance au transfert de charge est plus importante en présence de POMs lacunaires qu'en présence de POMs saturés au regard des pourcentages d'inhibition présentés dans le Tableau XXI. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus grâce aux courbes de polarisation (Tableau XX).

Les valeurs de la C_{dc} calculées en présence de POM lacunaires sont inférieures à celles obtenues en absence d'inhibiteur (Tableau XXI). Ce comportement confirme une réduction de l'électricité locale à l'interface en présence de POMs lacunaires en accord avec l'augmentation de la résistance au transfert de charge [196]. Par contre, une augmentation de la C_{dc} est enregistrée en présence de POMs saturées, malgré la légère augmentation de la R_{tc} observée (faible pourcentage d'inhibition). Une observation similaire a été faite par Kakaei et *al.* en 2019 [132]. Cette évolution de la C_{dc} en présence de POMs saturés peut être corrélée : (i) à la nature électroactive du POM car au potentiel où l'expérience de SIE est réalisée, le POM peut être réduit électrochimiquement provoquant ainsi une intensification du transfert de charge à

l'interface ou (ii) au caractère poreux et non protecteur du film de surface formé dans ces conditions. Cependant, la diminution de la C_{dc} enregistrée en présence de PW11 et de AlW11 laisse penser que, malgré le caractère électroactif de ces POMs, la présence de la lacune permet de réduire tout de même le niveau d'électricité locale à l'interface. Ce résultat pourrait être lié à la grande charge anionique de ces POMs lacunaires et au fort caractère nucléophile des atomes d'oxygène présents au niveau des lacunes, qui permettraient un renforcement de la couche d'oxyde présente à la surface du métal. Ce processus de renforcement serait la conséquence de l'incorporation des POMs lacunaires dans la couche et de la formation de composés de surface avec des cations métalliques (Fe^{2+} et Fe^{3+}) présents à proximité de la surface de l'acier [83]. Ces différents mécanismes peuvent alors être corrélés aux meilleurs pourcentages d'inhibition obtenus en présence de POMs lacunaires (64,8% et 67,1% pour 100 ppm de PW11 et 100 ppm de AlW11 respectivement contre 54,9% et 34,0% pour 100 ppm de PW12 et 100 ppm de AlW12 respectivement).

Une analyse supplémentaire du Tableau XXI, permet de remarquer qu'en absence d'inhibiteur, la valeur du paramètre d'homogénéité n_{dc} est presque inférieure de moitié à la valeur idéale '1' (valeur qui caractérise une interface parfaite et homogène sur toute la surface métallique). Cette observation permet de dire que la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier dans cette condition expérimentale est très poreuse et possède de ce fait un caractère faiblement protecteur [2, 53]. Par contre, en présence de POMs (saturés et lacunaires) en solution, les valeurs de n_{dc} enregistrées sont beaucoup plus proches de la valeur idéale. Ce résultat conforte l'idée selon laquelle en présence de POMs en solution, la couche protectrice formée présente un niveau d'homogénéité plus important. Cette particularité pourrait également justifier les valeurs de la R_{tc} beaucoup plus grandes, enregistrées dans ces conditions expérimentales par rapport au contrôle (Blanc).

2.4. Comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence de POMs lacunaires en milieu NaCl 0,1M désaéré

Les résultats obtenus des courbes de polarisation de la Figure 62 ont montré que le PW11 et le AlW11 n'ont qu'une faible influence sur les processus cathodiques, faible influence caractérisée par une légère hausse du courant cathodique. Ces observations traduisaient le fait qu'en plus de la réduction de l'oxygène dissout, la réduction du POM à la surface de l'acier devrait aussi être prise en compte dans le processus cathodique. Dans le but de confirmer la capacité des POMs à se réduire à la surface de l'acier en milieu NaCl 0,1M et de déterminer

l'effet que cela pourrait avoir sur la résistance à la corrosion du système, des études électrochimiques de l'acier XC38 ont été réalisées dans une solution de NaCl 0,1M désaérée en absence et en présence de PW11. En outre, les POMs lacunaires ont montré un comportement d'inhibiteurs anodiques contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. L'évaluation des propriétés inhibitrices de ces composés en milieu désoxygéné devrait également permettre de conclure quant à l'intervention de l'oxygène dans leur mécanisme d'inhibition afin de pouvoir les classer comme des inhibiteurs oxydants ou alors non oxydants dans ces conditions expérimentales [1].

Les courbes de polarisation et de Nyquist obtenues en condition anaérobie sont présentées par les Figures 65a et 65b respectivement. Les paramètres électrochimiques obtenus de ces courbes sont rapportés dans les Tableaux XXII et XXIII. L'élimination de l'oxygène dissout de la solution a été réalisée par barbotage de l'argon pendant 10 minutes dans la solution de NaCl 0,1M en absence et en présence de POM.

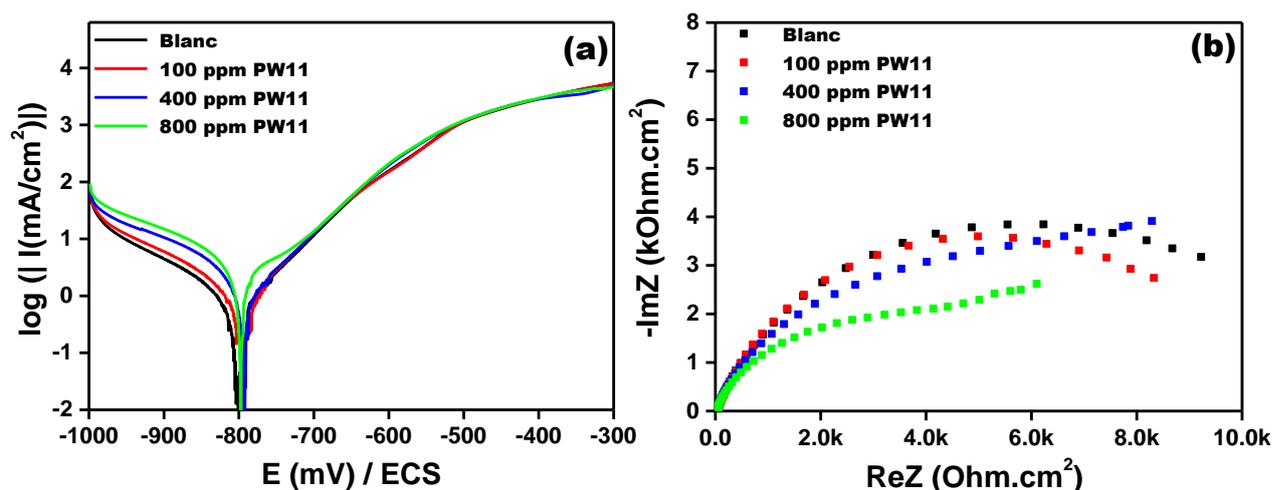


Figure 65. Courbes de polarisation (a) et diagramme de Nyquist (b) de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en présence et en absence de PW11

Dans ce milieu désaérée, la présence de POM dans la solution agressive entraîne une augmentation du courant cathodique (Figure 65a) avec l'augmentation de la concentration du POM. Cette observation est en accord avec l'évolution croissante de I_{corr} (Tableau XXII) pour des concentrations de POM allant de 0 à 800 ppm. Un tel résultat reflète ainsi le fait qu'en absence d'oxygène, la réduction des POMs contrôle le courant cathodique.

Tableau XXII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en absence et en présence de PW11

Inhibiteur	Concentration (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ω/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	η _{Icorr} (%)	η _{Rp} (%)
PW11	0	-801	0,8	28481	84,4	142,2	-	-
	100	-795	1,1	23470	91,4	138,9	-	-
	400	-791	2,1	13804	89,7	181,7	-	-
	800	-797	3,2	7342	102,5	197,3	-	-

Tableau XXIII. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de Nyquist de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M désaéré en absence et en présence de PW11

Inhibiteur	Concentration (ppm)	R _{tc} (Ω.cm ²)	n _{dc}	Q _{dc} . 10 ⁻³ (s ^α .Ω ⁻¹ cm ⁻²)	η _{Rtc} (%)
PW11	0	9310	0,79	0,30	-
	100	8619	0,80	0,31	-
	400	5675	0,76	0,32	-
	800	3963	0,68	0,32	-

Une analyse de la Figure 65b permet également de remarquer une réduction du diamètre des demi boucles capacitives de Nyquist lorsque la concentration de PW11 augmente, en accord avec la diminution progressive de la R_{tc} enregistrée (Tableau XXIII). Ce comportement serait la preuve d'une accentuation de l'activité de transfert électronique en présence de PW11 probablement causée par sa réduction électrochimique à la surface du métal.

La présence du PW11 en milieu NaCl désaéré a donc plutôt un effet stimulant sur le phénomène de corrosion comme le montre les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique. Ce comportement traduit le fait que l'oxygène joue un rôle dans le mécanisme d'inhibition du PW11 et très probablement aussi sur celui du AlW11 car les mécanismes d'action de ces deux POMs mono-lacunaires sont identiques au regard des observations faites lors des mesures électrochimiques réalisées en milieu NaCl 0,1M.

Sur la base des résultats obtenus de cette analyse en milieu désaéré, le PW11 et le AlW11 peuvent être considérés comme des inhibiteurs anodiques de type non-oxydants c'est-à-dire qu'ils agissent de manière concertée avec l'oxygène dissout afin de permettre la formation rapide d'une couche d'oxyde plus stable et plus protectrice à la surface de l'acier XC38.

2.5. Analyses de la surface de l'acier XC38 : aspect visuel, MEB et EDX

2.5.1. Aspect visuel de la surface de l'acier en absence et en présence de POMs

Les images en taille réelle de la surface de l'acier après 5 h d'immersion en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de 100 ppm de PW11, 100 ppm de AlW11, 100 ppm de PW12 et 100 ppm de AlW12 sont présentées par les Figures 66a, 66b, 66c, 66d et 66e respectivement.

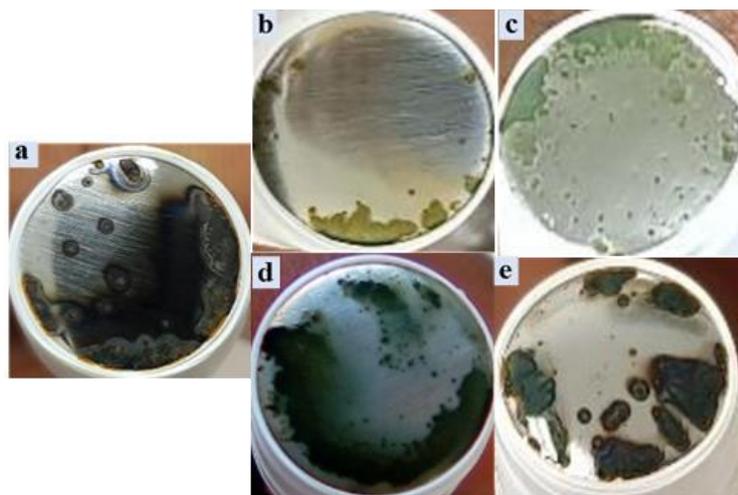


Figure 66. Aspect visuel de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence (a) et en présence de PW11 (b), de AlW11 (c), de PW12 (d) et de AlW12 (e)

En absence de POM (Figure 66a), la surface de l'électrode présente des niveaux de dégradation importants et est couverte de grandes zones brunâtres et sombres, conséquentes à une oxydation de l'acier. Ces zones résultent de la formation d'une couche d'oxyde poreuse et très peu protectrice en accord avec les données de SIE enregistrées en absence d'inhibiteur [2]. Cette observation confirme ainsi que l'acier subit une corrosion quasi générale dans cette condition expérimentale.

Lorsque les POMs lacunaires PW11 et AlW11 sont ajoutés dans le milieu agressif (Figures 66b et 66c) des dépôts verdâtres sont visibles à la surface du métal. Ces zones correspondent vraisemblablement à des couches d'oxyde enrichies en Fer(II) et issues de réactions entre les produits de l'oxydation de l'acier et les produits de la réduction de l'oxygène dissout [53].

En présence de PW12 et de AlW12 (Figures 66d et 66e), les couches formées à la surface de l'acier ont des textures qui tendent à rappeler celles de la couche formée à la surface de l'acier en absence d'inhibiteur même si les niveaux de dégradation paraissent moins importants. Cette différence au niveau des aspects visuels de la surface du métal en présence de POMs lacunaires

et de POMs saturés est une conséquence de la différence d'activité inhibitrice entre les POM lacunaires et leurs équivalents saturés. L'activité inhibitrice des POMs lacunaires favoriseraient donc la formation d'une couche d'oxyde enrichie en Fer(II). D'ailleurs, il est connu qu'en milieu neutre ou alcalin, les couches d'oxyde présentant de forts ratios Fe(II)/Fe(III) sont très protectrices [52]. Cette propriété justifierait donc la nature plus protectrice de la couche d'oxyde formée en présence de POMs lacunaires et par conséquent leur activité inhibitrice supérieure en accord avec les résultats électrochimiques.

2.5.2. Analyses MEB et EDX de la surface de l'acier en absence et en présence de POMs

Les images MEB et les analyses EDX des échantillons d'acier XC38 en milieu NaCl 0.1 M après 5 h d'immersion en l'absence et en présence de POMs sont présentées par les Figures 67a, 67b et 67c. Deux POMs ont été sélectionnés pour les caractérisations de surface, le PW11 (POM lacunaire le plus stable dans le milieu corrosif) et le AIW12 (POM saturé ayant présenté la plus faible efficacité inhibitrice).

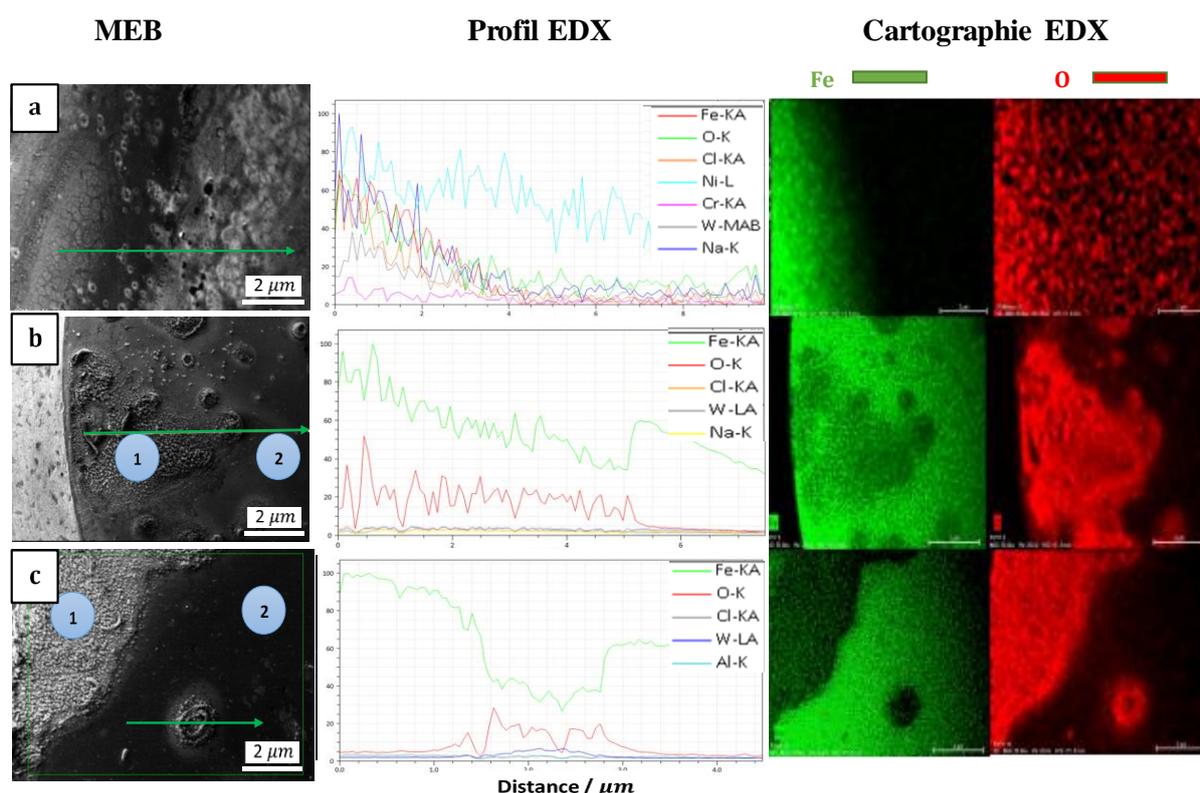


Figure 67. MEB, profil EDX et cartographie EDX de la surface de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1 M en absence d'inhibiteur (a) et en présence de 100 ppm de PW11 (b) et de 100 ppm d'AIW12 (c)

Sur la Figure 67a (acier XC38 en absence de POM), des dommages importants sont visibles sur la surface du métal avec de nombreuses fissures et piqûres causées par les ions chlorure [1, 11, 24, 197]. L'analyse EDX de la surface de l'acier a montré une corrosion quasi générale avec formation d'une couche d'oxyde au regard de la répartition des éléments Fer et Oxygène présentée par la cartographie EDX de la surface analysée. Cependant, en raison de la présence de piqure et de fissure sur cette couche d'oxyde, celle-ci doit être poreuse et par conséquent très peu protectrice contre le processus de corrosion. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec la faible résistance à la corrosion de l'acier XC38 enregistrée sur les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist en absence de POMs en solution.

Par contre, le balayage de la surface de l'acier en présence de PW11 et de AIW12 présente deux zones principales (notées '1' et '2' sur les Figures 67b et 67c). La zone '1' correspond à la couche visible sur les contours de l'acier en présence de POM (Figure 67). La zone '2' présente une surface quasiment intacte et exempte de toute forme de corrosion. Très peu de sites de corrosion localisés sont visibles sur la surface de l'acier en présence de POM, preuve d'une inhibition probable du phénomène de corrosion par piqûre induit par les ions chlorure. L'inhibition de la corrosion par piqûre du POM peut être obtenue par : (i) l'amélioration de la nature protectrice du film en modifiant sa composition et sa structure ; (ii) la réduction des imperfections du film ; et (iii) la réduction du degré d'adsorption des anions sur le film d'oxyde suite à une adsorption compétitive avec d'autres espèces chimiques [1, 194]. En se basant sur la charge négative élevée des POMs (qui pourrait entraîner une adsorption compétitive entre ces oxoanions et les anions de chlorure) et leur fort caractère oxydant (qui favoriserait la formation d'une couche d'oxyde plus homogène et plus protectrice), les trois mécanismes d'inhibition de la corrosion par piqure sont donc envisageables dans ce cas de figure.

Une analyse EDX de la zone '1' a montré un profil assez similaire entre les éléments Fer et Oxygène en présence de POM, preuve de la présence d'une couche d'oxyde sur cette zone qui dans le cas des POMs lacunaire serait enrichie en Fer(II) comme illustré par les Figures 66b et 66c. En effet, la présence importante d'élément Fer au niveau de cette couche serait la preuve de la formation d'une couche d'oxyde mieux répartie et donc beaucoup plus protectrice. D'ailleurs lorsqu'une comparaison est faite entre la cartographie EDX de la zone '1' en présence de POM lacunaire et celle de la même zone en présence de POM saturé, il est facile de constater que la proportion de Fer à cette zone est plus importante en présence de POM lacunaire.

En somme, les résultats obtenus de ces analyses de surface de l'acier XC38 en absence et en présence de POMs permettent de dire que, l'activité inhibitrice des POMs lacunaires consisterait donc à favoriser la formation rapide d'une couche d'oxyde protectrice enrichie en Fe(II) et uniformément répartie au niveau des zones de corrosion préférentielles à la surface de l'acier.

2.6. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl en présence de POMs

2.6.1. Elucidation du mécanisme d'inhibition

Un mécanisme décrivant l'action des POMs en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier a été proposé sur la base des résultats expérimentaux précédemment décrits. Les informations relatives à la réactivité des POMs et les données obtenues lors des études électrochimiques et des caractérisations de surface ont permis de mieux élucider le mécanisme d'action proposé (Schéma 5).

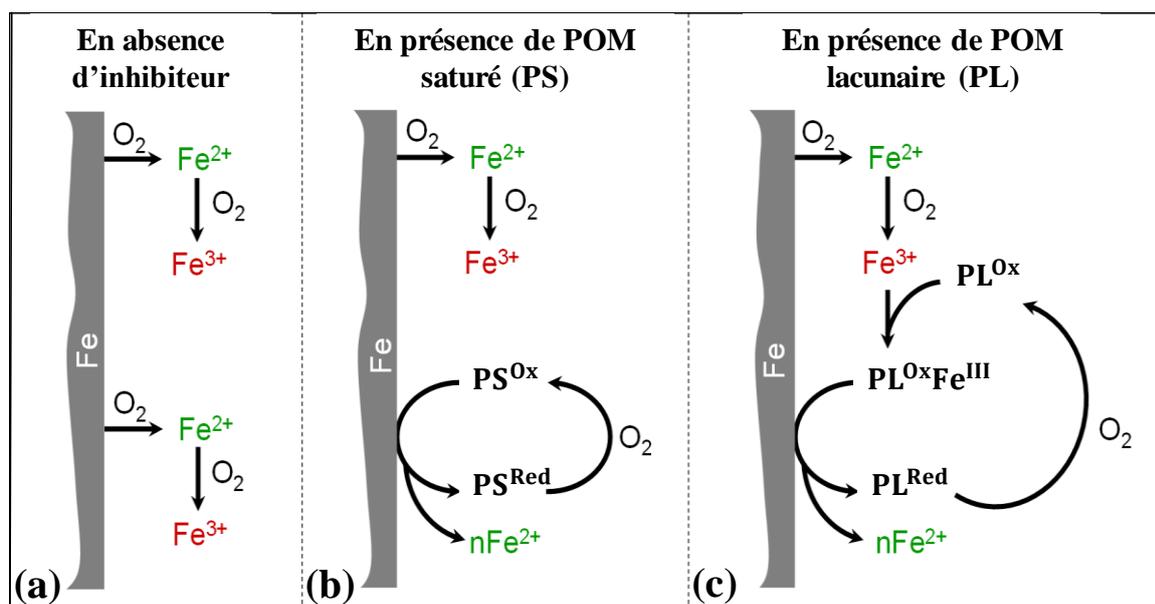


Schéma 5. Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des polyoxométallates en milieu NaCl 0,1M

Pour faciliter la présentation de ce mécanisme, il convient de rappeler le mécanisme de formation de la couche d'oxyde lors de la corrosion de l'acier en milieu NaCl. Lorsque l'acier est immergé dans une solution de NaCl en absence de POM, la réaction qui contrôle le courant cathodique est la réduction de l'oxygène dissous (Equation 4) [1]. Par un processus

d'oxydoréduction, cette réaction induit l'oxydation du Fe(0) avec formation de l'hydroxyde de Fe(II) par réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions OH^- (Equation 5). Cet hydroxyde, n'étant pas stable en présence d'oxygène à un pH proche de la neutralité, est ensuite oxydé en FeOOH (Schéma 5a, Equation 38) :



De manière concrète, le produit de cette oxydation est un mélange complexe d'oxydes et d'oxyhydroxydes de Fe(III) et de Fe(II) hydratés ou non (α -FeOOH, β -FeOOH, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc) [198]. C'est un mélange noir-rouille qui se trouve généralement sur les échantillons d'acier oxydé en milieu proche de la neutralité, comme le montre la Figure 66a. Lorsque cette couche se forme rapidement et de manière uniforme, elle agit comme une barrière qui réduit la vitesse d'accès de l'oxygène dissous à la surface du métal et assure ainsi une protection contre la corrosion. Cependant, lorsque le rapport Fe(II)/Fe(III) de cette couche est faible, celle-ci est facilement détruite par les ions chlorure permettant alors à l'oxygène dissous d'accéder directement à la surface du métal [52]. Ainsi, l'action d'un bon inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu chloruré à un pH proche de la neutralité consisterait à favoriser la formation rapide de couches d'oxyde riches en Fe(II) et à réduire la concentration d'oxygène dissous à proximité de la surface du métal.

Lorsque l'acier est immergé dans une solution de NaCl en présence de POMs, saturés ou lacunaires, deux réactions cathodiques ont lieu à la surface de l'acier, la réduction de l'oxygène dissous et la réduction des POMs comme démontré lors des mesures électrochimiques en milieu désaérée. Le courant cathodique est alors contrôlé par ces réactions. Cependant, selon que le POM soit saturée ou lacunaire, sa réduction à la surface de l'acier aura des conséquences différentes sur la nature et la quantité des cations métalliques présents à l'interface métal/électrolyte et susceptibles de participer à la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

En présence de POM saturé (PS^{Ox}) dans la solution corrosive, Le PS^{Ox} oxyde le Fe(0) en Fe(II) et sa forme réduite (PS^{Red}) réagit localement avec l' O_2 dissous présent à l'interface pour être régénéré en PS^{Ox} comme le montrent les équations 38 et 39 [34, 85, 193]. Le cycle peut se poursuivre sans que l'oxygène n'accède directement à cette zone de la surface de l'électrode. Dans les zones non accessibles par le POM, le Fe(II) est directement oxydé en Fe(III) par l'oxygène. Le schéma 5b résume ce mécanisme





En présence de POM lacunaire (PL^{Ox}) en solution, deux schémas réactionnels sont possibles:

- (i) Le PL^{Ox} oxyde directement le métal pour former le Fe(II) et le POM lacunaire réduit (PL^{Red}) (Equation 41) qui ensuite réagit avec l'oxygène dissout pour reformer le PL^{Ox} (Equation 42);
- (ii) Le PL^{Ox} réagit avec les ions Fe³⁺ produit par oxydation du Fe²⁺ en présence de O₂ pour former un POM substitué au Fe(III) (PL^{Ox}Fe^{III}) (Equation 43). En effet, les cations métalliques tels que le Fe³⁺, le Cu²⁺ et le Mn²⁺ sont capables par simple réaction d'addition de combler les lacunes des POMs insaturées [199]. Le PL^{Ox}Fe^{III} oxyde ensuite le métal pour générer du Fe(II) et le POM lacunaire réduite (PL^{Red}), comme l'illustre l'équation 44. Cette équation s'inspire des travaux de Keita et *al.* en 2004, qui ont montré que la réduction de POMs substitués au Fe(III) dans une solution électrolytique contenant des ions chlorure entraîne pour des raisons de stabilité, la libération du Fe(II) de la structure du POMs substitués réduits [183].

Ce mécanisme est illustré de manière simplifiée dans le Schéma 5c.



La présence de POM dans le milieu agressif réduit clairement la concentration en oxygène dissous et en Fe(III) à proximité de la surface de l'acier. Ce phénomène est beaucoup plus marqué en présence de POMs lacunaires, ceci en raison de leur capacité particulière à réagir avec le Fe(III) (Equation 43). Ce mécanisme contribue ainsi à intensifier la quantité de Fer(II) présent à l'interface [194, 200]. La présence de zones verdâtres (enrichies en Fer(II)) sur la surface de l'acier après immersion dans la solution corrosive contenant la POM lacunaire soutient pleinement cette hypothèse. L'action du POM lacunaire (en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier) serait donc très marquée au niveau des processus anodiques par le fait qu'il favorise la formation rapide d'une couche d'oxyde protectrice en présence d'oxygène. Cette propriété confirme d'ailleurs son caractère d'inhibiteur anodique, comme illustré par les courbes de polarisation (Figures 62a et 62b).

2.6.2. Evaluation de l'activité inhibitrice du PW11Fe^{III}

Afin de confirmer le mécanisme d'inhibition proposé en présence de POMs lacunaires, un POM substitué au Fe³⁺ (α -K₄PW₁₁O₃₉Fe(H₂O) en abrégé PW11Fe^{III}) a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0.1M. Avant toutes mesures électrochimiques, ce composé a été caractérisé par voltammétrie cyclique et par spectroscopie UV-vis dans le but de se rassurer de sa synthèse et d'évaluer sa stabilité dans le milieu corrosif. Les résultats obtenus de ces caractérisations sont présentés par les Figures 68a et 68b.

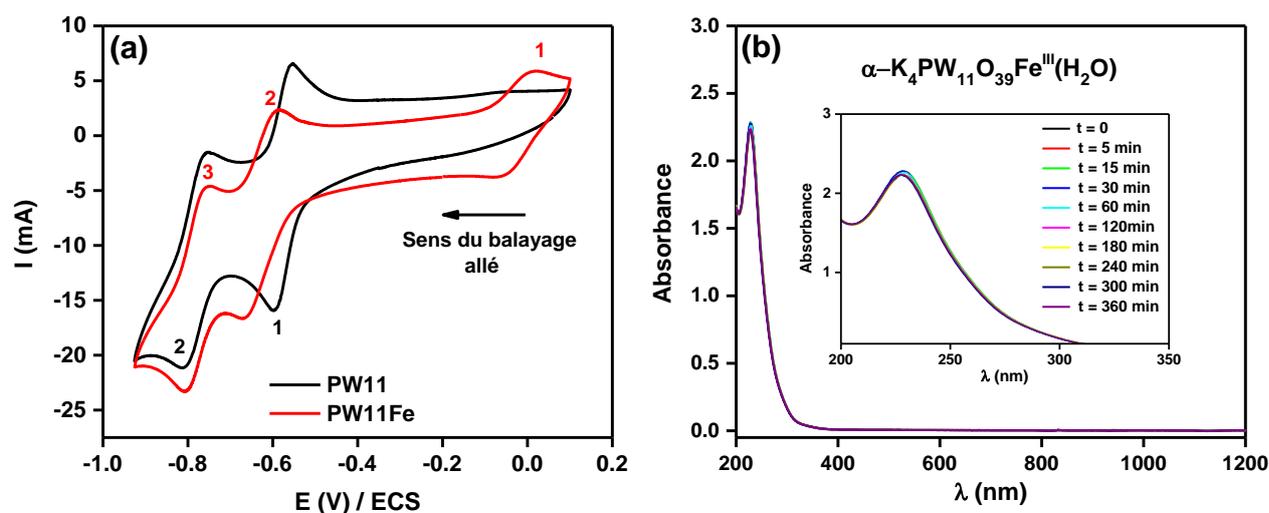


Figure 68. (a) Voltammogrammes cycliques du PW11 et du PW11Fe^{III} en milieu CH₃COO⁻ (0,2M) / CH₃COOH (pH = 5,32) sur électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage de 20mV/s ; (b) Spectres UV-Visibles du PW11Fe en milieu NaCl 0,1M.

Le voltammogramme cyclique du PW11Fe^{III} présente trois systèmes redox centrés aux potentiels : 340 mV/ECS ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = 62$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,00$) ; -625 mV/ECS ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = 50$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,03$) et -776 mV/ECS ($\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = 38$ mV, $I_{pA}/I_{pC} = 1,01$). Les systèmes 2 et 3 (biélectroniques et quasi-réversibles) correspondent au comportement redox des centres tungstène (W^{VI}/W^V) du POM et le système '1' réversible et mono-électronique est attribué au couple redox Fe^{III}/Fe^{II} [187]. L'apparition de ce dernier système (en comparaison avec le voltammogramme du PW11) est la preuve de la synthèse du PW11Fe par fixation du Fe(III) au niveau de la lacune structurale du PW11. Les spectres UV-Vis de la Figure 68b, enregistrés pendant 360 min et en présence de PW11Fe^{III} sont quasiment tous superposables. Ce résultat traduit de la stabilité de ce POM substitué au Fer(III) dans le milieu corrosif. Son activité inhibitrice peut donc être évaluée dans la suite en tenant compte de son intégrité structurale à l'interface métal/électrolyte.

Les données obtenues de l'évaluation électrochimique de la capacité inhibitrice de corrosion du PW11Fe^{III} sont présentées par les Figures 69a (courbes de polarisation) et 69b (courbes de Nyquist). Les paramètres électrochimiques obtenus de ces courbes sont regroupés dans les Tableaux XXIV et XXV.

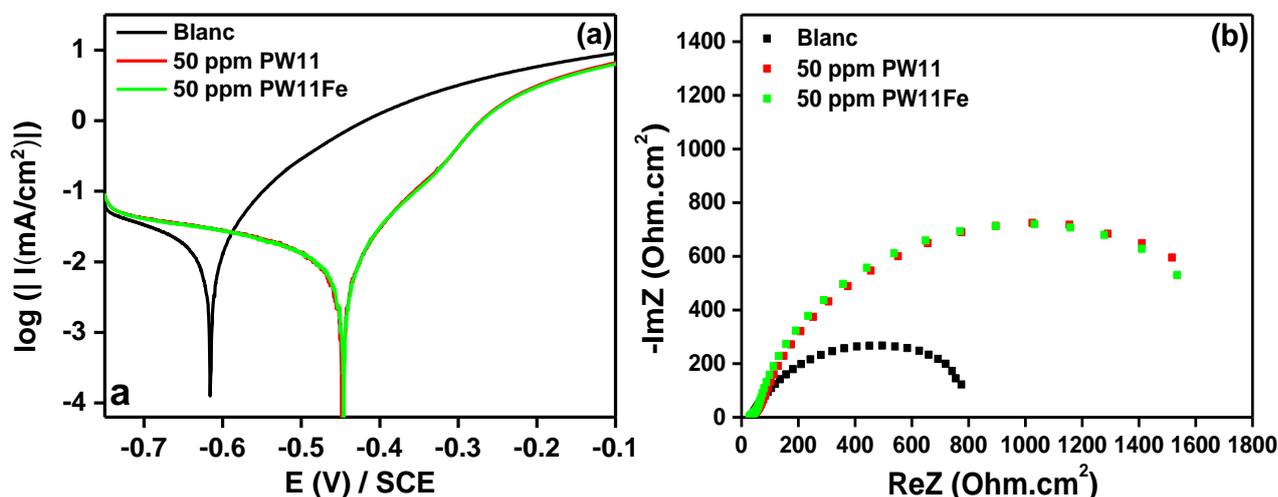


Figure 69. Courbes de polarisation (a) et diagrammes de Nyquist (b) de l'acier XC38 en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe en milieu NaCl 0,1M

Tableau XXIV. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe

Inhibiteur	Concentration (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	ΔE (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega\text{.cm}^2$)	η_{icorr} (%)	η_{R_p} (%)
Blanc	0	-617	-	27,5	132,0	410,5	1050	-	-
PW11	50	-449	168	11,4	88,7	329,7	2615	58,5	59,8
PW11Fe	50	-440	177	11,5	97,3	354,5	2295	58,2	54,2

Tableau XXV. Paramètres électrochimiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de PW11 et de PW11Fe

Inhibiteur	Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega\text{.cm}^2$)	α_{dc}	C_{dc} (mF.cm^{-2})	R_f ($\Omega\text{.cm}^2$)	$\eta_{R_{\text{tc}}}$ (%)
Blanc	0	729	0,66	1,63	-	-
PW11	50	1915	0,82	0,77	28,1	62,0
PW11Fe	50	1836	0,85	1,41	22,5	60,3

Une analyse des Figures 69a et 69b permet de remarquer que les courbes de polarisation et de Nyquist enregistrés en présence de 50 ppm de PW11Fe^{III} sont quasiment superposables aux

courbes obtenues avec une concentration identique de PW11. Cette observation est en accord avec les paramètres électrochimiques obtenus de ces courbes, où des pourcentages d'inhibition très proches ont été calculés dans les deux cas (58,5% et 58,2% par rapport aux mesures de I_{corr} pour 50 ppm de PW11 et pour 50 ppm de PW11Fe respectivement). Comme illustré par l'équation 43, dès que le POM substitué oxyde la surface du métal, son homologue lacunaire réduit est produit et le mécanisme d'inhibition observé est alors comparable à celui du POM monolacunaire. Ce résultat conforte donc le mécanisme d'inhibition proposé plus haut en présence de POMs lacunaires.

2.6.3. Influence de la quantité de POM en solution sur le mécanisme d'inhibition

Malgré des performances intéressantes, des forts pourcentages d'inhibition n'ont pas été obtenus en présence de POMs au regard des mesures électrochimiques réalisées. Ces résultats pourraient être attribuables au fait que l'action des POMs (lacunaires ou saturés) en tant que puissants oxydants et en tant qu'agents de renforcement de la couche d'oxyde est un équilibre fragile qui contrôle l'évolution de la résistance à la corrosion en présence de POMs. En effet, pour des quantités importantes de POM dans le milieu, l'action oxydante pourrait dominer, entraînant la diminution du pourcentage d'inhibition. Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée en réalisant des mesures électrochimiques avec des quantités beaucoup plus importantes de POMs en solution. Les Figures 70a, 70b, 70c et 70d présentent les résultats obtenus. Les données électrochimiques obtenues de ces courbes de polarisation et de Nyquist sont présentées dans les Tableaux XXVI et XXVII.

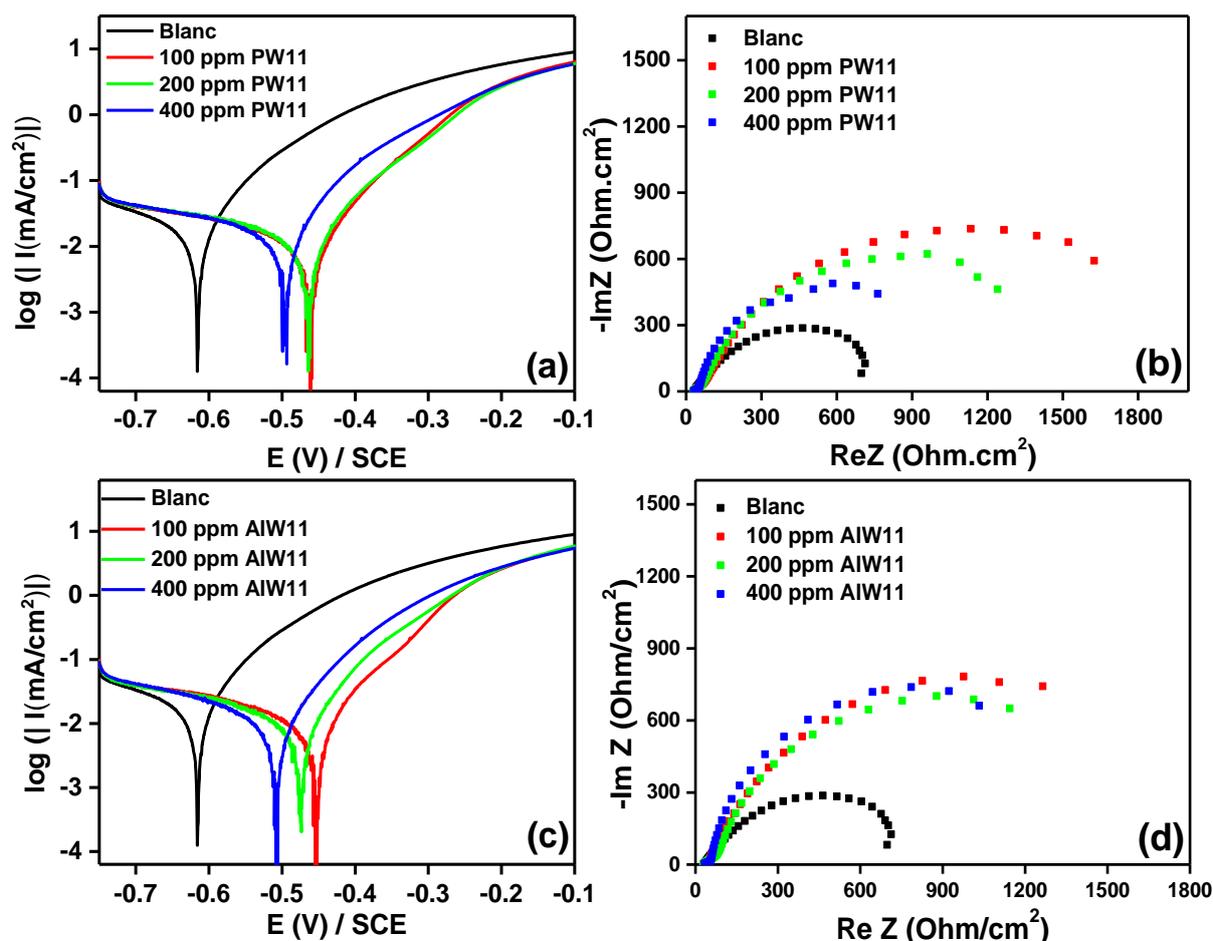


Figure 70. Courbes de polarisation (a et c) et diagrammes de Nyquist (b et d) en absence et en présence de PW11 et de AIW11

Tableau XXVI. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de différentes concentrations de PW11 et de AIW11

Inhibiteur	Concentration (ppm)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ω/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	η _{Icorr} (%)	η _{Rp} (%)
PW11	0	-617	27,5	1050	132,0	410,5	-	-
	100	-463	11,6	2530	98,0	421,8	57,8	58,5
	200	-465	13,9	2253	111,2	501,9	49,5	53,4
	400	-497	16,3	1745	93,8	498,4	28,9	39,8
AIW11	0	-617	27,5	1050	132,0	410,5	-	-
	100	-450	11,4	2411	89,0	373,5	58,5	56,4
	200	-473	16,7	1919	114,0	419,8	39,3	45,3
	400	-503	19,6	1777	121,6	487,5	28,7	40,9

Tableau XXVII. Paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M en absence et en présence de différentes concentrations de PW11 et de AIW11

Inhibiteur	Concentration (ppm)	R _{tc} (Ω.cm ²)	α _{dc}	C _{dl} (mF.cm ⁻²)	R _f (Ω.cm ²)	η(%)
PW11	0	729	0,66	1,63	-	-
	100	2072	0,81	0,37	38,8	64,8
	200	1663	0,82	1,07	32,4	56,2
	400	1126	0,90	3,58	22,3	35,2
AIW11	0	729	0,66	1,63	-	-
	100	2216	0,79	0,43	14,6	67,1
	200	1708	0,87	1,35	57,1	57,3
	400	1675	0,80	3,35	23,3	56,5

De l'analyse de la Figure 70, il en ressort que lorsque la concentration de POM en solution évolue de 100 à 400 ppm, les baisses de courant anodique (Figures 67a et 67c) et les augmentations de diamètre des boucles capacitives (Figures 67b et 67d) visualisées en présence de POMs lacunaires sont beaucoup moins importantes. Cette évolution traduit une réduction des performances inhibitrices de corrosion de ces POMs lorsque leurs concentrations en solution dépassent un certain seuil, à savoir 100 ppm. Cette observation est d'ailleurs confirmée par l'évolution des paramètres électrochimiques (I_{corr} et R_{tc}) et des pourcentages d'inhibition calculés pour des concentrations en POMs de plus en plus grandes. En effet pour des concentrations de 400 ppm de POMs (PW11 et AIW11), des pourcentages d'inhibition calculés par rapport à I_{corr} (Tableau 26) et par rapport avec la R_{tc} (Tableau 27) sont très inférieurs à ceux obtenus en présence de 100 ppm de ces même POMs. De tels résultats traduisent vraisemblablement le fait que pour des concentrations importantes de POMs en solution, leur pouvoir oxydant domine sur leur capacité à renforcer la couche d'oxyde confirmant encore le mécanisme d'inhibition proposé en présence de PW11 et de AIW11. Il est dès lors possible d'arriver à la conclusion selon laquelle l'efficacité inhibitrice observée en présence de POMs et plus précisément en présence de POMs lacunaires serait le résultat d'un fragile équilibre entre leur fort pouvoir oxydant et leur capacité à favoriser la formation rapide d'une couche d'oxyde protectrice enrichie en Fer(II).

CONCLUSION

Ce travail avait pour principaux objectifs d'évaluer les propriétés inhibitrices d'un extrait de plante riche en polyphénols (extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn.) et de deux polyoxométalates lacunaires de type Keggin ($K_7PW_{11}O_{39}$ et $K_9AlW_{11}O_{39}$) contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu chloruré proche de la neutralité, et d'élucider les mécanismes d'inhibition mis en jeu.

La première partie de ce travail a porté sur l'évaluation et l'optimisation des propriétés inhibitrices de l'extrait hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. (EHFP) contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Dans cette partie, il a été tout d'abord question d'extraire la fraction hydroalcoolique des feuilles de *Ficus pumila* Linn. et de la caractériser par spectroscopies IRTF et UV-Vis. Les caractérisations réalisées ont permis de confirmer la présence importante de composés polyphénoliques (166,381 mg EAG /g ES, EAG : équivalent d'acide gallique, ES : extrait sec) et plus particulièrement de flavonoïdes (133,450 mg EQ / g ES, EQ : équivalent de quercétine, ES : extrait sec) dans l'extrait en accord avec la littérature. L'évaluation des propriétés inhibitrices de l'EHFP a été ensuite réalisée grâce aux techniques électrochimiques habituelles lors des études de corrosion (le suivi du potentiel à circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les résultats obtenus ont montré que l'EHFP est un mauvais inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M au regard des faibles pourcentages d'inhibition obtenus (inférieurs à 50%) pour toutes les concentrations en extrait testées. Cette activité inhibitrice médiocre a été attribuée à la forte réactivité entre des composés de l'extrait (polyphénols principalement) et les produits de l'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}). En effet, cette réactivité réduirait de manière importante la quantité de composés de l'extrait susceptible de diffuser à l'interface et donc de s'adsorber à la surface du métal pour former le film protecteur. Les différents résultats obtenus ici ont permis de conforter des données de la littérature selon lesquelles l'utilisation de composés organiques oxygénés pour inhiber la corrosion de l'acier en milieu chloruré proche de la neutralité ne garantit pas toujours une bonne inhibition.

Afin d'optimiser les capacités inhibitrices de l'EHFP, cet extrait a été associé à un sel de zinc ($ZnSO_4$) avec pour objectif de réduire la réactivité des composés de l'extrait vis-à-vis des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . En effet, cette association favorise une diffusion quantitative à l'interface métal-électrolyte des composés de l'extrait fixés aux ions Zn^{2+} . Des mesures électrochimiques couplées à des caractérisations de surface par analyse MEB/EDX ont été ensuite réalisées en présence de formulations EHFP + Zn^{2+} et celles-ci ont prouvé en effet que la présence d'ions

zinc(II) augmente significativement la capacité inhibitrice de l'EHFP contre la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Cependant, des concentrations appropriées d'ions Zn^{2+} et d'extrait de plante sont nécessaires pour avoir une capacité d'inhibition optimale. Les pourcentages d'inhibition les plus élevés (91,3% et 88,9%) ont été obtenus en présence des formulations 200 ppm EHFP + 50 ppm Zn^{2+} et 200 ppm EHFP + 100 ppm Zn^{2+} respectivement. L'importante activité inhibitrice de ces formulations a été attribuée à la réactivité à l'interface métal/électrolyte des complexes organométalliques formés entre les ions zinc et des composés de l'extrait (plus particulièrement des polyphénols) qui favoriseraient la formation d'un film très protecteur à la surface de l'acier. Un mécanisme d'inhibition a été proposé sur la base des résultats électrochimiques obtenus lorsque des formulations de flavonoïde (quercétine), d'acide phénolique (acide gallique) et d'ions zinc sont utilisées pour l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu NaCl 0,1M. Ces formulations à base de composés organiques pures avaient pour but de simuler le comportement inhibiteur obtenu en présence du mélange EHFP + Zn^{2+} . Les différents pourcentages d'inhibition obtenus pour toutes les formulations testées (quercétine + acide gallique, quercétine + Zn^{2+} , acide gallique + Zn^{2+} , quercétine + acide gallique + Zn^{2+}) ont permis de conclure qu'un mécanisme concerté serait responsable de l'efficacité inhibitrice observée lorsque les formulations EHFP + Zn^{2+} sont utilisées pour inhiber la corrosion de l'acier XC38 dans une solution de NaCl. Ce mécanisme qui implique, les ions zinc(II) chélatés, les produits d'oxydation de l'acier (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et les agents complexant du Fer(II) et du Fer(III) contenus dans l'EHFP, favoriseraient l'adsorption des composés inhibiteurs de l'extrait et la formation d'une couche passive de $Zn(OH)_2$ à la surface du métal.

La deuxième partie du travail a consisté à étudier les propriétés inhibitrices de corrosion de deux polyoxométalates lacunaires ($K_7[PW_{11}O_{39}]$ et $K_9[AlW_{11}O_{39}]$ en abrégé PW11 et AlW11). Pour cela, ces oxydes métalliques ont été au préalable synthétisés et caractérisés par spectroscopie IRTF, par voltammétrie cyclique et par spectroscopie UV-Vis avant d'être appliqués aux études d'inhibition. Les synthèses du PW11 et du AlW11 ont été réalisées en suivant des protocoles de synthèse amplement rapportés, les rendements de synthèse étant de 70% et de 27% respectivement. Les caractérisations IRTF, électrochimiques et UV-Vis de ces POMs lacunaires ont permis de confirmer leur synthèse, leur propriété redox et leur stabilité dans le milieu corrosif choisi pour les études d'inhibition (NaCl 0,1M). Les propriétés inhibitrices de ces POMs ont été ensuite évaluées au moyen des techniques électrochimiques usuelles dans le domaine de la corrosion. Les résultats obtenus de ces analyses

électrochimiques ont montré que la présence de POM lacunaire améliore significativement la protection de l'acier XC38 contre la corrosion en milieu NaCl 0,1M. La capacité inhibitrice de ces POMs lacunaires a été comparée à celle de leurs équivalents saturés ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_5AlW_{12}O_{40}$ en abrégé PW12 et AIW12) afin de mettre en évidence la contribution de la lacune structurale du PW11 et du AIW11 dans leur mécanisme d'inhibition. Des pourcentages d'inhibition de 64,8% et de 67,1% ont été obtenus en présence de 100 ppm de PW11 et de 100 ppm de AIW11 respectivement, contre 54,9% et 34,0% pour des concentrations identiques de PW12 et de AIW12. Ce résultat met ainsi en exergue le fait que les POMs lacunaires ont une efficacité supérieure à celle de leurs équivalents saturés lorsqu'ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chloruré proche de la neutralité, prouvant ainsi que la lacune structurale intervient dans leur mécanisme d'inhibition. Ceci a d'ailleurs été confirmé par des analyses MEB et EDX où le plus faible niveau de dégradation de la surface de l'acier a été observé en présence de POMs lacunaires. Ces efficacités inhibitrices du PW11 et du AIW11 sont attribuées à leur capacité à favoriser la formation rapide d'une couche d'oxyde plus dense et plus protectrice ceci en raison de leur fort pouvoir oxydant et de leur habilité à fixer grâce à leur lacune le Fe(III) libre pour former une structure substituée qui elle-même réagit à la surface de l'acier en libérant le Fe(II). Suite à ces différents mécanismes, l'interface se trouve alors enrichi en Fer(II) dans une zone très proche de la surface de l'acier, ce qui conduit alors à la formation d'une couche d'oxyde plus dense, mieux répartie et donc beaucoup plus protectrice vis-à-vis de la corrosion. Cependant, cette inhibition observée en présence de POMs lacunaires serait le résultat d'un fragile équilibre entre leur fort pouvoir oxydant et leur capacité à favoriser la formation rapide d'une couche d'oxyde protectrice enrichie en Fer(II).

Dans la suite des travaux, nous envisageons pour ce qui est des extraits de plante riches en polyphénols, d'étendre leur domaine d'applicabilité dans l'inhibition de la corrosion. Il s'agira par exemple d'évaluer et d'optimiser leur activité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion d'aciers demi durs dans des milieux chlorurés alcalins et simulant le béton. Pour ce qui concerne les polyoxométallates lacunaires, il serait intéressant d'une part, d'investiguer sur de possibles formulations inhibitrices faites à base de POMs lacunaires et de composés organiques (amines, carboxylates et carbohydrates) et d'autre part, d'étendre cette étude d'inhibition de la corrosion des aciers à d'autres polyoxométallates lacunaires appartenant à d'autres familles de POMs.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. V.S. Sastri, Green corrosion inhibitors: theory and practice, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
2. P.A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRC press, Boca Raton, 2010.
3. G. Koch, Cost of corrosion, Trends Oil Gas Corros. Res. Technol. (2017) 3-30.
4. G.A. Jacobson, NACE International's IMPACT Study Breaks New Ground in Corrosion Management Research and Practice, The Bridge, 46 (2016) 30-38.
5. L. Goni, M.A. Mazumder, Green Corrosion Inhibitors, in: A. Singh, Corrosion Inhibitors, IntechOpen, London, 2019, pp. 77-94.
6. P. Pedferri, M. Ormellese, Corrosion science and engineering, Springer, Cham, 2018.
7. V. Moutedé-Madji, Exploitation pétrolière et mutations spatio-économiques dans le Logone oriental (Tchad), L'Harmattan, Paris, 2018.
8. L.L. Duna, G.A. Nguimeya Nguépi, A.B. Tchamba, N. Billong, E. Kamseu, E. Qoku, T.S. Alomayri, T.A. Bier, Engineering and Mineralogical Properties of Portland Cement Used for Building and Road Construction in Cameroon, Int. J. Pavement Res. Technol. (2021) 1-14.
9. L. Seba Minsili, M.M. Mbessa, C. Pettang, N. Damandi Tarang, Toward Preventive Maintenance and Rehabilitation of Bridges in Cameroon, Eur. J. Sustainable Dev. 4 (2015) 63-74.
10. L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera, Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions, Corros. Sci. 51 (2009) 971-978.
11. B. Baroux, La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée, Dunod, Grenoble, 2014.
12. Y. Ma, Y. Li, F. Wang, The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 844-852.
13. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, H.J. Engell, An electrochemical study of phase-transitions in rust layers, Corros. Sci. 23 (1983) 969-985.
14. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, T. Misawa, The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, Corros. Sci. 36 (1994) 283-299.
15. Y. Cheng, M. Wilmott, J. Luo, The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise, Appl. Surf. Sci. 152 (1999) 161-168.

16. B.E. Ibrahimi, J.V. Nardeli, L. Guo, An Overview of Corrosion, in: C.M. Hussain, C. Verma, Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications, ACS Symposium Series, Washington, 2021, pp. 1-19.
17. H. Marmi, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algerie, 2017.
18. M. Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France, 2013.
19. B. Ngouné, Optimisation des procédés d'inhibition de la corrosion électrochimique de l'acier C38 par des extraits d'alcaloïdes, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2021.
20. M. Pryor, M. Cohen, The inhibition of the corrosion of iron by some anodic inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 203-215.
21. C.B. Breslin, G. Treacy, W.M. Carroll, Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1143-1154.
22. W. Badawy, F. Al-Kharafi, The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: I. Passivation in acid solutions, *Corros. Sci.* 39 (1997) 681-700.
23. T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M Na_2SO_4 solution. *Corros. Sci.* 38 (1996) 1223-1234.
24. L. Valek, S. Martinez, D. Mikulić, I. Brnardić, The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline media containing chloride ions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2705-2709.
25. Y.I. Kuznetsov, A.D. Mercer, J.G.N. Thomas, *Organic Inhibitors for Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York, 1996.
26. A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. Kassim, R. Adnan, M.S. Ibrahim, Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 402-417.
27. W. Xu, E.H. Han, Z. Wang, Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 64-75.

28. M. Deyab, Inhibition activity of Seaweed extract for mild carbon steel corrosion in saline formation water, *Desalination*, 384 (2016) 60-67.
29. A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane, Hybrid organic–inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6009-6048.
30. G.C. Lica, K.P. Browne, Y. Tong, Interactions between Keggin-type lacunary polyoxometalates and Ag nanoparticles: a surface-enhanced Raman scattering spectroscopic investigation, *J. Cluster Sci.* 17 (2006) 349-359.
31. D.E. Katsoulis, A survey of applications of polyoxometalates, *Chem. Rev.* 98 (1998) 359-388.
32. J. Bonastre, P. Garcés, F. Huerta, C. Quijada, L.G. Andión, F. Cases, Electrochemical study of polypyrrole/PW₁₂O₄₀³⁻ coatings on carbon steel electrodes as protection against corrosion in chloride aqueous solutions, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1122-1136.
33. S. Herrmann, M. Kostrzewa, A. Wierschem, C. Streb, Polyoxometalate Ionic Liquids as Self-Repairing Acid-Resistant Corrosion Protection, *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 13596-13599.
34. S. Lomakina, T. Shatova, L. Kazansky, Heteropoly anions as corrosion inhibitors for aluminium in high temperature water, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1645-1651.
35. J. Kaur, Pharmacognostical and Preliminary Phytochemical Studies on the Leaf Extract of *Ficus pumila* Linn. *J. Pharmacogn. Phytochem.* 1 (2012) 105–111.
36. J. Kitajima, K. Kimizuka, M. Arai, Y. Tanaka, Constituents of *Ficus pumila* leaves, *Chem. Pharm. Bull.* 46(1998) 1647–1649.
37. N.M Noronha, G.E. Ribeiro, I.S. Ribeiro, M.E. Marques, L.L. Coelho, J.K. Chavasco, Phytochemical profile and antioxidant and antimicrobial activities of hydroethanolic extracts of *Ficus pumila*, *Afr. J. Microbiol. Res.* 8 (2014) 2665–2671.
38. S. Aissat, A. Iost, G. Guillemot, Y. Benarioua, M. Mechmeche, Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation d'un traitement de diffusion et d'un revêtement pour l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers à bas carbone, *Mech. Ind.* 12 (2011) 379-387.
39. M. Deyab, S. Abd El-Rehim, Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl⁻ ion, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1754-1760.
40. E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer Science & Business Media, New York, 2007.

41. L. Jaubert, M. Fregonese, D. Caron, F. Ferrer, C. Franck, E. Gravy, P. Labeeuw, H. Mazille, L. Renaud, On the opportunity to use non-intrusive acoustic emission recordings for monitoring uniform corrosion of carbon steel and austenitic stainless steel in acid and neutral solutions, *Insight-Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, 47 (2005) 465-471.
42. Y. Zou, J. Wang, Y. Zheng, Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater, *Corros. Sci.* 53 (2011) 208-216.
43. Y. Tan, Understanding the effects of electrode inhomogeneity and electrochemical heterogeneity on pitting corrosion initiation on bare electrode surfaces, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1845-1864.
44. Y. Tan, N.N. Aung, T. Liu, Evaluating localised corrosion intensity using the wire beam electrode, *Corros. Sci.* 63 (2012) 379-386.
45. R. Oltra, N. Pébère, B. Normand, *Mesure de la corrosion: De la conceptualisation à la méthodologie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2016.
46. Z. Bai, K. Xiao, P. Dong, C. Dong, D. Wei, X. Li, Effect of iron ion diffusion on the corrosion behavior of carbon steels in soil environment, *RSC Adv.* 8 (2018), 40544-40553.
47. H. Zhang, N. Du, S. Wang, Q. Zhao, W. Zhou, Determination of iron valence states around pits and the influence of Fe^{3+} on the pitting corrosion of 304 stainless steel, *Materials*, 13 (2020) 726.
48. L. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143-1161.
49. P.C. Okafor, E.E. Ebenso, A.Y. El-Etre, M.A. Quraishi, Green approaches to corrosion mitigation, *Int. J. Corros.* (2012) 1-2.
50. Y. Qiang, L. Guo, H. Li, X. Lan, Fabrication of environmentally friendly Losartan potassium film for corrosion inhibition of mild steel in HCl medium, *Chem. Eng. J.* 406 (2021) 126863.
51. A. Cook, A. Gabriel, N. Laycock, On the mechanism of corrosion protection of mild steel with polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 529-535.
52. H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Carpenter, X. Wu, Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 195-202.

53. S. Chakri, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, 2015.
54. L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
55. J.P. Broomfield, Corrosion of steel in concrete: Understanding, Investigation and Repair, E&FN Spon, London, 1997.
56. H. Arup, The mechanisms of the protection of steel by concrete, Soc. Chem. Ind. (1983) 151-157.
57. E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM international, Ohio, 2000.
58. C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, P. Refait, Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP, J. Electroanal. Chem. 769 (2016) 53-61.
59. J. Mandke, Corrosion causes most pipeline failures in Gulf of Mexico, Oil Gas J. 88 (1990).
60. B.N. Popov, Corrosion engineering: principles and solved problems, Elsevier, Amsterdam, 2015.
61. J. Jakobs, A comparison of anodes for impressed current systems, Mater. Perform. 20 (1981) 17-23.
62. H. Xu, Y. Zhang, A review on conducting polymers and nanopolymer composite coatings for steel corrosion protection. Coatings, 12.(2019) 807-829.
63. M. Achour, J. Kolts, Corrosion Control by Inhibition Part I: Corrosion Control by Film Forming Inhibitors, Paper presented at the CORROSION 2015, Dallas, 2015.
64. E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4 [4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, Mater. Chem. Phys. 110 (2008) 145-154.
65. R. Sabzi, R. Arefinia, Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater, Corros. Sci. 153 (2019) 292-300.
66. Z. Sanaei, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, Synthesis and characterization of an effective green corrosion inhibitive hybrid pigment based on zinc acetate-Cichorium intybus L leaves extract (ZnA-CIL. L): Electrochemical investigations on the

- synergistic corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride solutions, *Dyes Pigm.* 139 (2017) 218–232.
67. N. Srisuwan, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2008.
 68. A.A. Fathima Sabirneeza, R. Geethanjali, S. Subhashini, Polymeric corrosion inhibitors for iron and its alloys: a review, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 232-244.
 69. N.O. Eddy, E.E. Ebenso, U.J. Ibok, Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 445-456.
 70. A. Miralrio, A. Espinoza Vázquez, Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review, *Processes*, 8 (2020) 942-969.
 71. C. Verma, E. Ebenso, I. Bahadur, M.A. Quraishi, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 577-590.
 72. S.A. Umoren, M.M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 246-273.
 73. Z.X. Wang, X. Sang, H. Yang, L.P. Ji, L.C. Zhang, Z.M. Zhu, W.S. You, A new carboxyethyltin functionalized sandwich-type tungstoarsenate: Synthesis, catalytic activity and corrosion inhibition behavior for carbon steel, *Inorg. Chem. Commun.* 83 (2017) 44-48.
 74. O.K. Kim, O.K. Chun, Y.J. Kim, H.Y. Moon, C.Y. Lee, Quantification of polyphenolics and their antioxidant capacity in fresh plums, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2003) 6509-6515.
 75. J. Wang, D. Liu, S. Sao, S. Pan, H. Luo, T. Wang, H. Ding, B.B. Mamba, J. Gui, Inhibition effect of monomeric/polymerized imidazole zwitterions as corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium, *J. Mol. Liq.* 312 (2020) 113436.
 76. M.T. Pope, A. Müller, Introduction to polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications, in *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Springer, Dordrecht, 2001.
 77. F. Doungmene, Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2014.

78. R. Contant, G. Herve, The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures, *Rev. Inorg. Chem.* 22 (2002) 63-112.
79. B. Dawson, The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate, $K_6 (P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 113-126.
80. A.M. Bossoh, Caractérisation électrochimique de nouvelles molécules de polyoxométallates: application à l'électrocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2017.
81. G. Sruthi, K. Shakeela, R. Shanmugam, G. Ranga Rao, The corrosion inhibition of stainless steel by ferrocene–polyoxometalate hybrid molecular materials—experimental and first principles studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 3329-3344.
82. M. Sadakane, E. Steckhan, Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts, *Chem. Rev.* 98 (1998) 219-238.
83. X.F. Wang, X.Y. Liu, F. Su, J.S. Li, Z.M. Zhu, X.J. Sang, L.C. Zhang, Enhanced Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by Polyoxometalate-Estertin Derivatives, *ACS Omega*, 7 (2022) 4429-4443.
84. C. Liang, X. Hu, L. Ma, Effects of $Na_3PW_{12}O_{40}$ on the corrosion behavior of carbon steel in 55% LiBr solution, *Mater. Corros.* 58 (2007) 39-43.
85. X. Hu, C. Liang, X. Wu, Corrosion behaviors of carbon steel in 55% LiBr solution containing PWVA inhibitor, *Mater. Corros.* 62 (2011) 444-448.
86. A.Y. Albrimi, A.A. Addi, J. Douch, R.M. Souto, M. Hamdani, Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions, *Corros. Sci.* 90 (2015) 522-528.
87. A. Al-Dawsari, A.M. Turkustani, F. Bannani, Acid-resistant corrosion protection polyoxometalate ionic liquids as anticorrosion coatings. *J. Mater. Environ. Sci.* 10 (2019) 1135-1151.
88. A. Misra, I. Franco Castillo, D.P. Müller, C. Gonzalez, S. Eyssautier-Chuine, A. Ziegler, J.M. de la Fuente, S.G. Mitchell, C. Streb, Polyoxometalate-ionic liquids (POM-ILs) as anticorrosion and antibacterial coatings for natural stones. *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 14926-14931.
89. X. Sang, Z. Wang, J. Li, H. Wang, F. Su, Z. Liu, L. Zhang, Z. Zhu, Corrosion Protection of Carbon Steel in Circulating Cooling Water by Open-chain Carboxyethyltin and Transition Metal Co-functionalized Tungstogermanates, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 7358-7362.

90. S.Z. Salleh, A.H. Yusoff, S.K. Zakaria, M.A.A. Taib, A.A. Seman, M.N. Masri, M. Mohamad, S. Mamat, S.A. Sobri, A. Ali, P.T. Teo, Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review, *J. Cleaner Prod.* 304 (2021) 127030.
91. B. Ngouné, M. Pengou, A.M. Nouteza, C.P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, Performances of alkaloid extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media, *ACS omega*, 4 (2019) 9081-9091.
92. G. Ong, R. Kasi, R. Subramaniam, A review on plant extracts as natural additives in coating applications. *Prog. Org. Coat.* 151 (2021) 106091.
93. P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review. *Mater. Lett.* 62 (2008) 113-116.
94. K. Xhanari, M. Finšgar, M.K. Hrnčič, U. Maver, Z. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: A review, *RSC Adv.* 7 (2017) 27299-27330.
95. S.H. Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei, M.R. Shishesaz, Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes - A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 652-657.
96. A. Kadhim, A.A. Al-Amiery, R. Alazawi, M.K.S. Al-Ghezi, R.H. Abass, Corrosion inhibitors. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 54-67.
97. 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.* 55 (2020) 138-144.
98. M. Rana, S. Joshi, J. Bhattarai, Extract of different plants of Nepalese origin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution, *Asian J. Chem.* 29 (2017) 1130-1134.
99. R.S. Peres, E. Cassel, D.S. Azambuja, Black wattle tannin as steel corrosion inhibitor, *Int. Scholarly Res. Not.* (2012) 1-9.
100. Q. Liu, Z. Song, H. Han, S. Donkor, L. Jiang, W. Wang, H. Chu, A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves, *Constr. Build. Mater.* 260 (2020) 119695.
101. Y. Fang, B. Suganthan, R.P. Ramasamy, Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts, *J. Electroanal. Chem.* 840 (2019) 74-83.
102. 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.
103. A.E. Fazary, M. Taha, Y.H. Ju, Iron complexation studies of gallic acid, *J. Chem. Eng. Data*, 54(2009) 35-42.

104. M. Satterfield, J.S. Brodbelt, Enhanced detection of flavonoids by metal complexation and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5898-5906.
105. G.K. Shamnamol, J.M. Jacob, A. Raj JR, Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 35 (2021) 133-163.
106. M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Study of the synergistic effect of *Mangifera indica* leaves extract and zinc ions on the mild steel corrosion inhibition in simulated seawater: computational and electrochemical studies. *J. Mol. Liq.* 292 (2019) 111387.
107. S. Mahmoudi, M. Khali, N. Mahmoudi, Etude de l'extraction des composés phénoliques de différentes parties de la fleur d'artichaut (*Cynara scolymus* L.), *Nat. Technol.* 9 (2013) 35-40.
108. L. Frangne, Intérêts des plantes contenant des polyphénols dans les troubles rénaux et urinaires, chez les animaux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2020.
109. E. Bouchouka, Extraction des polyphénols et étude des activités antioxydante et antibactérienne de quelques plantes Sahariennes, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Algérie, 2016.
110. K. Rajbhar, H. Dawda, U. Mukundan, Polyphenols: Methods of extraction, *Sci. Revs. Chem. Commun.* 5 (2015) 1-6.
111. O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindernan, Characterization of boronized layers on a XC38 steel, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3475-3482.
112. T. Lim, *Ficus pumila*, in: A. Subramoniam, *Edible Medicinal And Non Medicinal Plants*, CRC press, Boca Raton, 2012, pp. 379-383.
113. R. Contant, Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire $K_{10}P_2W_{20}O_{70} \cdot 24H_2O$, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 568-573.
114. J.A. Dias, S.C. Loureiro Dias, E. Caliman, J. Bartis, L. Francesconi, Keggin Structure Polyoxometalates, *Inorg. Synth.* 36 (2014) 210-217.
115. S. Himeno, M. Takamoto, T. Ueda, Synthesis, characterisation and voltammetric study of a β -Keggin-type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ complex, *J. Electroanal. Chem.* 465 (1999) 129-135.
116. S. Himeno, M. Takamoto, T. Ueda, Formation of α - and β -Keggin-type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ complexes in aqueous media, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 78.(2005) 1463-1468.
117. JJ Cowan, CL Hill, RS Reiner, IA Weinstock, Dodecatungstoaluminic acid and its monolacunary and mixed-addendum derivatives, *Inorg. Synth.* 33 (2002) 18-25.

118. I.A. Weinstock, J.J. Cowan, E.M. Barbuzzi, H. Zeng, C.L. Hill, Equilibria between α and β Isomers of Keggin Heteropolytungstates, *J. Am. Chem. Soc.* 19 (1999) 4608-4617.
119. F. Zonnevillle, C.M. Tourne, G.F. Tourne, Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751-2757.
120. C.N.A Leong, M. Tako, I. Hanashiro, H. Tamaki, Antioxidant flavonoid glycosides from the leaves of *Ficus pumila* L., *Food Chem.* 109 (2008) 415-420.
121. N.B. Ngana, Fonctionnalisation de la sciure d'Ayous par les colorants pour l'accumulation d'un polluant anionique (nitrites) cationique (plomb (II)) en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun, 2021.
122. V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M. Lamuela-Raventós, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, *Methods Enzymol.* 299 (1999) 152-178.
123. F. Ali-Rachedi, S. Meraghni, N. Touaibia, M. Sabrina, Analyse quantitative des composés phénoliques d'une endémique algérienne *Scabiosa Atropurpurea* sub. *Maritima* L., *Bull. Soc. R. Sci. Liege*, 84 (2018) 13-21.
124. J. Zhishen, T. Mengcheng, W. Jianming, The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals, *Food chem.* 64 (1999) 555-559.
125. S. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl_3 catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, *Corros. Sci.* 71 (2013) 20-31.
126. B. Matangouo, G.K. Dedzo, L. Dzene, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition. *Appl. Clay Sci.* 213 (2021) 106266.
127. J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse Doctorat, Université Paris-Est, France, 2010.
128. Z. Lukacs, Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits, *J. Electroanal. Chem.* 464 (1999) 68-75.
129. Z. Lukacs, The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 79-83.

130. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, New Jersey, 2008.
131. M.D. Deffo Ayagou, T.T. Mai Tran, B. Tribollet, J. Kittel, E. Sutter, N. Ferrando, C. Mendibide, C. Duret-Thual, *Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions*, *Electrochim. Acta*, 282 (2018) 775-783.
132. M.N. Kakaei, J. Neshati, *Corrosion inhibition of carbon steel in diethanolamine–H₂O–CO₂ system by some organic sulphur compounds*, *Corros. Eng., Sci. Technol.* 54 (2019) 413-421.
133. X. Lu, J. Wang, H.M. Al-Qadiri, C.F. Ross, J.R. Powers, J. Tang, B.A. Rasco, *Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (Allium cepa) and shallot (Allium oschaninii) using infrared spectroscopy*, *Food Chem.* 129 (2011) 637-644.
134. I. Pawlaczyk, L. Czerchawski, W. Pilecki, E. Lamer-Zarawska, R. Gancarz, *Polyphenolic-polysaccharide compounds from selected medicinal plants of Asteraceae and Rosaceae families: Chemical characterization and blood anticoagulant activity*, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 568-575.
135. M. Prabakaran, S.H. Kim, V. Hemapriya, I.M. Chung, *Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of Cryptostegia grandiflora plant extract on mild steel in acidic medium*, *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (2016) 47-56.
136. X. Li, S. Deng, H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*, *Corros Sci.* 62 (2012) 163-175.
137. E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, S.P. Trasatti, *Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment*, *J. Electroanal. Chem.* 736 (2015) 38-46.
138. S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Diab, *Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)₂ solutions*, *Corros Sci.* 52 (2010) 292-302.
139. Z. Fu, R. Chen, *Study of complexes of tannic acid with Fe(III) and Fe(II)*, *J. Anal. Methods Chem.* 2019 (2019) 3894571
140. M.M. Kasprzak, A. Erxleben, J. Ochocki, *Properties and applications of flavonoid metal complexes*, *RSC Adv.* 5 (2015) 45853-45877.

141. Y. Sangeetha, S. Meenakshi, C.S. Sundaram, Interactions at the mild steel acid solution interface in the presence of O-fumaryl-chitosan: Electrochemical and surface studies, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 38-45.
142. L.L. Liao, S. Mo, J.L. Lei, H.Q. Luo, N.B. Li, Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution, *J. Colloid Interface Sci.* 474 (2016) 68-77.
143. H.H. Hernández, A.M. Ruiz Raynoso, J.C. Trinidad Gonzalez, C.O. Gonzales Moran, J.G. Miranda Hernandez, A. Mandujano Ruiz, J.M. Hernandez, R.O. Cruz, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels, in: M. El-Azazy, M. Min, P. Annus (Eds.) *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, London, 2020, pp. 137–144.
144. M. Finšgar, B. Petovar, K. Khanari, U. Maver, The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: electrochemistry and surface analysis, *Corros. Sci.* 111 (2016) 370-381.
145. K. Anuradha, R. Vimala, B. Narayanasamy, J. Arockia Selvi, S. Rajendran. Corrosion inhibition of carbon steel in low chloride media by an aqueous extract of *Hibiscus rosa-sinensis* Linn, *Chem. Eng. Commun.* 195(2007) 352-366.
146. G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution, *J. Mol. Liq.* 248 (2017) 854-870.
147. V. Johnsirani, J. Sathiyabama, S. Rajendran, S. Christyc, J. Jeyasundari, The Effect of *Eclipta Alba* Leaves Extract on the Corrosion Inhibition Process of Carbon Steel in Sea Water, *Port. Electrochim. Acta*, 31(2013) 95-106.
148. L. Kaghazchi, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Synergistic mild steel corrosion mitigation in sodium chloride-containing solution utilizing various mixtures of phytic acid molecules and Zn^{2+} ions. *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114589.
149. M.T. Majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Combined molecular simulation, DFT computation and electrochemical studies of the mild steel corrosion protection against NaCl solution using aqueous *Eucalyptus* leaves extract molecules linked with zinc ions. *J. Mol. Liq.* 294 (2019) 111550.
150. M.T. Majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, A green complex film based on the extract of *Persian Echium amoenum* and zinc nitrate for mild

- steel protection in saline solution ; Electrochemical and surface explorations besides dynamic simulation. *J. Mol. Liq.* 291 (2019) 111281.
151. M.T. Majd, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Production of an environmentally stable anti-corrosion film based on Esfand seed extract molecules-metal cations: Integrated experimental and computer modeling approaches. *J. Hazard. Mater.* 382 (2020) 121029.
152. M.T. Majd, S. Akbarzadeh, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed investigation of the chloride-induced corrosion of mild steel in the presence of combined green organic molecules of Primrose flower and zinc cations. *J. Mol. Liq.* 297 (2019) 111862.
153. K. Rajam, S. Rajendran, R. Saranya, 2013. Allium sativum (Garlic) extract as nontoxic corrosion inhibitor. *J. Chem.* 2013, 743807.
154. E. Salehi, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/*Urtica Dioica*, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1499-1514.
155. S. Akbarzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, Molecular/electronic/atomic-level simulation and experimental exploration of the corrosion inhibiting molecules attraction at the steel/chloride-containing solution interface. *J. Mol. Liq.* 296 (2019) 111809.
156. M. Leopoldini, N. Russo, S. Chiodo, M. Toscano, Iron chelation by the powerful antioxidant flavonoid quercetin, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 6343–6351.
157. D.D. Joshi, UV–Vis. Spectroscopy: Herbal Drugs and Fingerprints, in *Herbal Drugs and Fingerprints: Evidence Based Herbal Drugs*, Springer India, India, 2012, pp. 101-120.
158. N. Asadi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Theoretical MD/DFT computer explorations and surface-electrochemical investigations of the zinc/iron metal cations interactions with highly active molecules from Lemon balm extract toward the steel corrosion retardation in saline solution. *J. Mol. Liq.* 310 (2020) 113220.
159. X. Zeng, Z. Du, Z. Sheng, W. Jiang, Characterization of the interactions between banana condensed tannins and biologically important metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{2+}), *Food Res. Int.* 123 (2009) 518-528.
160. X. Zeng, Z. Du, Y. Xu, Z. Sheng, W. Jiang, Characterization of the interactions between apple condensed tannins and biologically important metal ions [Fe^{2+} ($3d^6$), Cu^{2+} ($3d^9$) and Zn^{2+} ($3d^{10}$)], *LWT.* 114 (2019) 108384.

161. A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A.H. Mostafatabar, M. Ramezanzadeh, Estimating the synergistic corrosion inhibition potency of (2-(3,4-)-3,5,7-trihydroxy-4H-chromen-4-one) and trivalent-cerium ions on mild steel in NaCl solution. *Constr. Build. Mater.* 261 (2020) 119923.
162. O.R. Wamba Tchio, M. Pengou, C. Baumier, S. Franger, A.L. Teillout, I. M. Mbomekallé, P. De Oliveira, C. P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, Comparison between Lacunary and Saturated Keggin Polyoxometalates as Steel Corrosion Inhibitors in Chloride Solution: Contribution of the Lacuna the Inhibition Mechanism. *ChemistrySelect*, 5 (2020) 10135–10143.
163. E.B. Caldon, M. Zhang, G. Liang, T.K. Hollis, C.E. Webster, D.W., Smith Jr, D.O. Wipf, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simple azole-based aromatic compounds. *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114858.
164. A.K. Singh, M. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152-160.
165. M. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4033-4043.
166. A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A.H. Mostafatabar, Construction of a zinc-centered metal–organic film with high anti-corrosion potency through covalent-bonding between the natural flavonoid-based molecules (Quercetin)/divalent-zinc: Computer modeling (integrated-DFT&MC/MD)/electrochemical-surface assessments, *J. Ind. Eng. Chem.* 88 (2020) 382-395.
167. Y. Liu, M. Guo, Studies on transition metal-quercetin complexes using electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Molecules*, 20 (2015) 8583-8594.
168. A. Raza, X. Xu, L. Xia, C. Xia, J. Tang, Z. Ouyang, Quercetin-iron complex: synthesis, characterization, antioxidant, DNA binding, DNA cleavage, and antibacterial activity studies, *J. Fluoresc.* 26 (2016) 2023-2031.
169. M.A. Rahim, H. Ejima, K.L. Cho, K. Kempe, M. Müllner, J.P. Best, F. Caruso, Coordination-driven multistep assembly of metal–polyphenol films and capsules, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1645-1653.
170. H.K.J. Powell, M.C. Taylor, Interactions of iron (II) and iron (III) with gallic acid and its homologues: a potentiometric and spectrophotometric study, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 739-756.

171. N. Slabbert, Complexation of condensed tannins with metal ions, in: R.W. Hemingway, P.E. Laks, Plant polyphenols: Synthesis, Properties, Significance, Springer, New York, 1992, pp. 421-436.
172. R.N.B. Bimbong, Polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2011.
173. O. Zeiri, The Self-assembly of Mixed-ligand Shells on Gold Nanoparticles in Water, PhD Thesis, Ben-Gurion University, Negev, 2013.
174. C. Paze, S. Bordiga, A. Zecchina, H₂O interaction with solid H₃PW₁₂O₄₀: An IR Study, *Langmuir*, 16 (2000) 8139-8144.
175. H. Wang, R. Wang, Y. Zhang, S. Dou, S. Olga, K. Vladimir, Oxidative Removal of Organo-sulfur Species via H₂O₂ Oxidation Catalyzed by Lacunary Keggin 11-tungstophosphates, *Catal. Lett.* 148 (2018) 2501-2509.
176. R. Wang, Y. Liu, P. Zuo, Z. Zhang, N. Lei, Y. Liu, Phthalocyanine-sensitized evolution of hydrogen and degradation of organic pollutants using polyoxometalate photocatalysts, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 18831-18842.
177. D. Pathinettam Padiyan, S. John Ethilton, K. Paulraj, Protonic Conductivity and Photoconductivity Studies on H₃PW₁₂O₄₀·x21H₂O Single Crystals, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 87-94.
178. P. Staiti, S. Freni, S. Hocevar, Synthesis and characterization of proton-conducting materials containing dodecatungstophosphoric and dodecatungstosilic acid supported on silica, *J. Power Sources*, 79 (1999) 250-255.
179. S. Thanasilp, J.W. Schwank, V. Meeyoo, S. Pengpanich, M. Hunsom, Preparation of supported POM catalysts for liquid phase oxydehydration of glycerol to acrylic acid, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 380 (2013) 49-56.
180. F.M. Zonoz, Electrochemistry investigation of the monolacunary and their transition metal substituent Keggin-type polyoxometalates, *Electrocatalysis*, 7 (2016) 215-225.
181. J.J. Cowan, A.J. Bailey, R.A. Heintz, B.T. Do, K.I. Hardcastle, C.L. Hill, I.A. Weinstock, Formation, isomerization, and derivatization of Keggin tungstoaluminates, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6666-6675.
182. A. Neyman, Y. Wang, S. Sharet, N. Varsano, B. Botar, P. Kögerler, I.A. Weinstock, Polyoxometalate-directed assembly of water-soluble AgCl nanocubes, *Chem. Commun.* 48 (2012) 2207-2209.

183. B. Keita, I.M. Mbomekalle, L. Nadjo, T.M. Anderson, C.L. Hill, Multi-Iron Wells-Dawson Heteropolytungstates. Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3257-3263.
184. R. Ojani, M.S. Rahmanifar, P. Naderi, Electrocatalytic reduction of nitrite by phosphotungstic heteropolyanion: Application for its simple and selective determination, *Electroanalysis*, 20 (2008) 1092-1098.
185. H.X. Yang, W.J. Zhu, L.Y. Jin, Y. Bai, D.B. Dang, Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical Properties of One Polyoxometalate-Based Silver (I) Compound with Keggin-Type $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ Anions, *Russ. J. Coord. Chem.* 44 (2018) 466-472.
186. X.L. Wang, Q. Gao, A.X. Tian, H.L. Hu, G.C. Liu, Effect of the Keggin anions on assembly of CuI-bis (tetrazole) thioether complexes containing multinuclear CuI-cluster, *J. Solid State Chem.* 187 (2012) 219-224.
187. D.M. Fernandes, H.M. Carapuça, C.M. Brett, A.M. Cavaleiro, Electrochemical behaviour of self-assembly multilayer films based on iron-substituted α -Keggin polyoxotungstates, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5881-5888.
188. E. Tanuhadi, N.I. Gumerova, A. Prado-Roller, M. Galanski, H. Čipčić-Paljetak, D. Verbanac, A. Rompel, Aluminum-Substituted Keggin Germanotungstate $[HAl(H_2O)GeW_{11}O_{39}]^{4-}$: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity, *Inorg. Chem.* 60 (2020) 28-31.
189. F. Bian, Synthesis and characterization of Lanthanide Aluminotungstates and Rhenium Polyoxometalates: Potential Application in Molecular Information Storage Devices, PhD Thesis, City University of New York, USA, 2011.
190. I. Ahamad, M. Quraishi, Mebendazole: new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2010) 651-656.
191. H. Cen, Z. Chen, X. Guo, N, S co-doped carbon dots as effective corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 99 (2019) 224-238.
192. F.H. Walters, Design of corrosion inhibitors: Use of the hard and soft acid-base (HSAB) theory, *J. Chem. Educ.* 68 (1991) 29.
193. J. Lee, J. Kim, W. Choi, Oxidation on zerovalent iron promoted by polyoxometalate as an electron shuttle, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3335-3340.
194. M. Stratmann, J. Müller, The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates, *Corros. Sci.* 36 (1994) 327-359.

195. S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, S. Franger, Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Power Sources*, 319 (2016) 139-146.
196. K Anupama, K. Shainy, A. Joseph, Excellent anticorrosion behavior of Ruta Graveolens extract (RGE) for mild steel in hydrochloric acid: electro analytical studies on the effect of time, temperature, and inhibitor concentration, *J. Bio-and Tribo-Corros.* 2 (2016) 1-10.
197. 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 imidazolium carboxylate salt, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016) 1746-1755.
198. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2003.
199. B. Keita, L. Nadjo, Polyoxometalate-based homogeneous catalysis of electrode reactions: Recent achievements, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 190-215.
200. H.K. Ping, F.J. Li, A protective coating of P-Mo-V heteropoly acid on steel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 83 (1997) 93-98.

LISTES DES COMMUNICATIONS ET
ARTICLES SCIENTIFIQUES TIRES DE
CE TRAVAIL

Communications scientifiques :

1. **O.R. Wamba-Tchio**, Martin Pengou, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Electrochemical study and experimental simulation of the synergistic effect of a formulation based on *Ficus Pimula Linn.* leaves extract and zinc sulfate on the XC38 steel corrosion inhibition in NaCl solution, Journées de Chimie Analytique, 11^e Edition, Yaoundé, Cameroun, 24-26 Août 2022. (*Communication Orale et Poster*)
2. **O.R. Wamba-Tchio**, M. Pengou, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Résistance à la corrosion d'un acier doux en milieu chloruré : Renforcement de la couche d'oxyde par des polyoxométallates lacunaires, Journées de Chimie Analytique, 10^e Edition, Yaoundé, Cameroun, 04-06 Septembre 2019. (*Communication Orale et Poster*)

Articles scientifiques :

1. **O.R. Wamba-Tchio**, M. Pengou, A.L Teillout, C. Baumier, I.M. Mbomekallé, P. De Oliveira, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Electrochemical study and experimental simulation of the synergistic effect of a formulation based on *Ficus Pimula Linn.* leaves extract and zinc sulfate on the XC38 steel corrosion inhibition in NaCl solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 919 (2022) 116553. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116553>.
2. **O.R. Wamba Tchio**, M. Pengou, C. Baumier, S. Franger, A.L Teillout, I.M. Mbomekallé, P. De Oliveira, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Comparison between Lacunary and Saturated Keggin Polyoxometalates as Steel Corrosion Inhibitors in Chloride Solution: Contribution of the Lacuna in the Inhibition Mechanism, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 10135 – 10143. <https://doi.org/10.1002/slct.202001591>.



Electrochemical study and experimental simulation of the synergistic effect of a formulation based on *Ficus pumila* Linn. Leaves extract and zinc sulfate on the XC38 steel corrosion inhibition in NaCl solution

Odilon Romaric Wamba-Tchio^a, Martin Pengou^b, Anne-Lucie Teillout^c, Cédric Baumier^d, Israël Martyr Mbomekallé^c, Pedro De Oliveira^c, Charles Péguy Nanseu-Njiki^{a,*}, Emmanuel Ngameni^a

^a Department of Inorganic Chemistry, University of Yaoundé 1, Yaoundé B.P. 812, Cameroon

^b Faculté des Sciences-ENS, Université de Maroua, Maroua B.P. 46, Cameroon

^c Institut de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay Cedex 91405, France

^d IJCLab, UMR 9012, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay Cedex 91405, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Metal-organic complexes
Corrosion products
Plant extract
Potentiodynamic polarization
EIS

ABSTRACT

The inhibitive activity of a mixture of *Ficus pumila* Linn. leaves hydroalcoholic extracts (HEFP) and zinc ions against corrosion of XC38 steel in NaCl solution was investigated. Electrochemical measurements (potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy at and around the corrosion potential) and surface analysis (SEM/EDX) have shown that the presence of zinc ions considerably increases the inhibitive capacity of HEFP. However, appropriate concentrations of zinc ions (50 and 100 ppm) and of HEFP (200 ppm) are necessary to have an optimal inhibitive effect. The formation of organometallic complexes between zinc ions and some organic compounds of HEFP (polyphenols and carbohydrates) are the determining step of the synergistic inhibition. Since the main inhibitive agents in plant extracts are polyphenols, a simulation of this inhibitive character was electrochemically done with a mixture of flavonoid (quercetin), phenolic acid (gallic acid) and zinc ions in order to elucidate the inhibition mechanism. The obtained results showed that the electrochemical behavior of XC38 steel in the presence of this mixture is quite similar to that obtained in the presence of HEFP + Zn²⁺ formulation. The proposed inhibition mechanism, which explains the good inhibitive efficiency observed in presence of the HEFP + Zn²⁺ formulation, is based on concerted reactions between the steel oxidation products (Fe²⁺ and Fe³⁺), the zinc ions and the Iron(II) and Iron(III) complexing agents present in the extract.

1. Introduction

Carbon steel is a widely used material because of its machinability, ductility, high melting point, good thermal and electrical conductivity. However, this material is susceptible to deteriorate due to corrosion processes when it interacts with its environment through an oxidizing agent [1,2]. In neutral and alkaline environments, the main oxidizing agent is oxygen [3]. If the medium contains chloride ions, steel corrosion is accelerated locally following a localized corrosion mechanism [3-6]. To prevent this insidious and very devastating form of corrosion, the use of corrosion inhibitors is generally recommended. The corrosion inhibitors commonly used for this purpose are synthetic or natural organic compounds having mostly heteroatoms (O, N, P or S) and/or unsaturated rings in their structures [2,7-10]. These electron-rich sites facilitate their adsorption on the metal surface, generally leading to

the formation of a protective film which reduces the steel corrosion rate in chloride medium [11,12]. For environmental reasons, synthetic inhibitors are gradually replaced by renewable and ecologically solutions such as plant extracts.

Plant extracts have already proved to be very effective against steel corrosion in hydrochloric acid environments, but in neutral and alkaline media their performances are not very often spectacular [9,11,13-15]. In fact, they contain organic compounds (flavonoids, tannins and carbohydrates) with excellent chelating properties towards cations resulting from steel oxidation (Fe²⁺ and Fe³⁺ ions) [15-20]. In neutral and alkaline media, these properties are generally responsible of a stimulating effect on the corrosion process thus explaining the low inhibiting efficiencies frequently observed in these cases [7,21-23]. It has been proved that by combining plant extracts with inorganic compounds such as zinc salts, the corrosion inhibiting efficiency can

* Corresponding author.

be significantly improved [9]. The good inhibitive activity is generally attributed to a synergistic effect between zinc ions and some compounds in the extracts with metal ion chelating abilities (such as polyphenolic, amino and carbohydrate compounds) leading to very stable and protective films on the steel surface, which considerably reduce the corrosion rate [24-31,23-30]. Moreover, to the best of our knowledge, almost no work carried out in the field of steel corrosion inhibition by plant extract + Zn²⁺ formulations has focused on the influence of the zinc ion or the extract concentration on the inhibitive performance of formulations [24-27,32-37]. It is known that the behavior (in terms of adsorption, diffusion and reactivity) at the metal/electrolyte interface of the organometallic species susceptible to form in the presence of plant extracts + Zn²⁺ formulations strongly depends on the concentration of the metal cations and the ligands present [18,38]. A systematic electrochemical evaluation of the concentration effect of both the metal cations and the plant extracts can provide new arguments concerning the mechanistic aspect of steel corrosion inhibition in NaCl medium by plant extract + Zn²⁺ formulations. In addition, there is still some uncertainty regarding the role of steel oxidation products (Fe(II) and Fe(III)) and the contribution of inhibitive compounds in the extracts during the inhibition process, since some extract inhibitive compounds can chelate Fe(II) and/or Fe (III) ions forming more stable complexes than with Zn²⁺ ions [39]. One interesting approach to clarify these issues would be to evaluate the electrochemical behavior of steel in the presence of formulations based on Zn²⁺ and some active inhibitor compounds contained in the extracts.

Ficus pumila Linn. (FP) is a member of the Moraceae family and commonly found in tropical areas [40]. It has been reported that the leaves of this plant are rich in flavonoids, tannins, terpenoids and carbohydrate glycosides [41,42]. These different compounds have structural elements (unsaturated rings, nucleophilic oxygen atoms, etc.) that can favor the formation of chelates with metal cations [43]. This property makes FP leaf extracts seriously attractive for the formulation of plant extract-zinc salt composites used to inhibit steel corrosion in near-neutral environments. Based on the literature, extracts of this plant have not yet been used in the field of corrosion inhibition. Their inhibitive action on steel corrosion in NaCl medium and the possible synergistic effect with zinc salts therefore deserves to be investigated.

This work presents a double objective. Firstly, through an electrochemical approach, it will evaluate the inhibitive activity and the inhibitor concentrations effect of a mixture of zinc salt and *Ficus pumila* leaves hydroalcoholic extracts against corrosion of XC38 steel in NaCl solution. Secondly, a simulation of this inhibitive activity will then be performed using a mixture of flavonoid (quercetin), phenolic acid (gallic acid) and zinc ions as inhibitive composition. This will allow a better understanding of the inhibition mechanism when Zn²⁺ and plant extracts formulation are used for corrosion inhibition of carbon steel in NaCl medium. Electrochemical techniques (polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy at and around the corrosion potential) and surface characterizations by SEM coupled with EDX were used to collect useful data needed to achieve these objectives.

2. Experimental

2.1. Material and solutions

The corrosion studies were carried out on a cylindrical sample of XC38 steel purchased from AcierDetailDecoupe and having the following chemical composition (% by mass): 0.36C, 0.40Si, 0.68 Mn, 0.045 S, 0.40 Cr, 0.40 Ni, 0.10 Mo, 0.045P and Fe (balance). For the corrosion rate measurements, the side surface of the XC38 steel rod was coated with polytetrafluoroethylene (PTFE) tape, leaving a free circular basal working area of 78.5 mm². To obtain reproducible measurements, this basal surface (working electrode) was abraded on silicon

carbide abrasive papers of different grades (500, 1000, 1200 and 2400) from the most to the least abrasive. The corrosive solution (0.1 M NaCl) was prepared with deionized water and NaCl purchased from Scharlau. Zinc salt (ZnSO₄·7H₂O) was purchased from Sigma-Aldrich. Leaves of *Ficus pumila* Linn. collected in Yaoundé (Cameroon) were used to prepare the hydroalcoholic extract. The extraction procedure is described in the [Supplementary Information](#). According to the literature, the main constituents of this hydroalcoholic extract are flavonoids, tannins and carbohydrate glycosides [40-42]. Solutions containing the plant extract and zinc ions formulations were prepared in corrosive medium with a mixture of different concentrations of plant extracts (100, 200 and 400 ppm) and zinc salt (25, 50, 100 and 200 ppm). All other reagents were of high purity and were used as received without further purification.

2.2. Spectroscopic characterizations of the plant extract and of the plant extract + Zn²⁺ mixture

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses were carried out on the dry hydroalcoholic extract. The spectra were recorded on a Bruker Alpha spectrometer, equipped with a DTGS detector in the range of 4000–400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ during data acquisition. A Genesis 10S UV-vis spectrophotometer was used to determine the total polyphenols and flavonoids content in the extract and to get useful data concerning the interaction between the *Ficus pumila* leaves extract and zinc ions. The protocols used for polyphenols and flavonoids quantification are presented in the [Supplementary Information](#).

2.3. Electrochemical measurements

The electrochemical experiments were carried out in a thermostatically controlled electrochemical cell maintained at 20 °C, with three electrodes. The working electrode was an XC38 steel rod prepared for corrosion studies, a platinum wire with 222.9 mm² surface area as auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. These electrodes were connected to a Metrohm Autolab PGSTAT Potentiostat/Galvanostat with an impedance module and controlled by the FRA and the GPES softwares for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic measurements, respectively. Before recording the EIS and the polarization curves, the working electrode was first immersed in the aggressive solution for 2 h in the absence and in the presence of controlled amounts of inhibitor in order to reach an equilibrium state necessary for the other electrochemical measurements. The polarization curves were recorded over a potential range of -750 to -100 mV/SCE with a scan rate of 0.5 mV/s. The corrosion current (I_{corr}) is accurately obtained by computer fitting of the polarization curves around the open circuit potential (OCP) using the EC-Lab V10.40 software (see [Supplementary Information](#)). The polarization resistance (R_p) was calculated by taking the reverse of the slope of the current potential curve at ± 30 mV from the corrosion potential [5]. The inhibition percentages related to the measurement of I_{corr} and R_p were obtained using the following formulas:

$$\eta_{I_{corr}} = (I_{corr}' - I_{corr}) \times 100 / I_{corr}' \quad (1)$$

$$\eta_{R_p} = (R_p - R_p') \times 100 / R_p \quad (2)$$

where I_{corr}' and R_p' are the corrosion current and polarization resistance without the inhibitor, respectively; I_{corr} and R_p are the corrosion current and polarization resistance in the presence of the inhibitor, respectively.

The EIS curves were recorded at and around the corrosion potential (± 50 mV) with an amplitude of 10 mV, in the frequency range of 10⁴ Hz to 10⁻² Hz [8,12,44,45]. The EIS curves were fitted using the ZsimpWin 3.21 and the EC-Lab V10.40 softwares to extract the rele-

vant experimental parameters as charge transfer resistance (R_{ct}), CPE parameters related to the electrical double layer (n_{dl} and Q_{dl}), film resistance (R_f) and CPE parameters related to the protective film (n_f , Q_f). The quality of the fitting to an equivalent electrical circuit (EEC) was assessed by the chi-square value [46]. The inhibition percentages related to the polarization resistance were obtained using the following formula:

$$\eta_{Rct} = (Rp - Rp') \times 100/Rp \quad (3)$$

Where Rp' is the polarization resistance without the inhibitor and Rp is the polarization resistance in the presence of the inhibitor. Rp is the sum of the resistances due to charge transfer (R_{ct}) and film (R_f) formation by the inhibitor on the steel surface [47-49].

All the electrochemical manipulations were carried out by triplicate in order to ensure the repeatability of the results.

2.4. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analyses

SEM and EDX analyses were used to study the morphology and the elemental composition of the XC38 steel surface after 5 h of immersion in 0.1 M NaCl solutions in the absence and in the presence of the inhibitor at the optimal concentration. SEM and EDX analyses were performed on a HYROX SH-3000 microscope equipped with an EDX-BRUKER.

3. Results and discussion

3.1. Spectroscopic characterizations of the plant extract and of the plant extract + Zn^{2+} mixture

The FTIR spectrum of the hydroalcoholic extract of *Ficus pumila* Linn. leaves (HEFP) is presented in Fig. 1a. The relevant peaks at 3270, 2925, 1594, 1389, 1251 and 1042 cm^{-1} reveal the presence of O-H, C=C, C=O, C-O and $-CH_2-OH$ functions of polyphenolic compounds and carbohydrates [50-53].

UV-Vis analysis of the HEFP + Zn^{2+} mixture was carried out in order to determine the interactions between the extract compounds and Zn^{2+} ions. The adsorption spectra (Fig. 1b) of the HEFP and of the HEFP + Zn^{2+} mixture show an intense and broad absorption band between 250 and 300 nm which reflects $n-\pi^*$ electronic transition of the functional groups (like C=O) of polyphenolics compounds in the HEFP [18,26,54]. However, the absorption band on the UV-Vis spectrum of the HEFP + Zn^{2+} mixture is less intense than that of the

HEFP. This result reveals the existence of interactions between the extract compounds and zinc ions, which probably correspond to electron transfers between heteroatoms such as oxygen and vacant s orbitals of the zinc ions. Indeed, the HEFP contains phenolic compounds such as flavonoids, tannins and phenolic acids capable of chelating Zn^{2+} ions by formation of coordination bonds [55,56]. This reactivity would therefore justify the decrease in the absorption peak relating to the $n-\pi^*$ transition in the presence of the mixture.

The contents of polyphenol and total flavonoids in the HEFP after quantification (see Supplementary Information) are respectively 166,381 mg GAE/g DE (GAE: gallic acid equivalent, DE: dry extract) and 133.450 mg QE/g DE (QE: quercetin equivalent, DE: dry extract). This information confirms the results obtained by the FTIR and the UV-Vis analyses.

3.2. Evaluation of the corrosion inhibitive activity of the plant extract + Zn^{2+} mixture

The corrosion inhibitive capacities of the HEFP + Zn^{2+} mixture were evaluated by linear polarization, EIS (at and around the corrosion potential) and surface analyzes. For comparison purposes, the inhibitive capacities of the HEFP and of $ZnSO_4$ will be also briefly presented.

3.2.1. Potentiodynamic linear polarization

The polarization curves obtained in the absence of the inhibitor (Blank), in the presence of the HEFP, in the presence of Zn^{2+} and in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture are shown in Fig. 2a-d, respectively. The electrochemical parameters (corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (I_{corr}), anodic (β_a) and cathodic ($-\beta_c$) Tafel slopes) obtained from these curves are presented in Table 1.

The presence of the HEFP causes a slight decrease of the anodic and the cathodic currents (Fig. 2a), and a low anodic displacement of the polarization curves relative to the control (Blank). For 100, 200 and 400 ppm of extract, the respective inhibition percentages obtained are 33.9 %, 39.9 % and 42.4 % with respect to I_{corr} , and 36.6%, 41.3% and 45.1% with respect to R_p . These low inhibition percentages reflect a low adsorption on the steel surface of the compounds found in the extract in these experimental conditions. Indeed, a good corrosion inhibition of a metal by organic compounds is obtained when the latter adsorb quantitatively on the metal surface to form a stable and sufficiently protective film [2,22]. The HEFP contains phenolic acid, flavonoids and tannins which are known to form slightly soluble and stable complexes with iron oxidation products (Fe(II) and Fe(III)) [17,18,24]. This reactivity could have a stimulating effect on the corrosion process

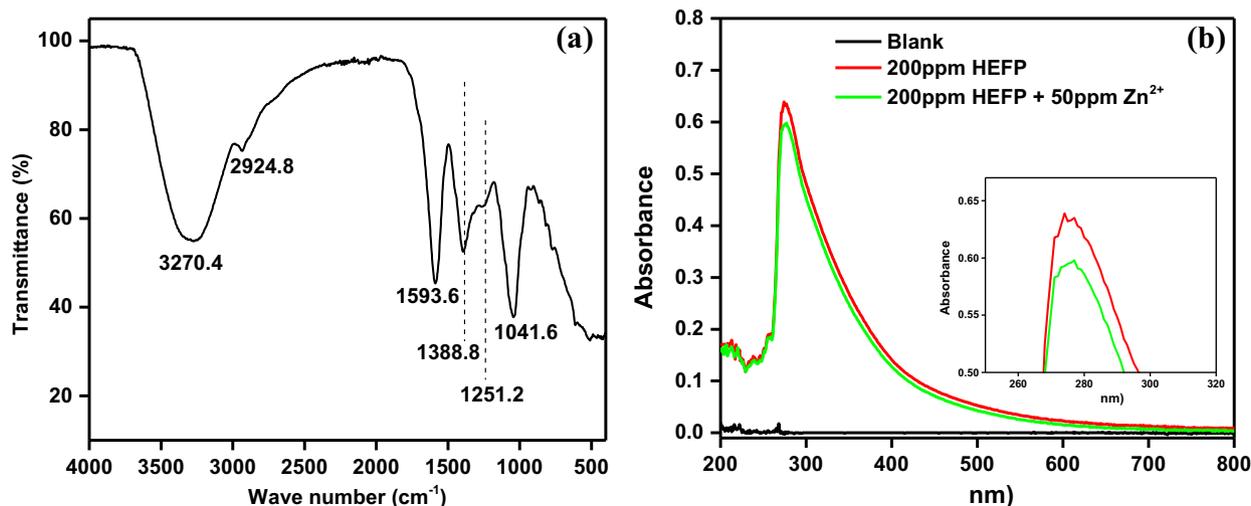


Fig. 1. FTIR spectrum of the HEFP and UV-Vis spectra of the 0.1 M NaCl solution containing the HEFP and a formulation of HEFP + Zn^{2+} .

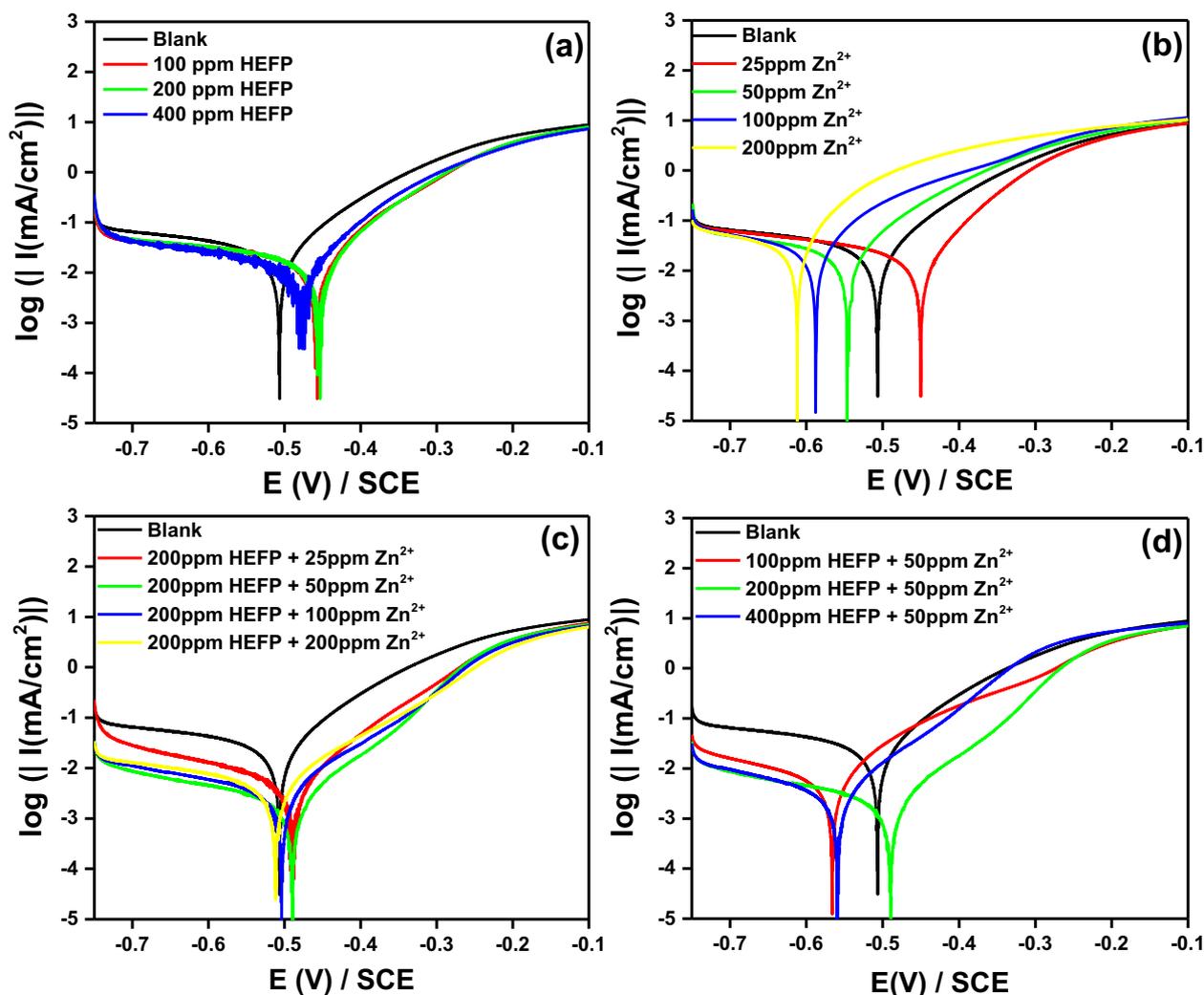


Fig. 2. Polarization curves of XC38 steel in 0,1M NaCl solution in the absence of the inhibitor (Blank), in the presence of the HEFP (a), in the presence of Zn^{2+} (b) and in the presence of the HEFP + Zn^{2+} formulations (c and d).

Table 1

Kinetic parameters obtained from the polarisation curves of XC38 steel in 0,1M NaCl solution in the absence of the inhibitor (blank), in the presence of the HEFP, in the presence of Zn^{2+} and in the presence of the HEFP + Zn^{2+} formulations.

HEFP Concentration (ppm)	Zn^{2+} Concentration (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	η_{corr} (%)	η_{Rp} (%)
0	0	-508 ± 4	24.3 ± 1.9	$99.7 \pm 31.$	404.7	1117 ± 107	–	–
	25	-452 ± 4	19.5 ± 0.5	81.4 ± 1.2	463.3 ± 7.1	1421 ± 12	19.8 ± 1.6	21.4 ± 0.7
	50	-547 ± 13	23.5 ± 1.0	105.1 ± 8.4	479.3 ± 25.9	1191 ± 45	3.3 ± 4.1	6.2 ± 3.4
	100	-590 ± 8	25.8 ± 0.8	96.0 ± 9.6	350.0 ± 17.2	876 ± 16	–	–
	200	-615 ± 16	30.9 ± 1.3	95.5 ± 4.2	311.6 ± 21.0	659 ± 49	–	–
100	0	-460 ± 18	16.1 ± 1.2	92.4 ± 2.2	498.8 ± 16.2	1763 ± 98	33.9 ± 4.8	36.6 ± 3.4
	25	-505 ± 12	6.3 ± 0.3	99.1 ± 1.0	310.3 ± 4.8	4445 ± 77	74.0 ± 1.2	74.5 ± 0.8
	50	-568 ± 5	6.3 ± 0.1	127.3 ± 0.6	270.3 ± 8.5	4358 ± 82	74.0 ± 0.3	74.4 ± 0.4
	100	-500 ± 10	5.9 ± 0.1	105.0 ± 0.4	345.0 ± 10.1	4940 ± 43	75.7 ± 0.4	77.4 ± 0.2
	200	-503 ± 8	7.0 ± 0.5	90.9 ± 1.7	409.5 ± 18.1	3520 ± 105	71.2 ± 2.1	68.3 ± 0.9
200	0	-456 ± 4	14.6 ± 0.3	85.4 ± 0.1	425.4 ± 5.9	1903 ± 79	39.9 ± 1.3	41.3 ± 4.2
	25	-490 ± 4	5.7 ± 0.2	97.6 ± 2.9	309.9 ± 11.0	5347 ± 55	76.5 ± 0.9	79.1 ± 0.2
	50	-491 ± 16	2.1 ± 0.1	96.5 ± 3.7	344.8 ± 15.8	11906 ± 173	91.3 ± 0.5	90.6 ± 0.4
	100	-505 ± 3	2.7 ± 0.1	94.5 ± 1.8	307.3 ± 20.9	8062 ± 106	88.9 ± 0.5	86.1 ± 0.2
	200	-513 ± 7	5.0 ± 0.2	120.1 ± 1.3	455.0 ± 14.3	6169 ± 88	79.4 ± 0.8	81.9 ± 2.8
400	0	-478 ± 6	14.0 ± 0.6	91.4 ± 0.5	456.4 ± 5.2	2033 ± 65	42.4 ± 2.5	45.1 ± 1.7
	25	-509 ± 11	13.3 ± 0.4	111.0 ± 4.2	316.4 ± 17.3	2174 ± 51	45.3 ± 1.7	48.6 ± 1.2
	50	-560 ± 4	3.1 ± 0.2	95.1 ± 2.3	285.5 ± 8.3	7746 ± 74	87.4 ± 0.7	85.6 ± 1.8
	100	-542 ± 7	3.4 ± 0.2	94.7 ± 2.0	327.7 ± 10.4	7546 ± 71	86.0 ± 0.8	85.2 ± 0.1
	200	-550 ± 5	3.3 ± 0.1	101.7 ± 1.9	358.4 ± 5.7	7743 ± 76	86.4 ± 0.2	85.6 ± 0.1

and would also justify the low inhibition percentage obtained in the presence of the HEFP alone, since these complexes would not form near the steel surface [7,21,22].

In the presence of Zn^{2+} used as the sole inhibitor (Fig. 2b), the decrease of the anodic and the cathodic currents are not really noticeable for all the tested concentrations (25, 50, 100 and 200 ppm). The obtained inhibition percentages show that Zn^{2+} is a very poor corrosion inhibitor when used in these conditions. A cathodic shift of the corrosion potential is recorded for all the tested concentrations of Zn^{2+} except in the presence of 25 ppm. This reflects a very strong effect of the zinc ions on the cathodic reaction mechanism of corrosion. Zinc ions are actually recognized as cathodic inhibitors [53]. When the local pH is favorable, they have the possibility to form a $Zn(OH)_2$ deposit by reaction with OH^- ions produced during the reduction of dissolved oxygen on the steel surface [24,25,27,36]. However, the formation of this deposit, which only occurs at the cathodic sites of the corrosion process, does not reduce the overall corrosion rate for the Zn^{2+} ion concentrations tested. A similar observation has been reported [33].

The influence of Zn^{2+} on the corrosion inhibitive activity of the HEFP is presented in Fig. 2c and d. In Fig. 2c, the effect of a fixed Zn^{2+} concentration (50 ppm) associated with different extract concentrations was presented in order to highlight the influence of the extract concentration on the inhibitive activity of the HEFP + Zn^{2+} formulations. Fig. 2d shows the polarization curves obtained for an extract concentration of 200 ppm associated with different Zn^{2+} concentrations; this was done in order to determine the influence of Zn^{2+} concentration on the inhibitive capacity of the HEFP + Zn^{2+} mixture.

The presence of zinc ions significantly improves the corrosion inhibitive performance of the HEFP (Fig. 2c and d). An important decrease of the cathodic and the anodic currents coupled to a low shift of corrosion potential (less than 85 mV/SCE when compared to the Blank) are observed in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture. This suggests the existence of a mixed inhibitor character of this formulation and the formation of a protective film on the steel surface [8,24,31]. A rapid increase of the current with the potential is visible on the anodic branches between -0.35 and -0.25 V/SCE. This behavior is related to a destruction of the protective film by relaxation of the adsorbed compounds on steel surface [57]. The desorption phenomenon was not noticeable when the extract was used alone (Fig. 2a), showing that the zinc ions promote a quantitative adsorption of the HEFP inhibitive compounds [9].

The formulations consisting of 200 ppm HEFP + 50 ppm Zn^{2+} and 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} give rise to the highest current drops (91.3 and 88.9% respectively with respect to I_{corr}). For extract concentrations below or above 200 ppm, the inhibition percentages are lower than 91.3%. Actually, some of the HEFP compounds such as polyphenolic species and carbohydrates have the ability to chelate zinc ions [19]. When the extract concentration necessary to fix the amount of Zn^{2+} present in solution is not reached or is largely exceeded, the synergistic mechanism is no longer optimal. This means that the complexes formed between the compounds present in the extract and the zinc ions are responsible for the synergistic effect observed in the presence of the HEFP + Zn^{2+} formulations. A slightly variation of the anodic Tafel slopes (β_a) is observed in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture compared to the value obtained in the absence of the inhibitor (99.7 mV/decade). On the other hand, the cathodic Tafel slopes ($-\beta_c$) decrease considerably in the presence of the HEFP + Zn^{2+} compared to the control. This double observation would reflect the fact that the synergy of action between the compounds in the HEFP and Zn^{2+} ions would have a very marked effect on the cathodic reaction [48].

3.2.2. Electrochemical impedance spectroscopy

The Nyquist and the Bode diagrams of the XC38 steel in the absence and in the presence of the HEFP are shown in Fig. 3a and b,

respectively. The Bode phase diagram in the absence of HEFP shows a single time constant with a phase angle less than 50° (44.6°), in line with the presence of a flattened capacitive loop observed on the correspondent Nyquist diagram. This observation confirms the formation of a porous and non-uniformly distributed layer on the steel surface by corrosion products [58]. In the presence of the HEFP, two time constants are visible on the Bode diagrams, one at high frequency (110 Hz) not very well defined and characteristic of the relaxation process of the film formed on the metal surface, and the other at low frequency (54.3 mHz) assigned to the electrical double layer [22,57,59]. The fact that these two time constants are not very close in terms of frequency would probably mean that the film formed does not adhere well to the metal surface. In addition, the poor phase angles of these two time constants (lower than 50°) reflects the fact that the film formed under these conditions is not sufficiently protective [58]. Two equivalent electrical circuits (EECs) were used to obtain the electrochemical parameters from the Nyquist curves and they show a very good fitting of the experimental data (chi-square of the order of 10^{-4}). The first EEC (Fig. 4a) contains a single time constant and the second (Fig. 4b) has two time constants, in line with the Bode phase diagrams. The electrochemical data (charge transfer resistance (R_{ct}), the constant phase element (CPE) parameters related to the electric double layer (n_{dl} and Q_{dl}), the film resistance (R_f) and the CPE parameters related to the film (n_f , Q_f) obtained from these EIS analyses are presented in Table 2. A slight increase in R_{ct} is observed in the presence of the HEFP when compared to the Blank. Low inhibition percentages of 45.8, 49.9 and 56.7% are obtained in the presence of 100, 200 and 400 ppm of HEFP, respectively, thus confirming the poor inhibitive character of the HEFP.

The Nyquist and the Bode curves of the XC38 steel in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture are shown in Fig. 5a–d. Nyquist diagrams show flattened capacitive loops whose diameters increase considerably when the HEFP and Zn^{2+} mixture is present (Fig. 5a and b). The distorted shape present at the high frequency part of these diagrams can be attributed to the formation of a protective layer on the metal surface [34,60]. Indeed, an immersion time of 2 h would not be sufficient to show the occurrence of a clear loop in the high-frequency domain. The evolution of the capacitive loop diameters reflects the improvement of the steel resistance against corrosion in the presence of the formulation, which can be confirmed on the Bode diagram by the significant increase of the impedance modulus at low frequency compared to the control [48]. The largest diameters and characteristic phase angles (above 50°) observed for the formulations 200 ppm HEFP + 50 ppm Zn^{2+} and 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} confirm a greater reduction of the corrosion rate under these conditions (Fig. 5b and d) [24,34,58]. This information is in agreement with the results obtained from the polarization curves.

In the presence of the mixture, except for the 200 ppm HEFP + 25 ppm Zn^{2+} , a broader peak is visible on the Bode phase diagrams. This peak is probably a combination of two time constants, one assignable to the double layer and the other to the protective film formed at high frequencies domain [24,59]. The proximity in terms of frequency of these two time constants probably means that the protective film formed in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture adheres well to the steel surface, which is not the case when the HEFP is used as the sole inhibitor.

In the presence of 200 ppm HEFP + 25 ppm Zn^{2+} , two time constants are clearly visible on the corresponding Bode phase diagram. This observation is quite understandable. In view of the small amount of Zn^{2+} added, some organic compounds likely to chelate zinc ions are free. Poorly soluble compounds would then be formed between the excess of organic compounds and the metal cations from the iron oxidation. Since this complexation does not take place near to the metal surface, the resulting deposit will not adhere to the steel surface and therefore there will be no protection [21]. This justifies the small increase in the loop diameter observed in this case compared to the

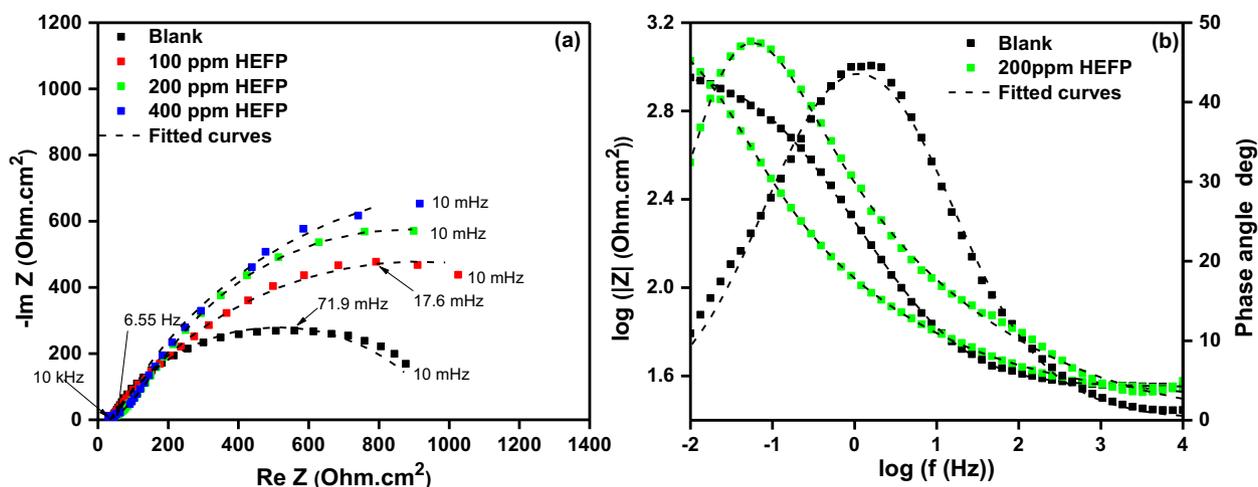


Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (b) curves for the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the presence and in the absence of HEFP.

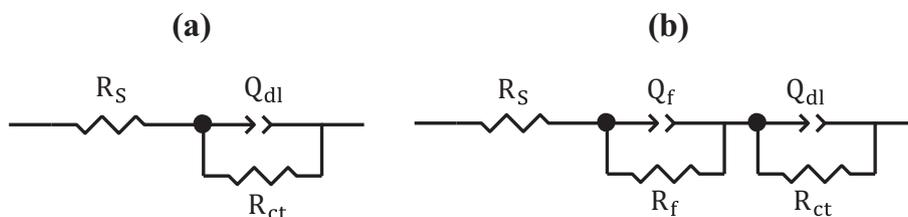


Fig. 4. Equivalent electrical circuits (EECs) used to model the metal-electrolyte interface in the absence (a) and in the presence (b) of the HEFP.

Table 2

Electrochemical parameters of the XC38 steel in 0,1M NaCl solution in the absence and in the presence of the HEFP.

Concentration	R_{ct} (Ohm.cm ²)	n_{dl}	$Q_{dl} \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{ndl}$)	R_f (Ohm.cm ²)	n_f	$Q_{dl} \times 10^{-3}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{nf}$)	R_p (Ohm.cm ²)	η_{Rp} (%)
Blank	951.9 ± 60.1	0.676 ± 0.014	1.476 ± 0.059	–	–	–	951.9 ± 60.1	–
100 ppm HEFP	1751.0 ± 38.8	0.637 ± 0.005	2.909 ± 0.018	5.7 ± 1.6	0.550 ± 0.025	3.906 ± 0.078	1756.7 ± 40.4	45.8 ± 2.0
200 ppm HEFP	1878.0 ± 52.4	0.819 ± 0.007	4.661 ± 0.049	23.1 ± 2.3	0.546 ± 0.038	3.224 ± 0.709	1901.1 ± 54.7	49.9 ± 1.4
400 ppm HEFP	2186.0 ± 126.8	0.723 ± 0.119	5.518 ± 1.931	12.1 ± 1.9	0.641 ± 0.028	4.490 ± 0.243	2198.1 ± 128.4	56.7 ± 2.4

other formulations [7]. The presence of Zn^{2+} would therefore allow the diffusion and adsorption of a significant amount of the compounds present in the extract onto the steel surface. The EECs used to fit the metal/electrolyte interface in the presence of the HEFP + Zn^{2+} mixture are presented as insets in Fig. 5a and b. These EECs were selected in line with the Bode phase diagram obtained in NaCl solution and they shows a good fitting of the experimental data (chi-square of the order of 10^{-5} and 10^{-4}) [32,34,36,58]. The electrochemical data (charge transfer resistance (R_{ct}), the CPE parameters related to the electrical double layer (n_{dl} and Q_{dl}), the film resistance (R_f) and the CPE parameters related to the protective film (n_f , Q_f) obtained from these EIS analyses are presented in Table 3. In comparison with the parameters obtained in the absence of the inhibitor, a significant increase of R_{ct} and a decrease of Q_{dl} are observed in the presence of the mixture, except in the presence of 200 ppm HEFP + 25 ppm Zn^{2+} and 400 ppm HEFP + 25 ppm Zn^{2+} formulations, where an increase of the Q_{dl} value is observed. The decrease of Q_{dl} reflects a lowering of local electricity at the metal/electrolyte interface due to the reduction of the corrosion rate by the protective layer formed on the steel surface [11]. This protective layer, which results from the synergistic action between Zn^{2+} ions and some compounds in the extract,

blocks the steel oxidation sites and prevents the oxidizing agent from reaching the metal surface directly [26]. However, according to the low values of the homogeneity parameters n (n_{dl} and n_f) presented in Table 3, this layer is not uniformly distributed on the steel surface and then do not offered a perfect protection toward corrosion process. Such an observation may also justify the not very high values of the inhibition percentages obtained in the presence of the mixture.

In view of the different electrochemical results obtained, appropriate concentrations of extract and zinc ions are necessary to have an optimal synergistic effect. For all the extract concentrations tested (100, 200 and 400 ppm), the most effective one in the formulation is 200 ppm.

3.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy around the corrosion potential

In order to provide more arguments to elucidate the inhibition mechanism of the HEFP + Zn^{2+} mixture, EIS analyses around the corrosion potential in the absence and in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} were performed. These analyses should help to determine which reaction (anodic or cathodic) controls the faradic impedance response of the electrochemical system (Z_F). At corrosion

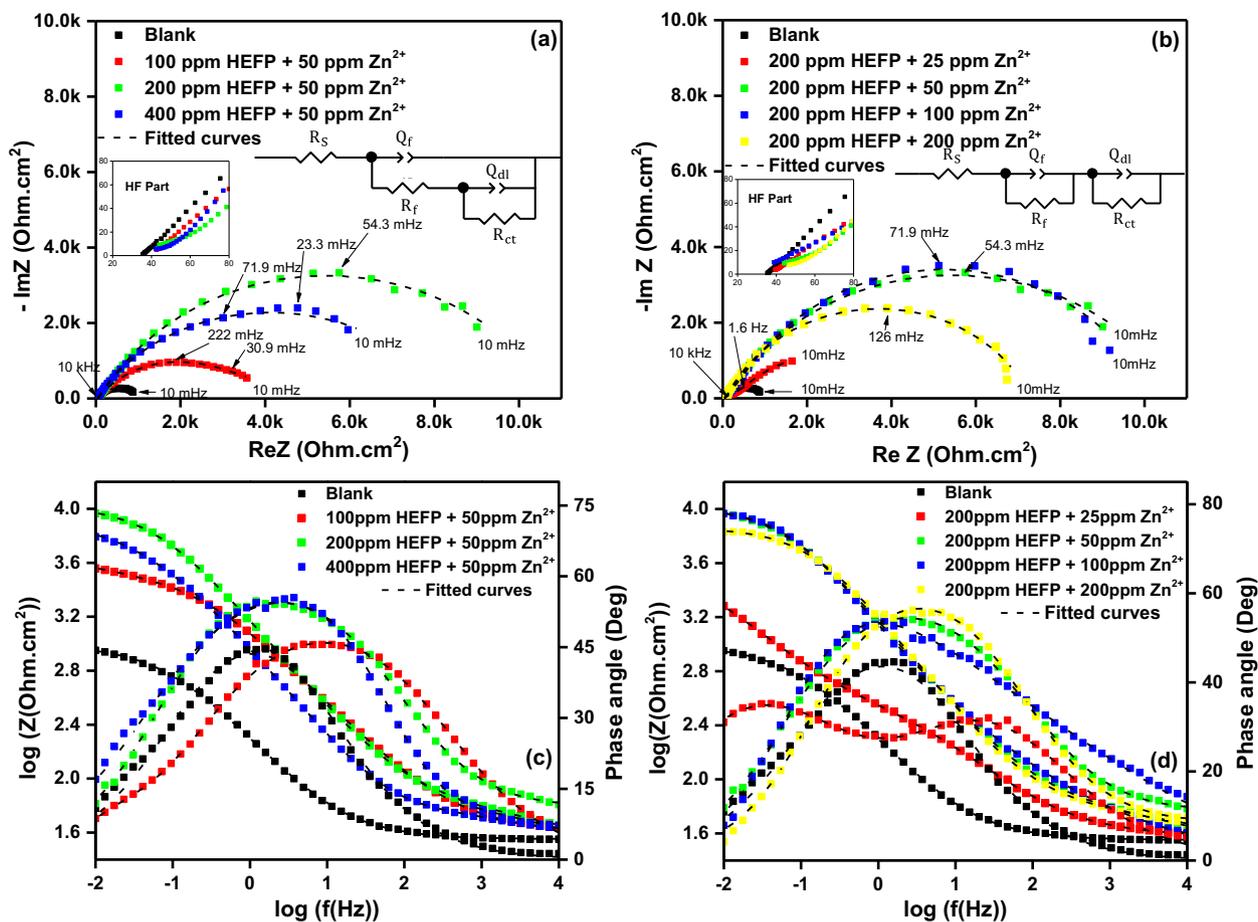


Fig. 5. Nyquist (a and b) and Bode (c and d) curves for the XC38 steel in 0,1M NaCl solution in the absence and in the presence of the HEFP + Zn²⁺ mixture.

Table 3

Electrochemical impedance parameters of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the absence and in the presence of HEFP.

HEFP Concentration (ppm)	Zn ²⁺ Concentration (ppm)	R _{ct} (Ohm.cm ²)	n _{dl}	Q _{dl} × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{n_{dl}})	R _f (Ohm.cm ²)	n _f	Q _f × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{n_f})	R _p (Ohm.cm ²)	η _{Rct} (%)
0	0	951.9 ± 60.1	0.676 ± 0.014	1.476 ± 0.059	–	–	–	951.9 ± 60.1	–
100	25	2462.0 ± 72.7	0.526 ± 0.003	0.799 ± 0.020	1608.0 ± 67.5	0.406 ± 0.003	2.087 ± 0.240	4549.0 ± 140.2	79.1 ± 0.6
	50	3068.0 ± 31.8	0.625 ± 0.032	0.234 ± 0.002	1415.0 ± 16.2	0.509 ± 0.003	3.074 ± 0.040	4483.0 ± 48	78.8 ± 0.2
	100	4709.0 ± 39.1	0.655 ± 0.004	0.268 ± 0.002	99.9 ± 26.5	0.325 ± 0.071	0.260 ± 0.086	4808.9 ± 58.3	80.2 ± 0.2
	200	4044.0 ± 81.8	0.619 ± 0.117	0.197 ± 0.085	39.5 ± 5.4	0.638 ± 0.078	0.073 ± 0.014	4083.5 ± 39.1	76.7 ± 0.2
200	25	4516.0 ± 388.8	0.605 ± 0.018	2.384 ± 0.083	267.6 ± 18.8	0.592 ± 0.008	0.565 ± 0.019	4783.6 ± 407.66	80.1 ± 1.6
	50	10970.0 ± 121.2	0.679 ± 0.033	0.181 ± 0.060	37.2 ± 16.5	0.700 ± 0.192	0.032 ± 0.009	11007.2 ± 137.7	91.4 ± 0.1
	100	9092.0 ± 91.9	0.785 ± 0.004	0.211 ± 0.002	1192.0 ± 13.3	0.392 ± 0.002	0.918 ± 0.009	10284.0 ± 105.2	90.7 ± 0.1
400	200	7333.0 ± 59.0	0.727 ± 0.041	0.115 ± 0.055	33.3 ± 14.5	0.733 ± 0.152	0.036 ± 0.011	7366.3 ± 73.5	87.1 ± 0.1
	25	1655.0 ± 47.8	0.662 ± 0.010	4.300 ± 0.102	266.2 ± 7.0	0.586 ± 0.003	0.738 ± 0.009	1921.2 ± 54.8	50.5 ± 1.3
	50	8414.0 ± 161.0	0.807 ± 0.017	0.106 ± 0.016	31.7 ± 2.6	0.571 ± 0.011	0.215 ± 0.016	8445.7 ± 163.6	88.7 ± 0.2
	100	8045.0 ± 82.8	0.678 ± 0.030	0.096 ± 0.031	58.4 ± 16.9	0.645 ± 0.026	0.106 ± 0.032	8103.4 ± 99.7	88.3 ± 0.1
	200	8361.0 ± 63.3	0.657 ± 0.004	0.186 ± 0.001	60.2 ± 3.0	0.662 ± 0.025	0.056 ± 0.011	8421.2 ± 66.3	88.7 ± 0.1

potential, Z_F is the component of an anodic impedance (Z_a) and a cathodic impedance (Z_c) connected in parallel [61]. The impedance response obtained at E_{corr} – 50 mV is mainly due to the cathodic impedance describing the kinetics of the reduction reaction of oxidizing agent, and the impedance response obtained at E_{corr} + 50 mV is due to the anodic impedance reflected by the kinetics of steel oxidation reaction. Fig. 6 show the results obtained from these analyzes in term of Nyquist and Bode diagrams. The electrochemical parameters obtained from these Nyquist curves are presented in Table 4. The EECs used to model the metal/electrolyte interface are presented as insets in Fig. 6a and b. In the absence of inhibitor at E_{corr} – 50 mV a diffusion

process is perceptible at low frequency on the Nyquist curve. The EEC used to fit the EIS data obtained in this case content a diffusion-related Warburg impedance (W).

In the absence and in the presence of HEFP + Zn²⁺ mixture, the polarization resistance R_p increase continuously with the potential (R_p(E_{corr} + 50 mV) < R_p(E_{corr}) < R_p(E_{corr} – 50 mV)) meaning that Z_a > Z_c. The impedance response of the system is therefore mainly anodic (i.e. Z_F = Z_a) under these experimental conditions.

The electrochemical data (charge transfer resistance (R_{ct}), the CPE parameters related to the electrical double layer (n_{dl} and Q_{dl}), the film

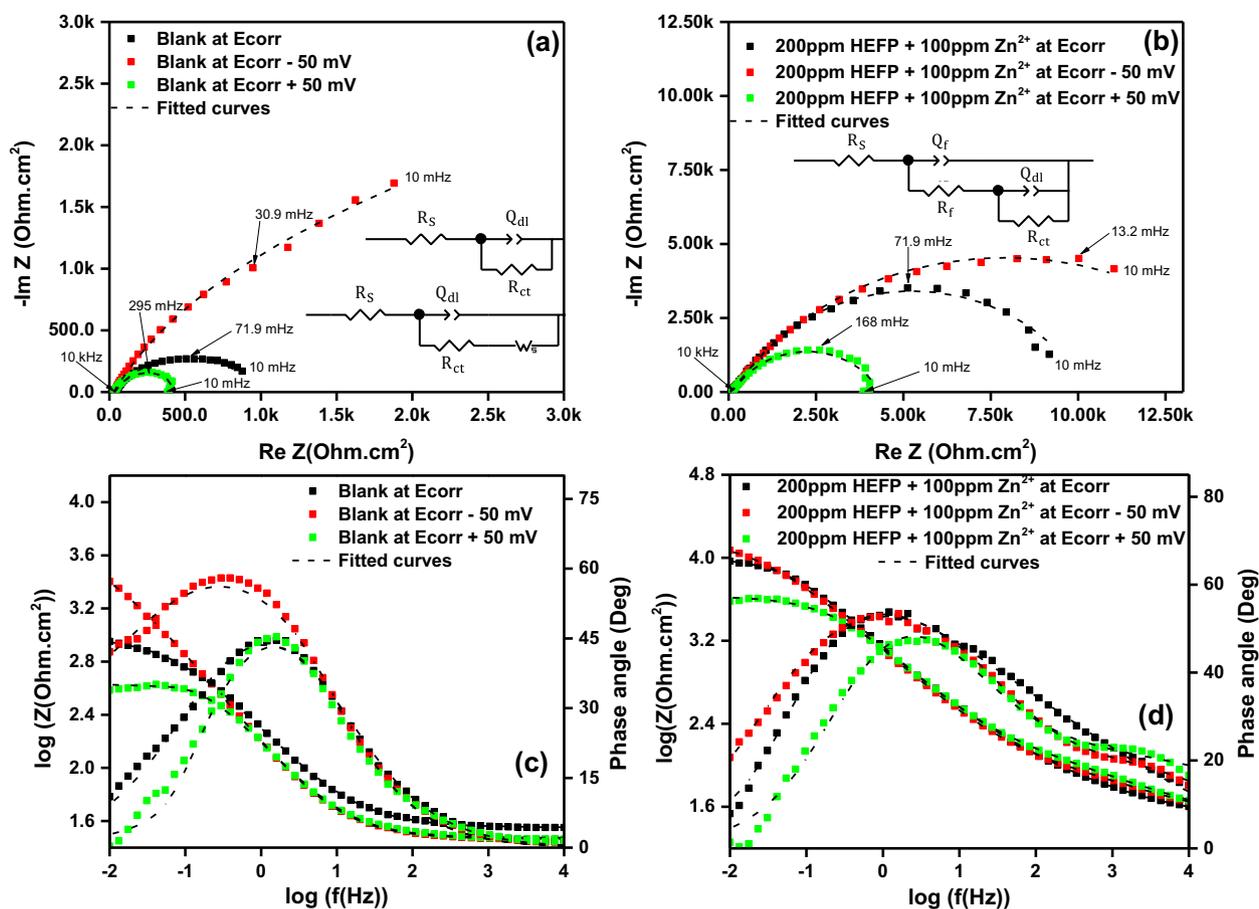


Fig. 6. Nyquist and Bode diagrams recorded around the corrosion potential of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the absence (a and c) and in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} (b and d).

resistance (R_p) and the CPE parameters related to the protective film (n_f , Q_f) obtained from these EIS analyses are presented in Table 4.

The inhibition percentages obtained at E_{corr} and $E_{corr} + 50$ mV in relation to R_p are very close (90.7% and 90.5% respectively) and are higher than the percentage obtained at $E_{corr} - 50$ mV in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} . At $E_{corr} + 50$ mV, the steel oxidation reaction is favored and oxidation products are formed much faster. The equality of the inhibitory efficiencies at E_{corr} and $E_{corr} + 50$ mV further reflects the fact that the Fe(II) and Fe(III) ions produced during the steel oxidation participate in the synergistic mechanism between the organic compounds and the zinc ions. Their contributions should therefore be considered when elaborating the inhibition mechanism of the HEFP + Zn^{2+} formulations.

3.2.4. Surface analysis by SEM/EDX

SEM and EDX mapping images of the XC38 steel samples in 0.1 M NaCl solution after 5 h of immersion in the absence of the inhibitor, in the presence of 200 ppm HEFP and 200 ppm Zn^{2+} are presented in Fig. 7a–c, respectively. In Fig. 7a (control), degradation areas are visible on the metal surface with pitting corrosion sites probably caused by chloride ions [6,22]. It is known that aggressive anions, such as chloride, cause the breakdown of passive oxide layers present on the metal surface. The corrosion rate is usually high at these points compared to the rest of the steel surface. The EDX mapping of a steel surface in absence of the inhibitor (Fig. 7a) shows an important amount of oxygen on the surface, not uniformly distributed and attributable to the oxide layer formed. Due to its porosity, this layer offers poor protection, thus justifying the low corrosion resistance of XC38 steel in the absence of an inhibitor obtained during the electrochemi-

cal measurements. Indeed, the uncovered zones of the surface are preferential attack zones for aggressive agents.

Fig. 7b shows the topography of an area of the XC38 steel surface in the presence of 200 ppm HEFP. Localized corrosion sites are also visible as proof of a preferential adsorption of chloride ions on steel surface compared to the compounds present in the extract [5]. In contrast with the first case analyzed, a low oxygen content is observed on the EDX mapping of the steel surface. This probably means that the presence of the extract alone prevents the formation of an oxide layer, probably because of the complexing character of its compounds, which would bind the metal cations (Fe(II) and Fe(III)) to form organometallic complexes. These complexes are not very soluble but only weakly bound to the steel surface [21]. In addition, a low proportion of Carbon element on the steel surface can be seen on the EDX spectrum in the presence of 200 ppm of HEFP (Fig. 7b). This information confirms the results obtained by linear polarization in the presence of the extract alone, in which a very low adsorption of inhibitive compounds was observed.

In the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} (Fig. 7c), the localized corrosion sites are almost non-existent on the steel surface, thus reflecting an inhibition of the pitting corrosion phenomenon following the synergistic action of the organic compounds and the Zn^{2+} ions. This pitting inhibition may be achieved by: (i) improving the protective nature of the film by changing its composition and structure; (ii) reducing the imperfections in the film; and (iii) reducing the extent of anion adsorption on the film by competitive adsorption between chloride ions and organometallic compounds [2]. The elemental mapping and EDX spectrum obtained in the presence of the HEFP + Zn^{2+} formulation reveals that Oxygen element is better distributed on the

Table 4
Electrochemical parameters obtained from Nyquist curves of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the absence and in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn²⁺.

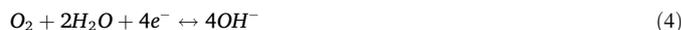
Potential	Inhibitor Concentration	R _{ct} (Ohm.cm ²)	n _{dl}	Q _{dl} × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{0.5})	R _f (Ohm.cm ²)	η _f	Q _f × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{0.5})	R _p (Ohm.cm ²)	η _{sp} (%)
at E _{corr}	Blank	951.9 ± 60.1	0.676 ± 0.014	1.476 ± 0.059	-	-	-	951.9 ± 60.1	-
	200 ppm HEFP + 100ppmZn ²⁺	9092.0 ± 91.9	0.785 ± 0.004	0.211 ± 0.002	1192.0 ± 13.3	0.392 ± 0.002	0.918 ± 0.009	10284.0 ± 105.2	90.7 ± 0.1
at E _{corr} - 50 mV	Blank	3902.0 ± 353.2	0.715 ± 0.005	1.819 ± 0.023	-	-	-	3902.0 ± 353.2	-
	200 ppm HEFP + 100ppmZn ²⁺	16140.0 ± 293.6	0.660 ± 0.020	0.176 ± 0.036	80.3 ± 18.6	0.656 ± 0.078	0.049 ± 0.036	16220.3 ± 312.2	75.9 ± 0.5
at E _{corr} + 50 mV	Blank	423.2 ± 8.7	0.727 ± 0.010	1.471 ± 0.046	-	-	-	423.2 ± 8.7	-
	200 ppm HEFP + 100ppmZn ²⁺	4334.0 ± 91.6	0.701 ± 0.033	0.144 ± 0.038	107.2 ± 32.1	0.668 ± 0.161	0.039 ± 0.014	4441.2 ± 123.7	90.5 ± 0.2

analyzed steel surface than in the two previous situations (Blank and 200 ppm HEFP). This result means that the HEFP + Zn²⁺ mixture leads to the formation of a protective layer on the steel surface probably consisting of oxide layers and adsorbed organometallic compounds. The pitting corrosion inhibition mechanism (i) and (ii) are then possible in this experimental condition. The presence of Carbon element on the EDX spectrum in a higher proportion (relative to Iron element) than those obtained in the absence of inhibitor and in the presence of 200 ppm of HEFP also confirms these possibilities. Zinc-covered areas are also highlighted on the elemental maps shown in Fig. 7c. This zinc layer correspond to zinc oxy-hydroxides formed preferentially at cathodic sites by reaction between Zn²⁺ ions and OH⁻ ions [24,26].

In view of the results obtained from these surface analyses, the presence of Zn²⁺ ions would therefore facilitate the diffusion and quantitative adsorption of the organic compounds on the metal surface, thus justifying the good inhibitive efficiency observed in the presence of HEFP + Zn²⁺ formulations.

4. Mechanism of corrosion inhibition by the plant extract + Zn²⁺ formulation: Simulation of the synergistic effect

The synergistic effect mechanism between the HEFP and the zinc ions has been proposed based on the experimental results described above. In order to facilitate the mechanism presentation, the corrosion process of steel in NaCl medium should be recalled. When the steel is immersed in an aerated NaCl solution in the absence of an inhibitor, there are two principal reactions which control the anodic and the cathodic response in terms of the faradic current. The cathodic reaction is mainly the reduction of dissolved oxygen (4) and the anodic reaction is the oxidation of Fe(0) to ferrous ions (5). Ferrous ions in solution can oxidize to ferric ions (6) [62,63].



According to the electrochemical results described above, the inhibitive activity observed between the HEFP and Zn²⁺ ions is mainly due to the reactivity at the interface of organometallic complexes formed between Zn²⁺ and some compounds present in the extract. This is in line with some reports described in the literature [25,26,32-36]. However, the contribution of steel oxidation products (Fe(II) and Fe(III) ions) should be considered in the synergistic process, since these ions are present at the metal-electrolyte interface and some extract inhibitive compounds (as polyphenols) can chelate them forming more stable complexes than with Zn²⁺ ions [32,37,39]. A concerted mechanism between the zinc ions, the steel oxidation products and the extract compounds able to chelate Iron (II) and Iron(III) is then possible and would justify the inhibitive efficiency observed in the presence of the HEFP + Zn²⁺ formulations. One interesting approach to clarify this issue is to evaluate the electrochemical behavior of steel in the presence of formulations based on Zn²⁺ and some active inhibitor compounds contained in the extracts.

Phytochemical tests revealed the presence of phenolic compounds and flavonoids in the extract. It is known that flavonoids with a keto group and an adjacent hydroxyl group bonded to carbons in the 3-4 or 4-5 positions form stable complexes with Fe(II), while compounds with catechol and galloyl groups (such as phenolic acids) form very stable complexes with Fe(III). An electrochemical evaluation of the corrosion inhibitive efficiency of a mixture of flavonoid (quercetin), phenolic acid (gallic acid) and zinc ions would allow to validate the concerted mechanism proposed. Quercetin will serve as the main Iron(II) chelating agent and gallic acid as the Iron(III) chelating agent.

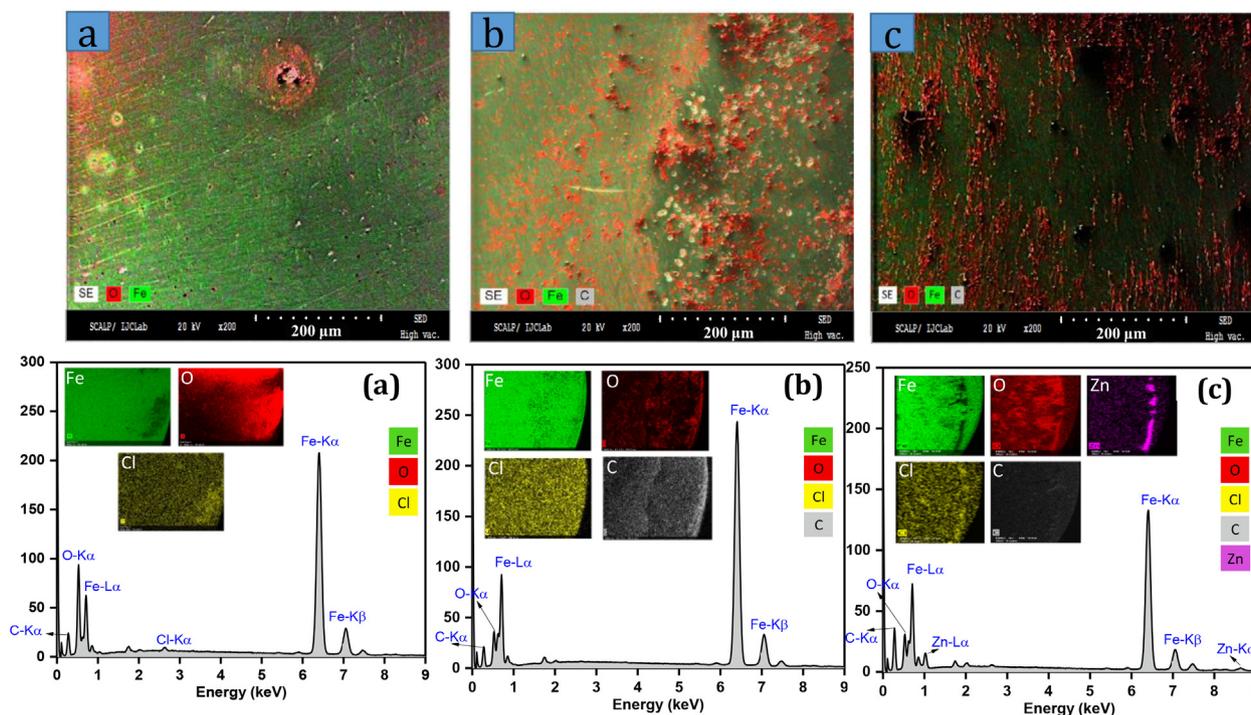


Fig. 7. SEM/EDX mapping of the XC38 steel surface in 0,1M NaCl solution without the inhibitor (a), and in the presence of 200 ppm HEFP (b) and 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} (c).

The chemical structures of quercetin and gallic acid are presented in [Supplementary Information](#). The flavonoid concentrations used (25 ppm and 50 ppm) are close to that evaluated in the plant extract (26.7 ppm of total flavonoids for 200 ppm of extract) in order to reproduce the conditions of the inhibitive behavior observed with the HEFP + Zn^{2+} formulation. The polarization and Nyquist curves of the XC38 steel obtained in the presence of quercetin (Querc), gallic acid (GA), Querc + GA and Querc + GA + Zn^{2+} formulations are shown in [Fig. 8](#).

For these experiments, the electrolytic solution (0.1 M NaCl) was adjusted to pH 10 with a few drops of a molar solution of NaOH in order to solubilize quercetin. For comparison, the results obtained with the 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} formulation are also presented. The electrochemical parameters obtained from the polarization and Nyquist curves are presented in [Tables 5 and 6](#), respectively.

Used as the sole inhibitor, GA and Querc are not effective against corrosion of the XC38 steel in NaCl solution, as shown in [Fig. 8a and b](#). However, in the presence of a mixture of GA and Querc, the corresponding polarization and EIS curves show a very slight decrease of the anodic current and a small increase in the diameter of the Nyquist loop compared to the control (Blank). In addition, the shapes of these curves are very similar to those obtained when the plant extract was used as the only inhibitor ([Fig. 3](#)). This result probably means that, under these conditions, the Querc + GA mixture acts through the same mechanism as the extract, i.e. by the formation of poorly soluble organometallic compounds that do not perfectly adhere to the metal surface.

In the presence of the Querc + GA + Zn^{2+} formulations, the polarization curves ([Fig. 8c and 8e](#)) show a similar trend to that observed in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} ([Fig. 8c](#)). Smaller cathodic and anodic currents are recorded in both cases and a desorption phenomenon is observed on the anodic branches between -0.35 and -0.25 V/ECS. In comparison with the results obtained in the presence of GA + Zn^{2+} and of Querc + Zn^{2+} , the inhibition percentages (related to I_{corr} and to R_p) increase considerably when the Querc + GA + Zn^{2+} formulation is used. This proves that the amount

of organic compounds adsorbed on the steel surface in the latter case is more important and the film formed is therefore more protective. The Nyquist diagrams obtained ([Fig. 8d and f](#)) confirm these results. A considerable increase of the capacitive loop diameter is observed in the presence of the Querc + GA + Zn^{2+} formulations showing a much higher steel corrosion resistance in this case compare to the results obtained in the presence of GA + Zn^{2+} and of Querc + Zn^{2+} . These observations prove that by combining quercetin and gallic acid in the presence of Zn(II) ions, the inhibitive activity of the formulation is considerably improved. Knowing that quercetin is an Iron(II) chelating agent and gallic acid has a good affinity with Iron(III), the synergistic mechanism proposed above, is therefore possible. This inhibition mechanism, as described in [Fig. 9](#), suggests a concerted action between quercetin, gallic acid, steel oxidation products (Fe^{2+} and Fe^{3+}) and zinc ions when using the Querc + GA + Zn^{2+} formulations for corrosion inhibition of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution. The result of this concerted action is the formation on the steel surface of a protective layer composed of corrosion products, $Zn(OH)_2$ and adsorbed organometallic complexes. The low values of the homogeneity parameters n_{dl} and n_f ([Table 6](#)) prove that this layer is not uniformly distributed on the steel surface, which could also justify the fact that the inhibition percentages are not very high.

Further analysis of [Table 6](#) reveals that, some of the electrochemical parameters (as tafel slopes β_a and $-\beta_c$, and CPE parameters related to the double layer) and the inhibition percentages obtained in the presence of the Querc + GA + Zn^{2+} formulations are not far from those obtained in the presence of 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} . Such results suggest a possible mechanistic similarity between the inhibitive activities of the Querc + GA + Zn^{2+} mixture and the HEFP + Zn^{2+} formulation when used as steel corrosion inhibitors in NaCl medium. According to [Fig. 9](#), the inhibition mechanism proposed for the HEFP + Zn^{2+} formulations can now be described in four steps: (i) Quantitative diffusion of organometallic complexes to the steel surface, due to their high solubility; (ii) Substitution of chelated Zinc(II) ions by Fe(II) or Fe(III) ions present at the metal/electrolyte interface, due to the stability criteria [[32,37,39](#)]; (iii) Adsorption of new com-

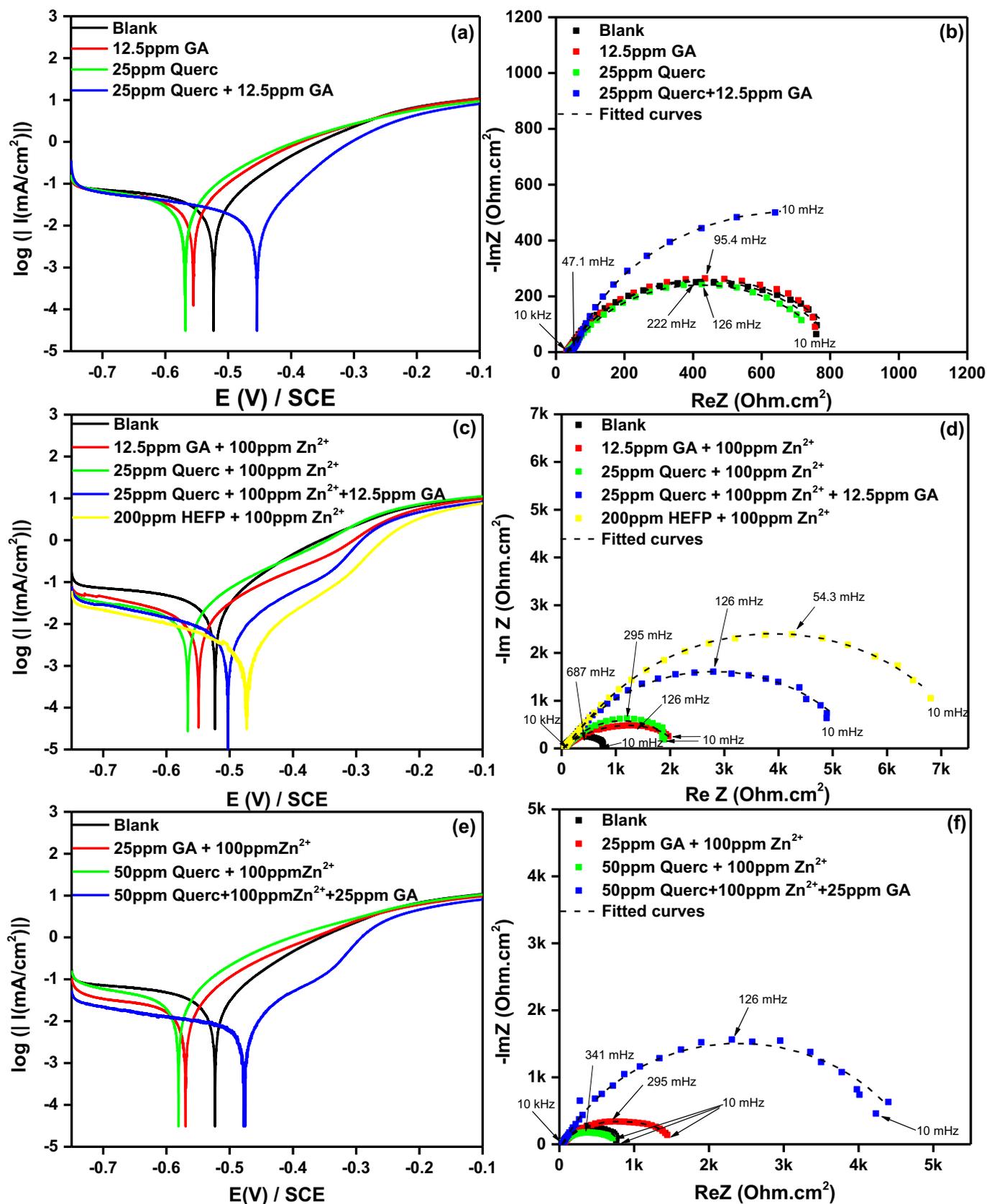


Fig. 8. Polarization (a, c and e) and Nyquist (b, c and f) curves of the XC38 steel in 0,1M NaCl in the presence of GA, Querc, GA + Zn^{2+} , Querc + Zn^{2+} , Querc + GA + Zn^{2+} and HEFP + Zn^{2+} .

Table 5

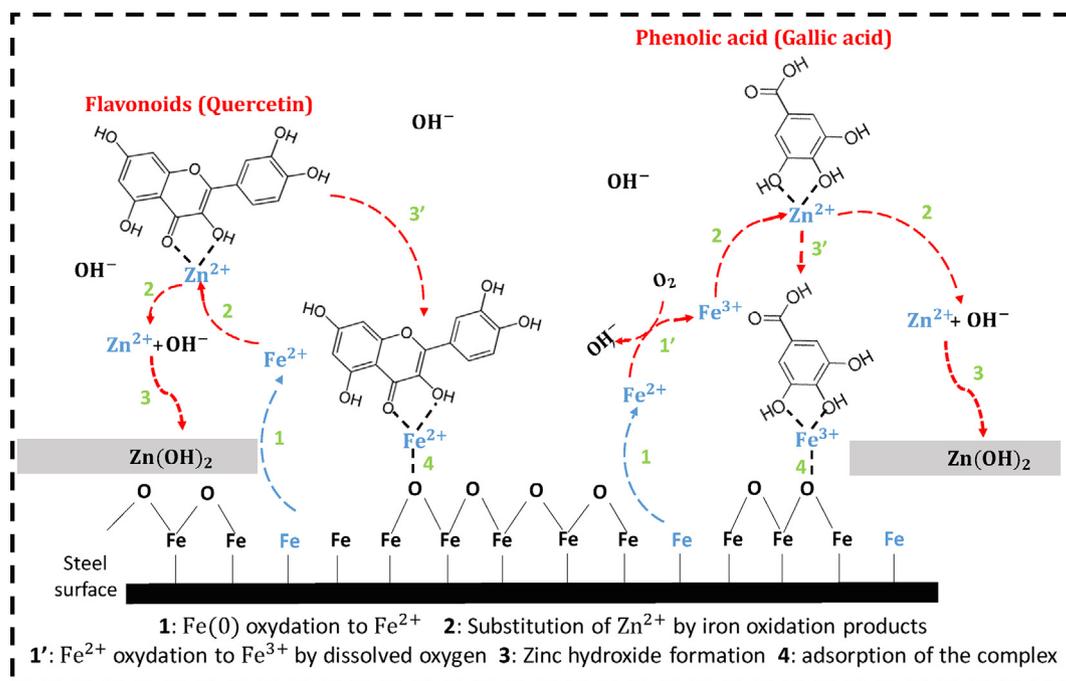
Kinetic parameters obtained from polarization curves of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the absence and in the presence of inhibitor formulations.

Concentration	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	R _p (Ohm.cm ²)	η _{icorr} (%)	η _{RP} (%)
Blank	-524 ± 9	32.3 ± 1.4	108.4 ± 2.2	454.7 ± 26.9	923 ± 77	-	-
12.5 ppm GA	-557 ± 6	34.2 ± 0.8	111.1 ± 7.4	515.6 ± 25.3	831 ± 38	-	-
25 ppm Querc	-570 ± 14	34.4 ± 3.9	107.3 ± 15.2	443.7 ± 79.8	827 ± 156	-	-
25 ppm Querc + 12.5 ppm GA	-456 ± 11	18.8 ± 0.7	87.4 ± 3.6	458.8 ± 15.4	1563 ± 53	41.8 ± 2.2	40.9 ± 2.0
25 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺	-568 ± 2	16.5 ± 0.6	110.0 ± 8.3	458.4 ± 3.4	1601 ± 137	48.9 ± 1.8	42.3 ± 4.6
12.5 ppm GA + 100 ppm Zn ²⁺	-584 ± 16	14.3 ± 0.5	129.8 ± 10.6	300.9 ± 47.3	2054 ± 271	55.7 ± 1.6	55.1 ± 4.6
25 ppm GA + 100 ppm Zn ²⁺	-625 ± 17	19.4 ± 1.2	143.1 ± 5.7	268.1 ± 15.4	1408 ± 94	39.9 ± 3.7	34.4 ± 4.1
50 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺	-583 ± 10	34.0 ± 1.1	144.2 ± 6.2	330.8 ± 12.4	793 ± 25	-	-
25 ppm Querc + 100ppmZn ²⁺ + 12.5 ppm GA	-536 ± 8	6.3 ± 0.5	107.7 ± 2.3	290.0 ± 34.4	6014 ± 41	77.4 ± 4.6	76.9 ± 7.9
50 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺ + 25 ppm GA	-478 ± 1	6.9 ± 0.7	104.1 ± 12.4	547.3 ± 41.8	3166 ± 186	75.9 ± 4.9	70.8 ± 1.7
200 ppm HEFP + 100 ppm Zn ²⁺	-475 ± 8	3.6 ± 0.2	101.0 ± 8.9	284.3 ± 17.3	8844 ± 66	88.9 ± 0.6	89.6 ± 0.1

Table 6

Electrochemical impedance parameters obtained from Nyquist curves of the XC38 steel in 0.1 M NaCl solution in the absence and in the presence of inhibitor formulations.

Concentration	R _{ct} (Ohm.cm ²)	n _{dl}	Q _{dl} × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{ndi})	R _f (Ohm.cm ²)	n _f	Q _f × 10 ⁻³ (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^{nf})	R _p (Ohm.cm ²)	η _{RP} (%)
Blank	796.3 ± 7.8	0.725 ± 0.004	1.076 ± 0.013	-	-	-	796.3 ± 7.8	-
12.5 ppm GA	709.4 ± 32.5	0.701 ± 0.005	1.331 ± 0.06	113.8 ± 35.3	0.921 ± 0.071	0.189 ± 0.06	823.2 ± 67.8	-
25 ppm Querc	661.8 ± 40.2	0.695 ± 0.012	1.511 ± 0.146	113.2 ± 44.6	0.792 ± 0.070	0.404 ± 0.142	775.0 ± 84.8	-
25 ppm Querc + 12.5 ppm GA	1510.0 ± 105.9	0.849 ± 0.030	6.159 ± 0.069	23.5 ± 3.6	0.677 ± 0.049	2.097 ± 0.638	1533.5 ± 102.3	48.1 ± 3.2
25 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺	2122.0 ± 33.9	0.630 ± 0.023	0.260 ± 0.066	39.3 ± 19.6	0.660 ± 0.530	0.026 ± 0.019	2161.3 ± 53.5	63.2 ± 0.8
12.5 ppm GA + 100 ppm Zn ²⁺	1802.0 ± 113.0	0.535 ± 0.062	0.625 ± 0.191	492.6 ± 75.4	0.511 ± 0.030	0.757 ± 0.258	2294.6 ± 188.4	65.3 ± 2.6
25 ppm GA + 100 ppm Zn ²⁺	1399.0 ± 68.0	0.513 ± 0.011	0.724 ± 0.142	238.0 ± 87.1	0.793 ± 0.057	0.733 ± 0.078	1637.0 ± 155.1	51.4 ± 4.2
50 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺	532.9 ± 27.9	0.592 ± 0.006	0.282 ± 0.033	246.1 ± 28.9	0.749 ± 0.016	1.033 ± 0.034	779.0 ± 56.8	-
25ppmQuerc + 100 ppm Zn ²⁺ + 12.5 ppm GA	5365.0 ± 39.0	0.692 ± 0.003	0.218 ± 0.048	66.2 ± 8.3	0.506 ± 0.025	0.614 ± 0.117	5431.2 ± 47.3	85.3 ± 0.2
50 ppm Querc + 100 ppm Zn ²⁺ + 25 ppm GA	4703.0 ± 75.3	0.721 ± 0.140	0.213 ± 0.007	11.2 ± 0.8	0.747 ± 0.003	0.061 ± 0.005	4714.2 ± 76.1	83.1 ± 0.3
200 ppm HEFP + 100 ppm Zn ²⁺	6695 ± 630	0.756 ± 0.040	0.294 ± 0.091	853.3 ± 337.6	0.546 ± 0.073	0.920 ± 0.211	7548.3 ± 967.6	89.5 ± 1.1

**Fig. 9.** Inhibition mechanism proposed when a mixture of flavonoid, phenolic acid and zinc ions are used for corrosion inhibition of steel in NaCl solution.

plexes, formed in a very close area of the steel surface, leading to the formation of a protective film ; (iv) Chemical reaction between the released Zn^{2+} ions and the OH^- ions from oxygen reduction to form a $Zn(OH)_2$ deposit on the steel surface, which reinforces the protective capacities of the film.

5. Conclusion

The inhibitive activity and the inhibitor concentration effect of a mixture of zinc salt and *Ficus pumila leaves* hydroalcoholic extracts against corrosion of the XC38 steel in NaCl solution were investigated. Electrochemical measurements coupled with surface characterizations by SEM/EDX analysis proved that the presence of zinc ions significantly increases the inhibitive capacity of the HEFP against steel corrosion. Based on the electrochemical results obtained, appropriate concentrations of zinc ions and plant extract are needed to have an optimal inhibitive capacity. The highest inhibition percentages (91.3% and 88.9%) were obtained with the 200 ppm HEFP + 50 ppm Zn^{2+} and 200 ppm HEFP + 100 ppm Zn^{2+} formulations, respectively, while the 200 ppm HEFP, 50 ppm Zn^{2+} and 100 ppm Zn^{2+} each provided inhibition percentages of 39.9%, 3.3% and -6.3%, respectively. The high inhibitive activity of these formulations is mainly due to the reactivity at the metal/electrolyte interface of the organometallic complexes formed between zinc ions and some compounds present in the extract, like polyphenols, which facilitate the formation of a very protective film on the steel surface. An inhibition mechanism is proposed according to the results obtained when a formulation of flavonoid (quercetin), phenolic acid (gallic acid) and zinc ions is used for corrosion inhibition, since these organic compounds are susceptible to be present in the extract and are able to form complexes with metal cations. A concerted mechanism between zinc ions, steel oxidation products (Iron(II) and Iron(III)) and complexing agents contained in the HEFP would be responsible of the inhibitive efficiency observed when the HEFP + Zn^{2+} formulations are used to inhibit corrosion of the XC38 steel in NaCl solution.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Agence Universitaire de la Francophonie through the grant AUF-DRACGL-2017-006, the ISP through the grant offered to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Université Paris-Saclay.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116553>.

References

- [1] P.A. Schweitzer, *Fundamentals of corrosion : Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [2] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [3] L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera, Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 971–978, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.021>.
- [4] Y.F. Cheng, M. Wilmott, J.L. Luo, The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 161–168, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00328-1).
- [5] O.R. Wamba Tchio, M. Pengou, C. Baumier, S. Franger, A.L. Teillout, I. M. Mbomekallé, P. De Oliveira, C. P. Nansou-Njiki, E. Ngameni, Comparison between Lacunary and Saturated Keggin Polyoxometalates as Steel Corrosion Inhibitors in Chloride Solution: Contribution of the Lacuna the Inhibition Mechanism. *ChemistrySelect*, 5 (2020) 10135–10143. [10.1002/slct.202001591](https://doi.org/10.1002/slct.202001591).
- [6] B. Baroux, *La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée*, Dunod, Grenoble, 2014.
- [7] Y.I. Kuznetsov, A.D. Mercer, J.G.N. Thomas, *Organic Inhibitors for Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York, 1996.
- [8] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A.H. Mostafatabar, M. Ramezanzadeh, Estimating the synergistic corrosion inhibition potency of (2-(3,4-)-3,5,7-trihydroxy-4H-chromen-4-one) and trivalent-cerium ions on mild steel in NaCl solution, *Constr. Build. Mater.* 261 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119923>
- [9] G.K. Shammamol, J.M. Jacob, P. Rugma, J.R. Anoop Raj, Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 35 (2021) 133–163, <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1797336>.
- [10] B. Matangou, G.K. Dedzo, L. Dzene, C.P. Nansou-Njiki, E. Ngameni, Encapsulation of butylimidazole in smectite and slow release for enhanced copper corrosion inhibition, *Appl. Clay Sci.* 213 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106266>
- [11] B. Ngouné, M. Pengou, A.M. Nouteza, C.P. Nansou-Njiki, E. Ngameni, Performances of alkaloid extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media, *ACS omega* 4 (2019) 9081–9091, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01076>.
- [12] A. Dehghani, A.H. Mostafatabar, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed study on the synergistic corrosion inhibition impact of the Quercetin molecules and trivalent europium salt on mild steel; electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MC/MD computer simulation, *J. Mol. Liq.* 316 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113914>
- [13] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63 (2016) 436–452, <https://doi.org/10.1016/j.tic.2016.02.027>.
- [14] K. Anupama, K. Shainy, A. Joseph, Excellent anticorrosion behavior of Ruta Graveolens extract (RGE) for mild steel in hydrochloric acid: electro analytical studies on the effect of time, temperature, and inhibitor concentration, *J. Bio Tribo Corros.* 2 (2016) 2, <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0032-5>.
- [15] S. Martínez, I. Štern, Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 973–978, <https://doi.org/10.1023/A:1017989510605>.
- [16] Y. Fang, B. Suganthan, R.P. Ramasamy, Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts, *J. Electroanal. Chem.* 840 (2019) 74–83, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.052>.
- [17] A.E. Fazary, M. Taha, Y.H. Ju, Iron complexation studies of gallic acid, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 35–42, <https://doi.org/10.1021/jc800441u>.
- [18] Z. Fu, R. Chen, Study of complexes of tannic acid with Fe(III) and Fe(II), *J. Anal. Methods Chem.* 2019 (2019) 3894571, <https://doi.org/10.1155/2019/3894571>.
- [19] M. Satterfield, J.S. Brodbelt, Enhanced detection of flavonoids by metal complexation and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5898–5906, <https://doi.org/10.1021/ac000798s>.
- [20] R.S. Peres, E. Cassel, D.S. Azambuja, Black wattle tannin as steel corrosion inhibitor, *Int. Scholarly Res. Not.* 2012 (2012) 1–9, <https://doi.org/10.5402/2012/937920>.
- [21] W. Xu, E.H. Han, Z. Wang, Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 64–75, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.001>.
- [22] L. Valek, S. Martínez, D. Mikulić, I. Brnardić, The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline media containing chloride ions, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2705–2709, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.018>.
- [23] A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. Kassim, R. Adnan, M.S. Ibrahim, Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 402–417, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.013>.
- [24] Z. Sanaei, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, Synthesis and characterization of an effective green corrosion inhibitive hybrid pigment based on zinc acetate-Cichorium intybus L leaves extract (ZnA-CIL L): Electrochemical investigations on the synergistic corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride solutions, *Dyes Pigm.* 139 (2017) 218–232, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.002>.
- [25] E. Salehi, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/Urtica Dioica, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1499–1514, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.198>.
- [26] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Study of the synergistic effect of *Mangifera indica* leaves extract and zinc ions on the mild steel corrosion inhibition in simulated seawater: computational and electrochemical studies, *J. Mol. Liq.* 292 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111387>.
- [27] G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution, *J. Mol. Liq.* 248 (2017) 854–870, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.120>.
- [28] K. Rajam, S. Rajendran, R. Saranya, *Allium sativum* (Garlic) extract as nontoxic corrosion inhibitor, *J. Chem.* 2013 (2013) 1–4.
- [29] K. Anuradha, R. Vimala, B. Narayanam, J. Arockia Selvi, S. Rajendran, Corrosion inhibition of carbon steel in low chloride media by an aqueous extract of *Hibiscus rosa-sinensis* Linn, *Chem. Eng. Commun.* 195 (3) (2007) 352–366.

- [30] V. Johnsirani, J. Sathiyabama, S. Rajendran, S. Christyc, J. Jeyasundari, The Effect of Eclipta Alba Leaves Extract on the Corrosion Inhibition Process of Carbon Steel in Sea Water, *Port. Electrochim. Acta* 31 (2013) 95–106, <https://doi.org/10.4152/pea.201302095>.
- [31] L. Kaghazchi, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Synergistic mild steel corrosion mitigation in sodium chloride-containing solution utilizing various mixtures of phytic acid molecules and Zn²⁺ ions, *J. Mol. Liq.* 323 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114589> 114589.
- [32] M.T. Majd, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Production of an environmentally stable anti-corrosion film based on Esfand seed extract molecules-metal cations: Integrated experimental and computer modeling approaches, *J. Hazard. Mater.* 382 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121029> 121029.
- [33] M.T. Majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Combined molecular simulation, DFT computation and electrochemical studies of the mild steel corrosion protection against NaCl solution using aqueous Eucalyptus leaves extract molecules linked with zinc ions, *J. Mol. Liq.* 294 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111550> 111550.
- [34] S. Akbarzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, Molecular/electronic/atomic-level simulation and experimental exploration of the corrosion inhibiting molecules attraction at the steel/chloride-containing solution interface, *J. Mol. Liq.* 296 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111809> 111809.
- [35] M.T. Majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, A green complex film based on the extract of Persian Echinium amoenum and zinc nitrate for mild steel protection in saline solution; Electrochemical and surface explorations besides dynamic simulation, *J. Mol. Liq.* 291 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111281> 111281.
- [36] M.T. Majd, S. Akbarzadeh, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed investigation of the chloride-induced corrosion of mild steel in the presence of combined green organic molecules of Primrose flower and zinc cations, *J. Mol. Liq.* 297 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111862> 111862.
- [37] N. Asadi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Theoretical MD/DFT computer explorations and surface-electrochemical investigations of the zinc/iron metal cations interactions with highly active molecules from Lemon balm extract toward the steel corrosion retardation in saline solution, *J. Mol. Liq.* 310 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113220> 113220.
- [38] M. Leopoldini, N. Russo, S. Chiodo, M. Toscano, Iron chelation by the powerful antioxidant flavonoid quercetin, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 6343–6351, <https://doi.org/10.1021/jf060986h>.
- [39] Y. Liu, M. Guo, Studies on transition metal-quercetin complexes using electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Molecules* 20 (2015) 8583–8594, <https://doi.org/10.3390/molecules20058583>.
- [40] J. Kaur, Pharmacognostical and Preliminary Phytochemical Studies on the Leaf Extract of *Ficus pumila* Linn, *J. Pharmacogn. Phytochem.* 1 (2012) 105–111.
- [41] J. Kitajima, K. Kimizuka, M. Arai, Y. Tanaka, Constituents of *Ficus pumila* leaves, *Chem. Pharm. Bull.* 46 (1998) 1647–1649, <https://doi.org/10.1248/cpb.46.1647>.
- [42] N.M. Noronha, G.E. Ribeiro, I.S. Ribeiro, M.E. Marques, L.L. Coelho, J.K. Chavasco, Phytochemical profile and antioxidant and antimicrobial activities of hydroethanolic extracts of *Ficus pumila*, *Afr. J. Microbiol. Res.* 8 (2014) 2665–2671, <https://doi.org/10.5897/ajmr2014.6762>.
- [43] Q. Liu, Z. Song, H. Han, S. Donkor, L. Jiang, W. Wang, H. Chu, A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves, *Constr. Build. Mater.* 260 (2020) (2020), <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119695> 119695.
- [44] M. Deyab, Inhibition activity of Seaweed extract for mild carbon steel corrosion in saline formation water, *Desalination* 384 (2016) 60–67, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.001>.
- [45] N.D. Nam, P.T.N. Ha, H.T. Anh, N.T. Hoai, P.V. Hien, Role of hydroxyl group in cerium hydroxycinnamate on corrosion inhibition of mild steel in 0.6 M NaCl solution, *J. Saudi Chem. Soc.* 23 (2019) 30–42, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.03.005>.
- [46] M. Abdallah, A.Y. El-Etre, M.G. Soliman, E.M. Mabrouk, Some organic and inorganic compounds as inhibitors for carbon steel corrosion in 3.5% NaCl solution, *Anti-Corros. Methods Mater.* 53 (2006) 118–123, <https://doi.org/10.1108/00035590610650820>.
- [47] E.B. Caldona, M. Zhang, G. Liang, T.K. Hollis, C.E. Webster, D.W. Smith, D.O. Wipf, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simple azole-based aromatic compounds, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114858.
- [48] C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, P. Refait, Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP, *J. Electroanal. Chem.* 769 (2016) 53–61, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.010>.
- [49] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardeş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>.
- [50] I. Pawlaczyk, L. Czerchawski, W. Pilecki, E. Lamer-Zarawska, R. Gancarz, Polyphenolic-polysaccharide compounds from selected medicinal plants of Asteraceae and Rosaceae families: Chemical characterization and blood anticoagulant activity, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 568–575, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.030>.
- [51] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, *Corros. Sci.* 62 (2012) 163–175, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.008>.
- [52] X. Lu, J. Wang, H.M. Al-Qadiri, C.F. Ross, J.R. Powers, J. Tang, B.A. Rasco, Determination of total phenolic content and antioxidant capacity of onion (*Allium cepa*) and shallot (*Allium oschaninii*) using infrared spectroscopy, *Food Chemistry* 129 (2011) 637–644, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.105>.
- [53] R. Sabzi, R. Arefinia, Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater, *Corros. Sci.* 153 (2019) 292–300, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.045>.
- [54] D.D. Joshi, Spectroscopy: Herbal Drugs and Fingerprints, in: *Herbal Drugs and Fingerprints: Evidence Based Herbal Drugs*, in: D.D. Joshi (Ed.), *Herbal Drugs and Fingerprints*, Springer India, India, 2012, pp. 101–120.
- [55] X. Zeng, Z. Du, Z. Sheng, W. Jiang, Characterization of the interactions between banana condensed tannins and biologically important metal ions (Cu²⁺, Zn²⁺ and Fe²⁺), *Food Res. Int.* 123 (2009) 518–528, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.064>.
- [56] X. Zeng, Z. Du, Y. Xu, Z. Sheng, W. Jiang, Characterization of the interactions between apple condensed tannins and biologically important metal ions [Fe²⁺ (3d6), Cu²⁺ (3d9) and Zn²⁺ (3d10)], *LWT*. 114 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108384> 108384.
- [57] L.L. Liao, S. Mo, J.L. Lei, H.Q. Luo, N.B. Li, Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution, *J. Colloid Interface Sci.* 474 (2016) 68–77, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.015>.
- [58] H.H. Hernández, A.M. Ruiz Raynoso, J.C. Trinidad Gonzalez, C.O. Gonzales Moran, J.G. Miranda Hernandez, A. Mandujano Ruiz, J.M. Hernandez, R.O. Cruz, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels, in: M. El-Azazy, M. Min, P. Annus (Eds.), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, London, 2020, pp. 137–144.
- [59] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076–1084, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.06.001>.
- [60] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, N. Pébère, Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 497–504, <https://doi.org/10.1023/A:1016500722497>.
- [61] R. Oltra, N. Pébère, B. Normand, Mesure de la corrosion: De la conceptualisation à la méthodologie, *Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne*, 2016.
- [62] H. Zhang, N. Du, S. Wang, Q. Zhao, W. Zhou, Determination of iron valence states around pits and the influence of Fe³⁺ on the pitting corrosion of 304 stainless steel, *Materials*. 13 (2020) 726, <https://doi.org/10.3390/ma13030726>.
- [63] Z. Bai, K. Xiao, P. Dong, C. Dong, D. Wei, X. Li, Effect of iron ion diffusion on the corrosion behavior of carbon steels in soil environment, *RSC advances* 8 (2018) 40544–40553, <https://doi.org/10.1039/c8ra08032a>.

Sustainable Chemistry

Comparison between Lacunary and Saturated Keggin Polyoxometalates as Steel Corrosion Inhibitors in Chloride Solution: Contribution of the Lacuna in the Inhibition Mechanism

Odilon Romaric Wamba Tchio,^[a] Martin Pengou,^[b] Cédric Baumier,^[c] Sylvain Franger,^[d] Anne-Lucie Teillout,^[e] Israël Martyr Mbomekallé,^[e] Pedro De Oliveira,^[e] Charles Péguy Nanseu-Njiki,^{*[a]} and Emmanuel Ngameni^[a]

The effect of two lacunary Keggin polyoxometalates ($K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ and $K_9[AlW_{11}O_{39}].15H_2O$) on the corrosion inhibition of XC38 steel in 0.1 M NaCl was investigated. Electrochemical methods (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) showed that the presence of controlled amounts of these compounds improved protection of the steel against corrosion. These results were supported by surface analysis, where only a minor amount of rust was produced on metal surface in the presence of polyoxometalates (POMs).

The lacunary POMs were more efficient compared to their saturated species, highlighting the key role played by the lacuna on the inhibition process. Efficiency of POMs (both saturated and lacunary) was explained by their ability to increase the Fe(II)/Fe(III) molar ratio in greenish protective oxide layer formed upon steel oxidation. The mechanism proposed clearly explains the higher efficiency observed with lacunary POMs, in relation to their ability to react with free Fe (III) to yield a substituted structure.

1. Introduction

Iron as carbon steel is the most extensively used metal despite its poor resistance to oxidative degradation when exposed to the ambient environment. This degradation is mainly due to the action of oxygen as corrosion agent. Its action results in the metal surface covered by films of oxides/hydroxides that reduce somehow the corrosion rate, acting as a barrier that prevents the access of oxygen to the metal surface. The structures and the efficiency of these films in corrosion inhibition are strongly governed by the nature of the anions present in the corrosive medium.^[1] In the case of chlorides, these layers offer minor protection as a result of the localised solubilisation of the protecting layer following the complex-

ation of iron cations by free chloride anions. This causes insidious and highly devastating pitting corrosion. Several approaches have been applied to minimise this form of corrosion. To date, the most efficient solution is certainly the use of corrosion inhibitors that can stabilise and reinforce the oxide/hydroxide layers on the steel surface.^[1-4] Oxoanion compounds of the MO_n^{x-} type are commonly employed for this purpose. They act by adsorption to repair weak points or pores in the oxide film and they have oxidant properties in some cases.^[1,3,5-7] Most of these compounds, such as chromate and nitrite, are increasingly prohibited due to their acute toxicity.^[8] To address this issue, several works have been recently focused on the use of polyoxometalates (POMs) as an eco-friendly alternative of oxoanions as corrosion inhibitors.^[9-12]

POMs are metal-oxo cluster anions based on early transition metals (e.g. Mo, W, V) in a high oxidation state. These complexes are formed in acid medium by self-assembly of polyhedral oxometallic units whose centres are occupied by a metallic atom (M) and the vertices by oxygen atoms. The most common units are octahedra (MO_6) and tetrahedra (XO_4) where X can be a metal or a non-metal (e.g. Al, P, As or Si). Some POMs are synthesized in neutral or alkaline solutions depending on the desired final configuration of the targeted compound.^[13] POMs are known to accept electrons without major changes of their structures and they form insoluble salts with large cations. They found many applications in various fields such as health care, catalysis and environmental protection.^[14-16] Several works also showed that, in the line of their physicochemical properties, they are particularly attractive as oxidizing and film-forming corrosion inhibitors in concen-

[a] O. Romaric Wamba Tchio, C. Péguy Nanseu-Njiki, Prof. E. Ngameni
Department of Inorganic Chemistry, University of Yaoundé 1
B.P. 812, Yaoundé, Cameroon
E-mail: nanseu@yahoo.fr

[b] Dr. M. Pengou
Faculté des Sciences-ENS, Université de Maroua
B.P. 46, Maroua, Cameroon

[c] Dr. C. Baumier
IJCLab, UMR 9012, CNRS, Université Paris-Saclay
91405 Orsay Cedex, France

[d] Prof. S. Franger
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR 8182,
CNRS, Université Paris-Saclay
91405 Orsay Cedex, France

[e] Dr. Anne-Lucie Teillout, Dr. I. Martyr Mbomekallé, Prof. P. De Oliveira
Institut de Chimie Physique, UMR 8000, CNRS, Université Paris-Saclay
91405 Orsay Cedex, France

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/slct.202001591>

trated chloride aqueous solutions.^[7] In 1994, Lomakina *et al.* showed that heteropolytungstates can effectively prevent aluminium corrosion by reducing the rate of aluminium oxide film formation.^[17] Bonastre *et al.* reported the use of an electro-synthesised polypyrrole / $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ hybrid material for the protection of carbon steel electrodes against corrosion.^[18] In addition to the above saturated Keggin or Dawson-type POMs, substituted POMs and POM-based inorganic-organic hybrid materials, also showed good corrosion inhibition performances.^[9–11,19,20] It is generally accepted that the inhibition performance of these POMs is based on their oxidising power and on the nucleophilic nature of the terminal oxygens of their structures. The oxidising power is expected to promote the fast formation of a more stable oxide layer^[17] readily stabilised and reinforced by the adsorption of the nucleophilic terminal oxygen atoms of POMs.^[3]

Despite these results, almost no work was dedicated to the elucidation of the mechanism that governs the action of POMs during the inhibition of corrosion of steel in chloride media. This particularly includes the interactions of POMs with dissolved oxygen, which actually constitutes the real direct corrosion agent. The role of the interactions between the nucleophilic oxygen atoms and the protective layer also remains to be clarified. An interesting solution may be the comparison of the inhibitory efficiency of POMs, which differs only in the nucleophilic nature of the terminal oxygen atoms. Lacunary POMs are a class of compounds characterised by one or more missing tungstate subunits. The oxygen atoms surrounding the lacuna therefore present a more marked nucleophilic character. This explains the reported high reactivity of lacunary POMs with respect to certain metals (Ag, Au, Pt) and with some metallic cations (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}).^[21,22]

The objective of this work is to compare the efficiency of saturated POMs and their unsaturated counterparts in order to elucidate the mechanism governing the action of these compounds as steel corrosion inhibitors in chloride aqueous solution. Practically, comparative studies were performed between two lacunary POMs ($K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ and $K_9[AIW_{11}O_{39}].15H_2O$ respectively named PW11 and AIW11) and their saturated equivalents ($H_3[PW_{12}O_{40}].14H_2O$ and $H_5[AIW_{12}O_{40}].15H_2O$ respectively named PW12 and AIW12). Several electrochemical methods (Open Circuit Potential, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), linear polarisation) were used to collect useful information about the corrosion rate, together with surface characterisation for visual appreciation of steel corrosion.

2. Results and Discussion

Prior to the electrochemical experiments, some investigations were performed in order to check the stability of the POMs in the experimental conditions of the corrosion tests. Cyclic voltammograms and UV-visible spectra of POM samples were recorded as a function of time in 0.1 M NaCl. The results obtained confirmed the stability of the metal oxides in the electrolytic solution (see supplementary information, Figures S1 and S2).

2.1. Chronopotentiometry: Open Circuit Potential (OCP)

Open circuit potential monitoring provides preliminary information on the nature of the processes occurring at the metal/electrolyte interface (corrosion, passivation...) and on the required immersion time for the establishment of a stationary regime. The achievement of this equilibrium is mandatory before performing linear polarisation and electrochemical impedance measurements.^[23] The curves obtained are presented in Figure 1.

In 0.1 M NaCl solution (blank solution), the OCP of the XC38 steel decreases sharply during the first 2000 s due to the active corrosion of the metal. This was followed by a slight and constant decrease of the potential due to the gradual stabilisation of the corrosion rate. After two hours, the recorded OCP was -587 mV.

When the electrolyte contains a controlled amount of lacunary PW11, a sharp decrease of potential during the first 500 seconds was recorded, followed by a slight and constant decrease. This indicates that the presence of lacunary POMs promotes a fast stabilisation of the potential at the steel surface. In addition, the chronopotentiometry curve displayed potentials systematically higher than those recorded without the POM in solution, a proof that even minor amounts of this

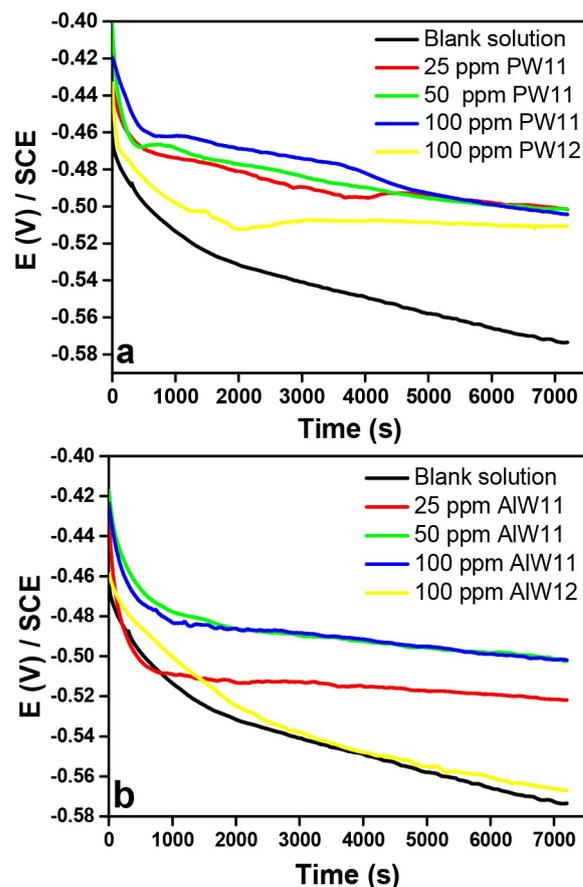


Figure 1. Chronopotentiometry curves of XC38 mild steel in 0.1 M NaCl solution in the presence and in the absence of lacunary POMs (PW11 and AIW11) and of saturated POMs (PW12 and AIW12).

compound were able to provide valuable protection against steel corrosion. Only minor changes were observed when the POM concentration was varied up to 100 ppm (the OCP values at the end of the measurements were in the range -502 mV to -503 mV in the presence of PW11 at concentrations of 25, 50 and 100 ppm). A similar trend was obtained with the corresponding saturated POM (PW12), but with a smaller efficiency as confirmed by the more negative anodic values recorded for the OCP. This similar trend can be attributed to the fact that, in this experimental condition, PW12 partially transforms into PW11. It is known that PW12 is quite unstable in a pH range more than 3 and the pH of the solution containing 100 ppm of PW12 was 3.67. At this pH around 20% of PW12 is transformed into PW11 in 24 h.^[24]

In the presence of AIW11, the OCP values followed similar trends as those recorded when PW11 was used in the corrosive solution. However, it can be noted that this compound seems less effective because at a concentration of 25 ppm, the shape of the curve was intermediate between that obtained in the absence of POMs and those recorded in the presence of 50 ppm of AIW11. The saturated analogue of this POM (AIW12) showed a poor effect on the OCP, since the curve obtained was close to that of the control experiment recorded without the POM.

2.2. Polarisation curves

The polarisation curves of steel XC38 in 0.1 M NaCl containing lacunary POMs and saturated POMs at room temperature (20 °C) are presented in Figure 2. The data about corrosion current and corrosion potential obtained from the extrapolation of Tafel lines are summarised in Table 1.

The presence of either PW11 (Figure 2a) or AIW11 (Figure 2b) for all the tested concentrations results in a decrease of the anodic current densities and a shift of the corrosion potential towards anodic values (more than 75 mV). This behaviour further confirms the anodic inhibitor character of the lacunary POMs tested.^[3,25] For potentials above -0.3 V, a fast and significant increase in the oxidation current was observed in the presence of lacunary POMs. This behaviour is generally attributed to the destruction or the desorption of a protective layer anchored on the metal surface.^[26] On the other hand, a slight increase in the cathodic current was observed in the presence of inhibitors and attributed to the direct electrochemical reduction of POMs on the metal surface. Such behaviour was frequently reported when compounds with oxidising properties were used as corrosion inhibitors in a medium close to pH neutrality.^[3] To confirm the ability of POMs to reduce on the steel surface in NaCl solution, some experiments were carried out in deaerated solution of 0.1 M NaCl. The presence of POMs in solution resulted in a considerable increase of the cathodic current with the concentration of POMs, thus reflecting the fact that the POM's reduction controls the cathodic current. A slight increase in the anodic current was also observed, proving that the reduction of POM leads to steel oxidation. These results are presented in Figure S4 (see supplementary information). This behaviour of POMs in

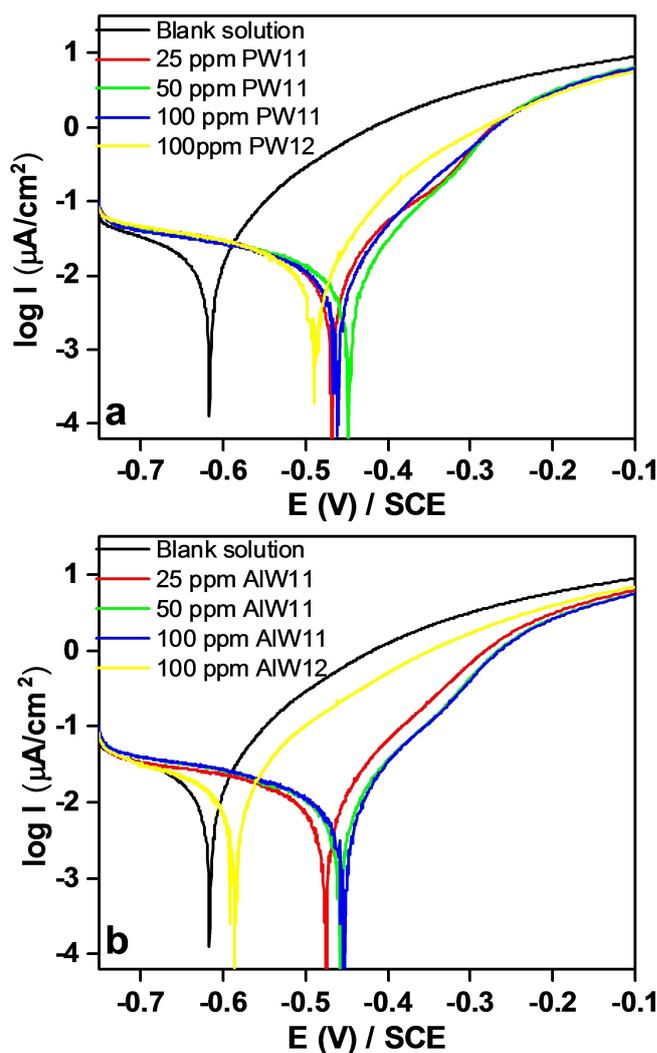


Figure 2. Polarisation curves of XC38 mild steel in 0.1 M NaCl in the absence and in the presence of lacunary POMs (PW11 and AIW11) and of saturated POMs (PW12 and AIW12).

deaerated NaCl medium makes it possible to say that the inhibition of steel XC38 in NaCl medium in the presence of POMs requires the presence of oxygen. Oxygen would therefore intervene in the inhibition mechanism.

The presence of saturated POMs (PW12 and AIW12) also results in protection against corrosion, but to a lesser extent compared to their lacunary counterparts at equal concentration (Figure 2). The shift of corrosion potential to more positive values is also observed in the case of saturated POMs. This similarity with lacunary POMs would allow us to say that the inhibition mechanisms of these POMs would be almost identical even if the action of lacunary POMs seems much more marked. Inhibition percentage values of 57.8% and 44.0% for 100 ppm of PW11 and PW12 respectively, and of 62.5% and 37.5% for 100 ppm of AIW11 and AIW12 respectively, were obtained from the experimental values (Table 1). Inhibition percentage values obtained from the polarisation resistance (t_{Rp}) follow similar trends with minor variations compared to

Table 1. Kinetic parameters obtained from polarisation curves of XC38 mild steel in 0.1 M NaCl in the absence and in the presence of different concentrations of PW11, AIW11, PW12 and AIW12.

$(\Delta E = E_{corr_{inhibitor}} - E_{corr_{blank\ solution}})$							
Inhibitor	Amount (ppm)	E _{corr} (mV/Ref)	ΔE (mV/Ref)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	η _{Icorr} (%)	η _{Rp} (%)
PW11	0	-617	-	27.5	1050	-	-
	25	-469	148	13.2	2341	52.0	55.1
	50	-449	168	11.4	2615	58.5	59.8
	100	-463	154	11.6	2530	57.8	58.5
AIW11	0	-617	-	27.5	1050	-	-
	25	-477	140	12.0	2643	56.4	60.3
	50	-459	158	10.5	2846	61.8	63.1
	100	-454	163	10.3	2866	62.5	63.4
PW12	0	-617	-	27.5	1050	-	-
	50	-456	161	15.6	2069	43.2	49.3
	100	-488	129	15.4	2085	44.0	49.6
AIW12	0	-617	-	27.5	1050	-	-
	50	-531	86	16.0	1840	41.8	42.9
	100	-587	30	17.2	1794	37.5	41.5

η_{Icorr} values. These results confirm that the presence of the lacuna promotes corrosion inhibition. A close observation of the polarisation curves recorded in the presence of saturated POMs also showed that the protective film desorption (above -0.3 V) was poorly defined.^[27]

2.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy

Figures 3a and 3b present the Nyquist diagrams of XC38 steel in 0.1 M NaCl in the presence of controlled amounts of POMs. The presence of POMs in solution increases the diameter of the capacitive loops, indicating an effective protection against corrosion provided by these compounds.

The precise estimation of this corrosion protection ability was based on electrochemical parameters such as the charge transfer resistance (R_{ct}), the resistance of the surface film (R_f), the solution resistance (R_e) and the constant phase elements (CPE) parameters: Y₀ (admittance constant) associated to the capacity of the double layer (C_{dl}), and α (surface homogeneity parameter). These parameters were obtained upon modelling the metallic interface with suitable equivalent electrical circuits (EEC). The EEC use in this study are presented in Figure S3 (see supplementary Information). This circuit was proposed assuming that two time constants (the electrical double layer and the iron oxide layer) would govern the processes at the interface, which is consistent with the presence of two inflection points in the corresponding Bode diagrams, according to a Phase Inflection Detection (PID) method as described in. These electrical parameters for different experimental conditions are compiled in Table 2. In order to derive real capacitance values from the CPE corresponding to the double layer capacitance used in the impedance model, the Brug's relation was used (Equation 1)^[29,30]:

$$C_{dl} = Y_0^{-1} (R_e^{-1} + R_{ct}^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (1)$$

The parameters used in equation 1 are defined above.

Table 2. Electrochemical parameters obtained from the Nyquist diagrams for XC38 mild steel in 0.1 M NaCl in the absence and in the presence of PW11, AIW11, PW12 and AIW12.

Inhibitor	Amount (ppm)	R _{ct} (Ω.cm ²)	α _{dc}	C _{dl} (mF.cm ⁻²)	R _f (Ω.cm ²)	η (%)
PW11	0	729	0.66	1.63	-	-
	25	1438	0.82	0.41	25.7	49.3
	50	1915	0.82	0.77	28.1	62.0
	100	2072	0.81	0.37	38.8	64.8
AIW11	0	729	0.66	1.63	-	-
	25	1622	0.79	0.68	8.6	55.0
	50	1844	0.84	0.75	33.4	60.5
	100	2216	0.79	0.43	14.6	67.1
PW12	0	729	0.66	1.63	-	-
	50	1486	0.84	1.97	24.5	50.9
	100	1616	0.90	3.96	9.7	54.9
AIW12	0	729	0.66	1.63	-	-
	50	1124	0.86	3.66	8.5	35.1
	100	1104	0.88	4.43	17.5	34.0

With regard to Table 2, the C_{dl} values obtained in the presence of lacunar POMs are lower than those obtained in blank solution. This behaviour further confirm a reduction of local electricity at the interface in the presence of lacunar POMs and consequently an increase of the charge transfer resistance. On the other hand, an increase in C_{dl} is recorded in presence of saturated POM, despite the slight increase of R_{ct} (low percentage of inhibition). A similar observation was made by Kakaei et al. in 2019. This evolution of C_{dl} in the presence of saturated POMs can be firstly attributed to the electroactive nature of the POM. At the potential where EIS experiment is carried out, POM can be reduced electrochemically thus causing an intensification of the charge transfer at the interface. It is also possible to attribute this increase of C_{dl} to the porous and not protective character of the surface film formed in the presence of saturated POMs. Like their saturated equivalent, lacunar POMs are also electroactive, but they have the possibility to form surface compounds with metal cations (Fe²⁺ and Fe³⁺) due to their higher anionic charge and the

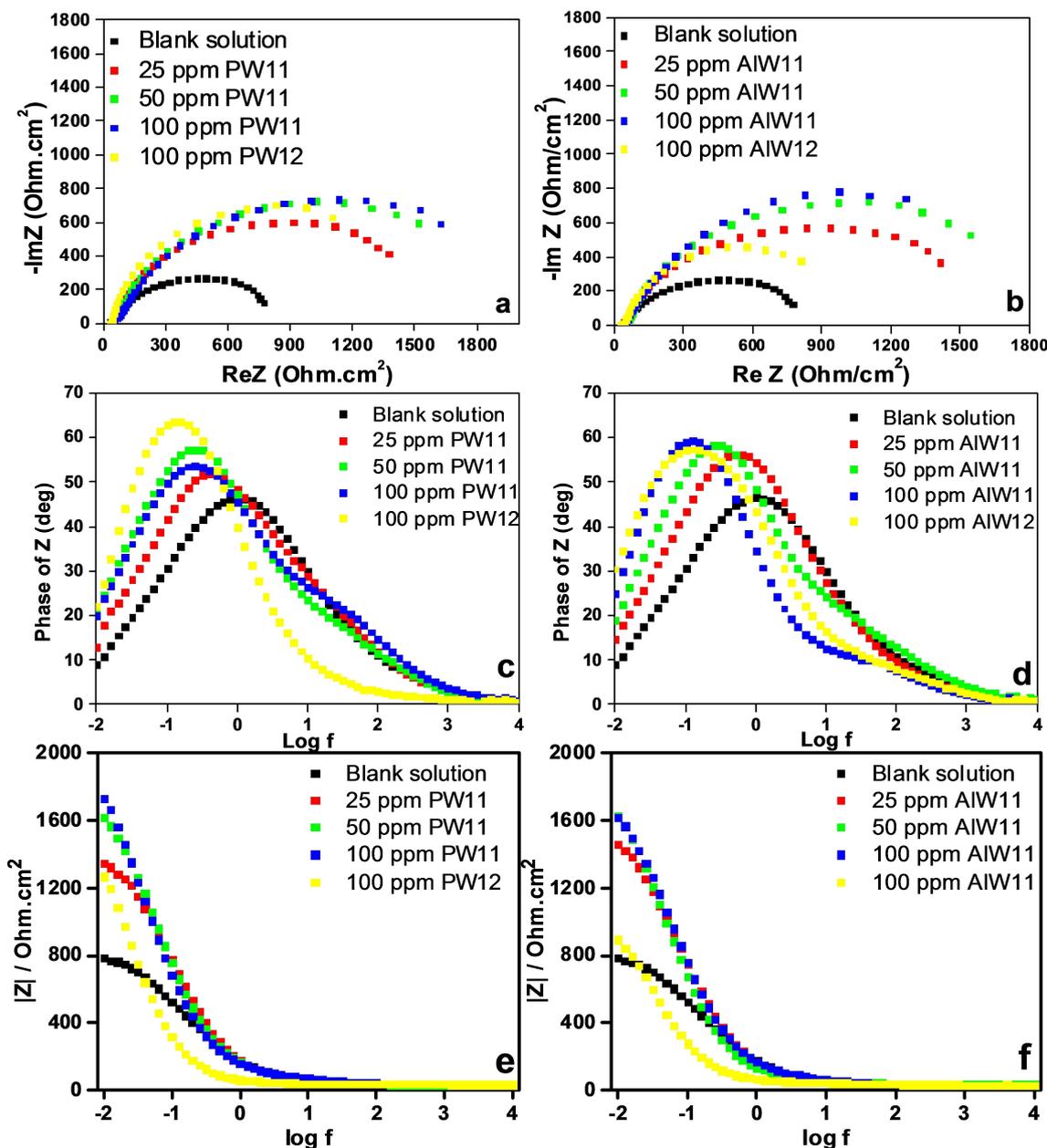


Figure 3. Nyquist (a and b) and Bode diagrams (c, d, e and f) of XC38 mild steel in the absence and in the presence of lacunary and saturated POMs.

strong nucleophilic character of the oxygen atoms present at the level of lacuna. This specificity of the lacunar POMs can then be correlated to the better inhibition percentages obtained in Table 2 (64.8% and 67.1% for 100 ppm of PW11 and 100 ppm of AIW11 respectively).

The Bode diagrams for XC38 steel in the absence and in the presence of POMs are presented in Figures 3c, 3d, 3e and 3f. In the presence of POMs in the corrosive solution, two inflection points clearly appear on the phase diagrams, even at low concentration, in agreement with the existence of two time constants included in the equivalent circuit, and also confirming the formation of a stable film on the steel surface in the presence of POMs. On the Bode phase diagram recorded

without inhibitor, the curve exhibits only one inflection point, indicating the presence of a unique time constant. The latter would be mainly related to the electrical double layer. It is thus possible to conclude that the oxide layer formed on the steel surface in 0.1 M NaCl medium in the absence of POMs is either rough or very porous (as stated by the low α coefficient standing for an inhomogeneous exposed surface), but in all cases poorly protective and not really influencing the kinetics of the electron transfer on the metal/solution interface. This result is also in agreement with the facile and fast solubilisation of the oxide layer by chloride anions. In fact, the oxide layer that forms in the absence of inhibitor has a low Fe(II)/Fe(III)

ratio, which would then make it easier for the layer to be attacked by chloride ions.

2.4. Surface analyses

Images of the steel surface after 5 h of immersion in 0.1 M NaCl without and with the addition of 100 ppm of PW11, 100 ppm of AIW11, 100 ppm of PW12 and 100 ppm of AIW12 in the electrolyte are presented in Figure 4. Without POM (Figure 4a) the electrode surface was covered by large brownish and dark

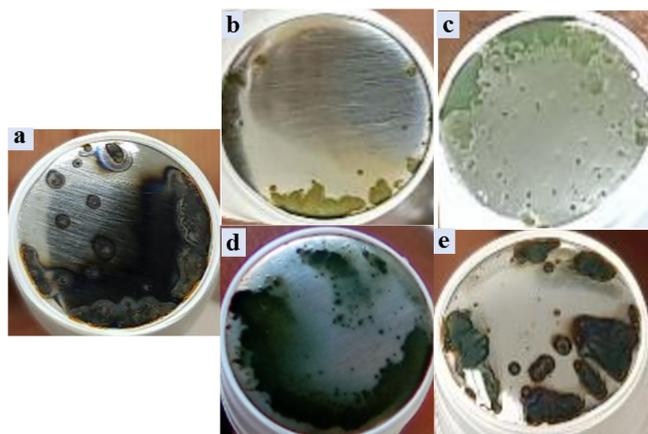


Figure 4. Images of the surface of the steel XC38 in 0.1 M NaCl medium without inhibitor (a), and in the presence of 100 ppm of PW11 (b), 100 ppm of AIW11 (c), 100 ppm PW12 (d) and 100 ppm of AIW12 (e).

areas, resulting from iron oxidation. This clearly confirmed that steel undergoes almost a general corrosion in 0.1 M NaCl aqueous solution in the absence of inhibitors. When PW11 or AIW11 were added to the corrosive solution, greenish spots and areas were observed on the metal surface. In the presence of PW12, the layer formed on the steel surface is a very dark green, proof that it would be less protective than the film formed in the presence of PW11. Indeed, the partial transformation of PW12 into PW11 under these experimental conditions may justify the appearance of this green coloration, which can be attributed to the action of the small amount of PW11 formed. In the presence of AIW12, the dark areas reappear even if they are not distributed in the same way as in the absence of inhibitors. This difference in behaviour may explain the inhibitory efficiency observed with lacunary POMs.

The SEM images and the EDX profiles of XC38 steel samples in 0.1 M NaCl solution after 5 h of immersion in the absence and in the presence of POMs are presented in Figure 5. Two POMs were selected for surface characterisation, PW11 (most stable lacunary POM) and AIW12 (most stable saturated POM).

In Figure 5a (Steel XC38 in 0.1 M NaCl without POM), severe damage is visible on the metal surface with many cracks and pits caused by chloride ions.^[1,3,27,32] It is known that aggressive anions such as chloride cause the breakdown of the passive oxide film at weak points on the metal surface. The corrosion rate is generally high at these weak points compared to the rest of the passive surface. EDX analysis of the steel surface showed an almost general corrosion with the concomitant formation of an oxide layer according to the proportions of

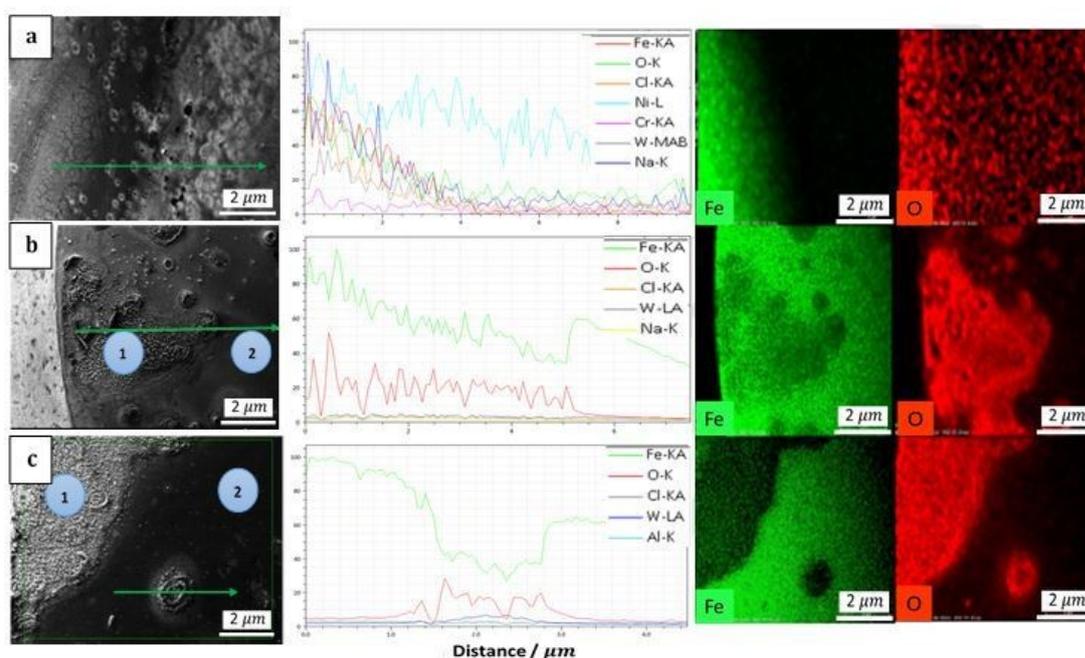


Figure 5. SEM, EDX profile and EDX mapping of the XC38 steel surface in 0.1 M NaCl medium without inhibitor (a), and in the presence of 100 ppm PW11 (b) and 100 ppm AIW12 (c).

iron and oxygen on the scanned surface. However, this oxide layer must be porous because of pitting and cracking and therefore poorly protective against corrosion.

On the other hand, a scan of the steel surface in the presence of PW11 and of AIW12 has two main zones (1 and 2 in Figures 5b and 5c). Zone 1 is characteristic of an added layer and corresponds to the visible deposit on the steel contours in the presence of POM. Zone 2 shows a surface almost intact and free from all forms of corrosion. Very few localised corrosion sites are visible on the steel surface in the presence of POM, which probably inhibits pitting corrosion. The pitting inhibition action of the POM may be achieved by: (i) improving the protective nature of the film by changing its composition and structure; (ii) reducing the imperfections in the film; and (iii) reducing the extent of anion adsorption on the film by competitive adsorption of other chemical species.^[3,33] According to the high negative charge of POMs (which leads to a competitive adsorption between oxoanions and chloride anions) and their strong oxidizing abilities (which favour the formation of a more protective oxide layer), the three mechanisms are feasible. EDX analysis of zone 1 showed a fairly similar profile between iron and oxygen in the presence of POM, proof of the presence of an oxide layer.

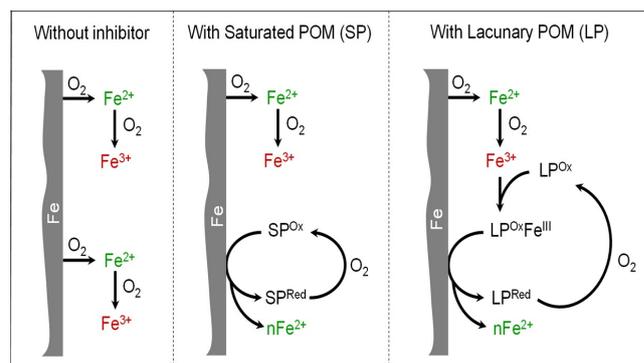
Iron is predominant in zone 2 of the steel surface, confirming that the latter remained almost intact. In the presence of the lacunary POM, the iron proportion on the steel surface is not very different from one zone to another. This would reflect less severe corrosion on the steel surface in this case. In contrast, when a saturated POM is used as inhibitor, an important decrease of the iron proportion was observed from zone 2 to zone 1. This result is in agreement with the fact that, in the presence of lacunary POMs, the oxide layers formed are more protective.

2.5. Mechanism of protection against corrosion by POMs

2.5.1. Elucidation of the difference in behaviour between lacunary POMs and saturated POMs

A mechanism governing the action of POMs as steel corrosion inhibitors was proposed based on experimental results previously described. Data obtained from the electrochemical studies and information on the reactivity of the POMs made it possible to propose a mechanism of action of these metal oxide complexes at the interface when they are used as corrosion inhibitors. To facilitate the presentation of the mechanism, it is appropriate to recall the mechanism of steel corrosion in a NaCl medium.

When steel is immersed in a NaCl solution without POM, the reaction that controls the cathodic current is the reduction of dissolved oxygen (Eq.2).^[3] By a redox process, this reaction induces the oxidation of iron to yield Fe(II) hydroxide. Since this hydroxide is not stable in the presence of oxygen at near neutral pH, it is further oxidised to FeOOH (Scheme 1 (left), Eq.3):



Scheme 1. Steel corrosion inhibition mechanism by POMs in NaCl medium.

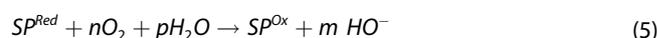


Practically, the product of this oxidation is a complex mixture of Fe(III) and Fe(II) oxides and oxyhydroxides (α -FeOOH, β -FeOOH, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , etc.).^[34] It is a black-to-rust mixture found on oxidised steel samples as shown in Figure 5a. This layer acts as a barrier that reduces the rate of access of dissolved oxygen to the metal surface, providing protection against corrosion. On the other hand, when the amount of Fe(III) is predominant with respect to that of Fe(II) (low Fe(II)/Fe(III) ratio), the protective layer is easily destroyed by chloride ions.^[35] As a result, dissolved oxygen can directly access the metal surface.

In summary, a good steel corrosion inhibitor in chloride medium at near neutral pH is then expected to promote the formation of Fe(II) rich protective layers and to reduce the concentration of dissolved oxygen at the vicinity of the metal surface.

When the steel is immersed in NaCl solution in the presence of POMs, saturated or lacunary ones, two cathodic reactions take place on the steel surface, the reduction of dissolved oxygen and the reduction of the POM. The cathodic current is now controlled by these reactions. However, depending on whether the POM is saturated or lacunary, its reduction on the steel surface will have different consequences at the interface level.

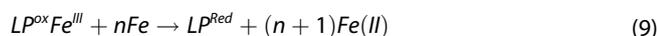
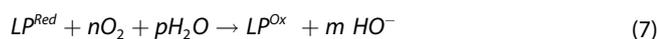
In the presence of saturated POM (SP^{ox}) in the corrosive solution. The SP^{ox} oxidises iron to Fe(II) and its reduced form (SP^{red}) reacts locally with dissolved O₂, SP^{ox} being regenerated as shown in Eq.4 and 5.^[17,19,36] The cycle can carry on without O₂ directly accessing the electrode surface. In areas not accessible by the POM, Fe(II) is directly oxidised to Fe(III) by O₂. Scheme 1 (middle) summarises this mechanism.



In the presence of the lacunary POM (LP^{ox}), two pathways are possible: (i) LP^{ox} directly oxidises the metal surface to yield

Fe(II) and reduced lacunar POM (LP^{Red}) (Eq 6); this highly reactive species is oxidised to LP^{Ox} by dissolved O_2 (Eq.7);

(ii) LP^{Ox} reacts with Fe(III) produced by iron corrosion in the presence of O_2 to yield a Fe(III) saturated POM ($LP^{Ox}Fe^{III}$) (Eq 8). Indeed, metal cations such as Fe^{3+} and Cu^{2+} are able to fill the lacuna of unsaturated POMs.^[37] $LP^{Ox}Fe^{III}$ subsequently oxidises the metal to generate Fe(II) and the reduced lacunar POM (LP^{Red}), as showed in Eq.9. It is well known that during the reduction of Fe(III)-substituted POMs in a solution concentrated in chloride ions, Fe(II) can be released from the reduced substituted POM scaffold.^[38] This mechanism is illustrated in a simplified manner in scheme 1 (right).



The presence of a POM in the corrosive solution clearly reduces the concentration of dissolved oxygen and Fe(III) compounds at the vicinity of the steel surface. This phenomenon is much more marked in the presence of a lacunary POM, because of its peculiar ability to react with Fe(III) (Eq. 8). This contributes to increase the Fe(II)/Fe(III) ratio of the protective layer. Indeed, this type of oxide layer is known to be protective against corrosion.^[33,39] The presence of greenish spots on the steel surface after immersion in the corrosive solution containing the lacunary POM fully supports this hypothesis. The action of lacunary POM (as steel corrosion inhibitor) would therefore be very marked at the level of the anodic processes by the fact that it promotes the formation of a protective oxide layer in presence of oxygen. This property confirms its anodic inhibitor character, as shown by the polarization curves (fig 2).^[3]

In order to confirm this mechanism, Fe(III)- and Cu(II)-substituted POMs (PW11Fe and PW11Cu) were tested as corrosion inhibitors of XC38 steel in 0.1 M NaCl medium. The results obtained in Figure 6 show a similar behaviour to that observed in the presence of the corresponding lacunary POM (PW11). Very close inhibition percentages were obtained in all three cases accordingly to I_{corr} (58.5%, 58.9% and 58.2% for PW11Fe, PW11 and PW11Cu respectively). As shown in Eq. 9, as soon as the substituted POM oxidises the metal surface, its reduced lacunary counterpart is produced and the observed inhibition mechanism is therefore comparable to that of a lacunary POM.

Despite this interesting performance, spectacular inhibition percentages were not obtained. This was explained by the fact that the action of POMs (lacunary or saturated) as iron oxidants and as consolidating agents of the protective Fe(II) rich layer remains an unstable equilibrium that controls the extent of the protection. Indeed, for important amounts of POM in the medium, the oxidising action could dominate, resulting in the decrease of the inhibition percentage. This hypothesis was verified when a larger amount of POM (200 ppm) was added to

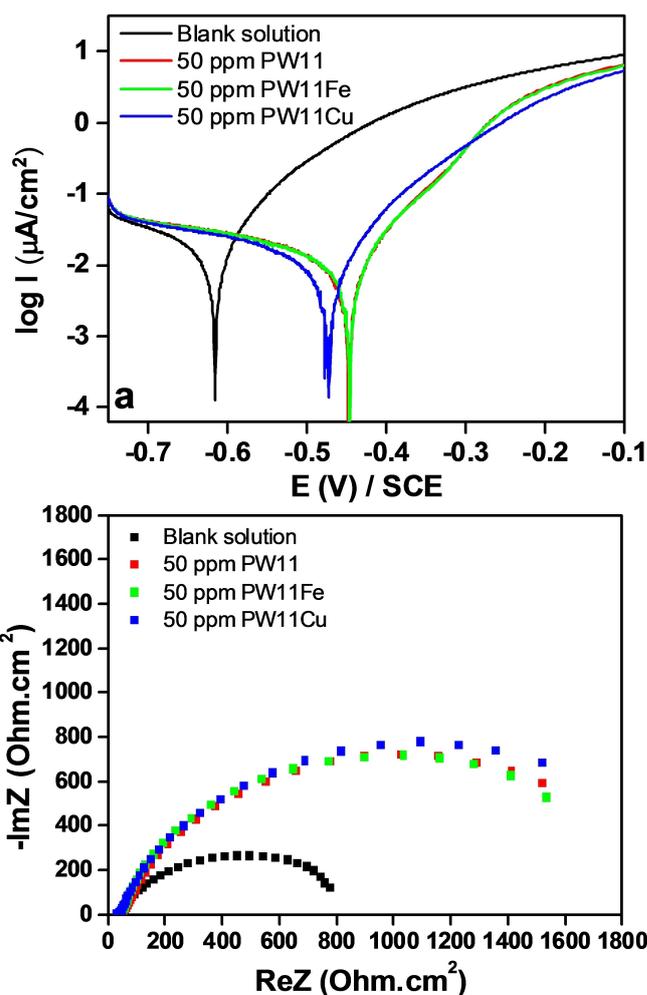


Figure 6. Polarisation curves and Nyquist plot of XC38 mild steel in the absence and in the presence of PW11, PW11Fe and PW11Cu.

the corrosive solution and led to a less important efficiency compared to the 100 ppm concentration of the equivalent compound (Figure S5).

3. Conclusion

Two lacunary POMs of the Keggin type ($K_7[PW_{11}O_{39}].14H_2O$ and $K_9[AlW_{11}O_{39}].15H_2O$) were used as corrosion inhibitors of XC38 steel in 0.1 M NaCl medium with the aim of reinforcing the oxide layer formed. Electrochemical studies (chronopotentiometry, potentiodynamic studies and electrochemical impedance spectroscopy) have confirmed the anodic inhibitor's character of POMs. The inhibition efficiency obtained with lacunary POMs is greater than that obtained in the presence of their saturated counterparts. Despite this result, the performance of lacunary POMs was not particularly spectacular. The action of POMs as reinforcing agents of the protective Fe(II) rich layer is therefore not enough to provide a highly effective protection against corrosion, but this approach is nonetheless a considerable advance in the understanding of the corrosion inhibition of mild steels by lacunary POMs in NaCl media.

Supporting Information Summary

Detailed experimental section, stability study of lacunary POMs in the experimental conditions of the corrosion tests, electrochemical behavior of XC38 steel in the presence of important amount of PW11 and AlW11.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of: Agence Universitaire de la Francophonie through the grant AUF-DRACGL-2017-006. ISP through the grant offered to the African Network of Electro-analytical Chemists (ANEC). Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). Université Paris-Saclay.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Corrosion inhibition · Lacunary polyoxometalates · Oxide layer · Reinforcement

- [1] B. Baroux, La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, **2014**, p. 119.
- [2] S. A. Umoren, M. M. Solomon, *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 246–273.
- [3] V. S. Sastri, Green corrosion inhibitors: theory and practice, Vol. 10, John Wiley & Sons, New Jersey, **2012**, p. 120.
- [4] D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana, *Chem. Sci. Rev. Lett.* **2012**, *1*, 1–8.
- [5] M. Abdallah, A. Y. El-Etre, M. G. Soliman, E. M. Mabrouk, *Anti-Corros. Methods Mater.* **2006**, *53*, 118–123.
- [6] B. Larkin, I. Rozenfeld, *Prot. Met.* **1981**, *17*, 330–334.
- [7] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–388.
- [8] B. Rani, B. B. J. Basu, *Int. J. Corros.* **2012**, *2012*, 1–88.
- [9] S. Herrmann, M. Kostrzewa, A. Wierschem, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13596–13599; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13814–13817.
- [10] Z. X. Wang, X. Sang, H. Yang, L. P. Ji, L. C. Zhang, Z. M. Zhu, W. S. You, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *83*, 44–48.
- [11] X. Sang, Z. Wang, J. Li, H. Wang, F. Su, Z. Liu, L. Zhang, Z. Zhu, *ChemistrySelect*, **2018**, *3*, 7358–7362.
- [12] G. Sruthi, K. Shakeela, R. Shanmugam, G. Ranga Rao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 3329–3344.
- [13] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, Polyoxometalate molecular science, Springer Science & Business Media, Netherland, **2003**, p. 33.
- [14] H. S. Shah, S. A. Joshi, A. Haider, U. Kortz, N. Rehman, J. Iqbal, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93234–93242.
- [15] Y. Kim, S. Shanmugam, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 12197–12204.
- [16] J. Yin, L. Qi, H. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 4315–4322.
- [17] S. Lomakina, T. Shatova, L. Kazansky, *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 1645–1651.
- [18] J. Bonastre, P. Garcés, F. Huerta, C. Quijada, L. G. Andión, F. Cases, *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 1122–1136.
- [19] X. Hu, C. Liang, X. Wu, *Mater. Corros.* **2011**, *62*, 444–448.
- [20] C. Liang, X. Hu, L. Ma, *Mater. Corros.* **2007**, *58*, 39–43.
- [21] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048.
- [22] G. C. Lica, K. P. Browne, Y. Tong, *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 349–359.
- [23] B. Ngouné, M. Pengou, A. M. Nouteza, C. P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, *ACS Omega*, **2019**, *4*, 9081–9091.
- [24] A. Jürgensen, J. B. Moffat, *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 237–244.
- [25] Y. S. Sangeetha, S. Meenakshi, C. S. Sundaram, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 38–45.
- [26] L. L. Liao, S. Mo, J. L. Lei, H. Q. Luo, N. B. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *474*, 68–77.
- [27] L. Valek, S. Martinez, D. Mikulić, I. Brnardić, *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2705–2709.
- [28] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, S. Franger, *J. Power Sources*, **2016**, *319*, 139–146.
- [29] M. D. Deffo Ayagou, T. T. Mai Tran, B. Tribollet, J. Kittel, E. Sutter, N. Ferrando, C. Mendibide, C. Duret-Thual, *Electrochim. Acta*, **2018**, *282*, 775–783.
- [30] M. N. Kakaei, J. Neshati, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2019**, *54*, 413–421.
- [31] K. K. Anupama, K. M. Shainy, A. Joseph, *J. Bio and Tribo Corros.* **2016**, *2*, 2.
- [32] A. L. Chong, J. I. Mardel, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, A. E. Somers, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1746–1755.
- [33] M. Stratmann, J. Müller, *Corros. Sci.* **1994**, *36*, 327–359.
- [34] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and use, VCH Publisher, Weinheim, **1996**, p. 364.
- [35] H. B. Gunay, P. Ghods, O. B. Isgor, G. J. C. Carpenter, X. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *274*, 195–202.
- [36] J. Lee, J. Kim, W. Choi, *J. Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3335–3340.
- [37] B. Keita, L. Nadjo, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 190–215.
- [38] B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, T. M. Anderson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3257–3263.
- [39] H. K. Ping, F. J. Li, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *83*, 93–98.

Submitted: April 17, 2020

Accepted: August 12, 2020