

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## ***Mémoire de MASTER***

Domaine : Sciences de la Matière  
Filière : Chimie  
Option : Chimie Inorganique

Par :

***Larbi Amel***

## ***THEME***

---

### **Etude de l'activité antioxydante et inhibitrice de corrosion des extraits naturels**

---

Soutenue publiquement le 02 Juillet 2025 devant le jury composé de :

<i>M. Saïdat Boubakeur</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>
<i>M. Hamdi Ahmed</i>	<i>Pr</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mme Noureddine Asmaa</i>	<i>MCB</i>	<i>Encadrant</i>
<i>M. FERHAT Mahmoud</i>	<i>Pr</i>	<i>Co-Encadrant</i>

***Année Universitaire 2024/2025.***

## **Remerciement**

*Le travail est réalisé aux laboratoires pédagogiques de département des sciences de la matière à l'université **AMAR TELIDJI** de **LAGHOUAT**.*

*Je remercie chaleureusement les ingénieurs du laboratoire pour leur aide généreuse, leur patience et leur présence bienveillante à tout moment tout au long de cette étude.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants de mémoire, **Madame Nouredine Asmaa MCB**, et **Monsieur Mahmoud Ferhat Pr.**, pour leur accompagnement précieux tout au long de ce travail. Leur patience, leurs conseils avisés, leur bienveillance et leur disponibilité constante ont été d'un grand soutien à chaque étape de la réalisation de ce mémoire. Je les remercie sincèrement pour le temps, l'attention et les efforts qu'ils m'ont généreusement consacrés, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette aventure scientifique et humaine*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les membres du jury: Je tiens à exprimer ma gratitude monsieur **le professeur Saïdat Boubakeur** d'avoir accepté d'évaluer ce travail et nous avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également Monsieur **Hamdi Ahmed Pr** pour avoir consacré du temps à examiner mon travail.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement les ingénieurs du laboratoire pédagogique du département science de la matière madame **Ben Molay S** et ses collègues et Monsieur **Oubati Walid**, pour son aide précieuse.*

## اهداء

إلى من كانا السبب بعد الله في وجودي،  
...إلى من سهر الليالي من أجلي، واحتملاني في كل الظروف  
...إلى من لا تكفيهم كلمات الشكر، ولا تفهم سطور الكتب  
إلى والديّ العزيزين، تاج رأسي ونور طريقي، امي و ابي  
لكم أهدي هذا الإنجاز المتواضع عرفانًا وحبًا وامتنانًا لا يُقدَّر.

إلى من كانوا لي أكثر من إخوة،  
...إلى من كبرنا معًا وتشاركنا تفاصيل الحياة بكل ما فيها  
إلى أخي تاج الدين، وإلى أخواتي منال، آية، وأنفال،  
أنتم الحكاية التي لا تنتهي، أنتم الحزن وقت الضيق، والفرح وقت الإنجاز  
وأخصّ بالذكر أختي الغالية آية، توأم روحي ورفيقة دربي،  
وجودك بجانبني كان مصدر قوتي، وهذا الإنجاز نهديه معًا لكل لحظة عشناها سويًا

إلى زهرتي قلبي، وضوء عيوني: جنان ومصعب،  
أولاد أختي، فرحتي الصغيرة، البسمة التي لا تغيب عن قلبي

إلى جدي الحبيب، الحاج جيلالي،  
ذلك القلب الطيب، والحكمة التي لا تغيب،  
...دعائك الدائم لي، ونظراتك المليئة بالفخر، كانت ولا تزال نبراس طريقي  
وهذا الإنجاز ثمرة من غرسك

إلى صديقاتي الغاليات،  
أنتنّ الألوان التي زينت دربي، والضحكات التي أنقذتني في لحظات التعب،  
كنتنّ دومًا النور في عزّ العتمة  
شكرًا لأنكنّ كنتم بجانبني، شكرًا لكل كلمة دعم، ولكل حزن وقت الحاجة  
لا أنسى اللحظات التي قضيناها معًا، الضحك وسط التعب،  
الرسائل التي تبادلناها سرًا وقت المحاضرات،  
الصور العفوية، واللحظات التي كنّا نخطط فيها للأحلام الكبيرة  
هذه الذكريات ستظل محفورة في قلبي، ترافقني في كل طريق

إليكم جميعًا،  
من قلبي إلى قلوبكم، أهدي هذا التتويج بحب لا يُفاس، وامتنان لا يُوصف

## *Liste des abréviations*

**AG** : Acide gallique.

**CV** : Voltammétrie cyclique.

**DPV** : Voltammétrie à impulsions différentielles.

**IC50%** : la concentration de l'échantillon donnant une absorbance de 0,5.

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, molécule utilisée pour évaluer l'activité antioxydante par piégeage des radicaux libres.

**ABTS** : 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique), molécule utilisée pour mesurer l'activité antioxydante à travers la réduction du radical  $ABTS^{\bullet+}$ .

**mg EAG/g** : milligramme équivalent acide gallique par un gramme de la matière sèche.

**mg EQ/g MS** : milligramme d'équivalents de quecetine par gramme de matière sèche.

$\Delta G_{ads}$  : Enthalpie libre d'adsorption.

$\theta$  : Taux de recouvrement.

$\beta_a$  : Pente anodique de Tafel.

$\beta_c$  : Pente cathodique de Tafel.

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion.

$I_{corr}$  : Densité de courant de corrosion.

**ppm** : Partie par million.

**mV/dec** : millivolts par décade.

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre d'adsorption.

## *Liste des figures*

Figure-1 : Plante d'Armoise <i>rouge</i> ( <i>Artemisia Campestris.L</i> ).	04
Figure-2 : Plante d'Armoise blanche ( <i>Artemisia herba-alba</i> Asso).	05
Figure-3 : photo représente la corrosion uniforme.	09
Figure-4 : photo représente la corrosion localisée.	09
Figure-5 : photo représente la corrosion galvanique.	10
Figure-6 : Protocole de préparation des extraits.	16
Figure-7 : Mécanisme du test DPPH dans l'évaluation des antioxydants.	18
Figure-8 : Mécanisme du test ABTS dans l'évaluation des antioxydants.	19
Figure-9 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique.	25
Figure-10 : Courbe d'étalonnage de la quercétine.	25
Figure-11 : Courbes représentant la variation du pourcentage d'inhibition (%) en fonction de la concentration des extraits phénoliques. (Test de DPPH).	27
Figure-12 : Courbes représentant la variation du pourcentage d'inhibition (%) en fonction de la concentration des extraits phénoliques. (Test ABTS).	29
Figure-13 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique à partir le DPPH et d'ABTS.	30
Figure-14 : Variation de courant en fonction du potentiel de la solution tampon à partir le CV.	31
Figure-15 : Variation de courant en fonction du potentiel de la solution tampon à partir le DPV.	32
Figure-16 : Voltammétrie cyclique des extraits.	33
Figure-17 : Voltammétrie à impulsions différentielles des extraits.	34
Figure-18 : Voltammétrie cyclique des différentes concentrations de l'acide gallique	35
Figure-19 : Voltammétrie à impulsions différentielles des différentes concentrations de l'acide gallique.	36
Figure-20 : Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ de l'acier X-70 dans le HCl.	38
Figure-21 : Courbe de Tafel de l'acier X-70 dans le HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur.	39
Figure-22 : Isothermes d'adsorption d'extrait d'Armoise rouge.	42
Figure-23 : Courbe de Tafel de l'acier X-70 dans le HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur.	44
Figure-24 : Isothermes d'adsorption d'extrait d'Armoise blanche.	46

## *Liste des tableaux*

Tableau-1 : Principales classes de flavonoïdes et exemples	06
Tableau-2 : Appareillage utilisé.	14
Tableau-3 : Tableau des produits chimiques utilisés	15
Tableau-4 : Rendement des extraits	24
Tableau-5 : Teneurs en polyphénols et flavonoïdes.	26
Tableau-6 : Valeur des IC50 des extraits mesurés par le test de DPPH.	28
Tableau-7 : Valeur des IC50 des extraits mesurés par le test d'ABTS.	30
Tableau-8 : Données électrochimiques des extraits (phases aqueuses et organiques).	34
Tableau-9 : Paramètres électrochimiques à l'acier X-70 dans le milieu HCl.	39
Tableau-10 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.	40
Tableau-11 : Paramètre calculer des différents modèles des isothermes (Extrait d'A rouge).	43
Tableau-12 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.	44
Tableau-13 : Paramètre calculer des différents modèles des isothermes (Extrait d'A blanche).	47

# Sommaire

<b>I. Introduction.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------	----------

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I Etude bibliographique .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Plante médicinale.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Les composés polyphénoliques .....</b>	<b>5</b>
<b>I.3 Les flavonoïdes.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4. L'activité antioxydante .....</b>	<b>7</b>
<b>II.Généralités sur les métaux et la corrosion.....</b>	<b>8</b>
<b>II.1. Propriétés générale et utilisation des métaux .....</b>	<b>8</b>
<b>II.2. Le phénomène de la corrosion .....</b>	<b>9</b>
<b>II.3. Méthode de protection contre la corrosion .....</b>	<b>10</b>
<b>II.4. Inhibiteurs de corrosion .....</b>	<b>11</b>
<b>II.5. Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>13</b>

## CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE

<b>II Matériels et Méthodes.....</b>	<b>14</b>
<b>II.1 Matière Végétales .....</b>	<b>14</b>
<b>II.2 Matériel du laboratoire .....</b>	<b>14</b>
<b>II.3. Préparation des extraits .....</b>	<b>15</b>
<b>II.4. Dosage spectrophotométrique des composés phénolique.....</b>	<b>17</b>
<b>II.4.1. Dosage des polyphénols.....</b>	<b>17</b>
<b>II.4.2. Dosage des flavonoïdes.....</b>	<b>17</b>
<b>II.5 Evaluation de l'activité antioxydante .....</b>	<b>17</b>
<b>II.5.1 Test de DPPH (1 ,1-diphényle-2-picrylhydrazyl.).....</b>	<b>17</b>
<b>II.5.2 Test d'ABTS :.....</b>	<b>18</b>
<b>II.5.3 Techniques électrochimiques .....</b>	<b>20</b>
<b>II.6. Propriété Inhibitrice de corrosion.....</b>	<b>22</b>

## CHAPITRE III : RESULTAT ET DISCUSSION

### PARTIE I : ACTIVITE ANTIOXYDANTE

III.1 Rendement d'extraction des composés phénolique.....	24
III.2 Teneur en polyphénols et en flavonoïdes .....	24
III.2 Activité antioxydantes.....	26
III.2.1 Méthode chimique.....	26
III.2.1.1 Test de DPPH : .....	26
III.2.1.2 Test d'ABTS : .....	28
III.2.2 Méthodes électrochimiques .....	31
A.1 Voltammétrie cyclique du solution tampon .....	31
A.2 Voltammétrie à impulsions différentielles (DPV) du solution tampon.....	31
B.1 Voltammétrie cyclique des extraits .....	32
B.2 Voltammétrie à impulsions différentielles des extraits.....	33
C.1 Voltammétrie cyclique d'acide gallique.....	34
C.2 Voltammétrie à impulsions différentielles d'acide gallique.....	35
III.3. Discussion : divergence entre les méthodes chimiques et électrochimiques d'évaluation de l'activité antioxydante.....	36

### PARTIE II : PROPRIETE INHIBITRICE DE CORROSION

III.1. Comportement de l'acier X70 dans milieux HCl.....	37
III.2. Etude des propriétés inhibitrices des substances naturelles .....	38
III.2.1 : <i>Armoise rouge</i> ( <i>Artemisia Campestris.L</i> ) .....	38
a) Effet de la concentration.....	38
b) Isotherme d'adsorption .....	40
III.2.2 <i>Armoise blanche</i> ( <i>Artemisia herba-alba Asso</i> ).....	42
a) Effet de la concentration.....	42
b) Isotherme d'adsorption .....	44

### CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale .....	48
---------------------------	----

Références

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Les antioxydants sont des molécules capables de neutraliser les espèces réactives de l'oxygène (ROS), protégeant ainsi les cellules, protéines et ADN des dommages oxydatifs. Parmi eux, les polyphénols — présents dans de nombreux extraits végétaux — sont reconnus pour leur structure aromatique riche en groupes hydroxyles, leur conférant une grande efficacité dans le transfert d'électrons ou d'atomes d'hydrogène pour stopper les radicalisations en chaîne.

Au-delà de leur activité antioxydante, ces mêmes composés naturels jouent un rôle crucial en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Grâce à leur aptitude à s'adsorber sur les surfaces métalliques, ils forment un film protecteur qui limite significativement les interactions du métal avec les milieux agressifs, notamment acides. Des études électrochimiques récentes (polarisation, EIS) ont mis en évidence des taux d'inhibition dépassant 85–96 % sur de l'acier, à l'aide d'extraits tels que ceux de la sauge, du thé vert ou de la grenade. (Sesia et al. 2023). Ces résultats confirment l'efficacité potentielle des extraits végétaux riches en polyphénols comme inhibiteurs écologiques. Face aux enjeux environnementaux liés à l'usage des inhibiteurs chimiques classiques, l'exploration de solutions plus sûres, biodégradables et durables est primordiale. D'où la problématique suivante :

Les extraits végétaux riches en polyphénols peuvent-ils jouer un double rôle – antioxydant et anticorrosif – et constituer une alternative fiable, performante et respectueuse de l'environnement aux inhibiteurs chimiques classiques?

L'approche utilisée dans cette étude se concentre principalement sur l'élaboration d'extraits naturels provenant de deux plantes : l'Armoise rouge et l'Armoise blanche, sélectionnées en raison de leur forte concentration en composés polyphénoliques, en particulier les flavonoïdes. L'acier X70, un matériau largement employé dans différentes applications industrielles, fait l'objet de cette étude. Cette thèse se compose de trois chapitres.

Le premier chapitre présente le cadre théorique, en abordant les polyphénols et les extraits végétaux, tout en mettant en évidence leur double rôle en tant qu'antioxydants et inhibiteurs naturels de corrosion.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie adoptée, à travers l'exposition des différentes techniques utilisées, aussi bien chimiques qu'électrochimiques.

Quant au troisième chapitre, il se divise en deux parties : la première est consacrée à l'étude de l'activité antioxydante des extraits naturels par des méthodes chimiques et électrochimiques, tandis que la seconde porte sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des extraits d'Armoise rouge et blanche contre la corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide (HCl).

Ce travail se termine par une conclusion générale accompagnée de perspectives pour de futures recherches.

*Chapitre I*  
*Etude Bibliographique*

## I Etude bibliographique

### I.1 Plante médicinale

Les plantes médicinales représentent une richesse thérapeutique utilisée depuis l'Antiquité. Cultures chinoise, égyptienne, indienne (Ayurveda) et arabo-musulmane ont toutes développé des savoirs autour de l'usage curatif des plantes. Elles contiennent des métabolites secondaires bioactifs comme les polyphénols, les flavonoïdes, les alcaloïdes, les saponines, et les tanins, qui leur confèrent des effets antioxydants, anti-inflammatoires, antimicrobiens, et même anticancéreux.

Les extraits issus de ces plantes sont largement explorés pour le développement de médicaments naturels et pour des applications industrielles telles que la conservation alimentaire ou la protection des matériaux métalliques. L'intérêt scientifique moderne pour les plantes médicinales est aussi motivé par la recherche d'alternatives durables aux produits chimiques nocifs, notamment dans les domaines de la cosmétique, de l'agroalimentaire et de la lutte contre la corrosion. (Bnouham M. et al. (2006)).

L'Algérie possède une flore médicinale riche en plantes contenant des flavonoïdes, reconnues pour leurs vertus antioxydantes. Parmi elles, *Artemisia campestris* L. et *Artemisia herba-alba* Asso a été choisies pour cette étude en raison de leur richesse en composés bioactifs.

#### I.1.1 Armoise rouge (*Artemisia Campestris*.L)

*Artemisia campestris* L., connue sous le nom d'« armoise des champs », est une espèce végétale de grande importance médicinale et traditionnelle. Elle suscite un intérêt croissant dans les recherches récentes en raison de sa richesse en composés bioactifs. Cette plante se caractérise par une composition chimique complexe et variée, comprenant un large éventail de composés phénoliques, de flavonoïdes et d'autres métabolites secondaires, auxquels sont attribuées plusieurs propriétés biologiques prometteuses. De plus, les différentes parties de la plante contiennent des éléments minéraux essentiels qui renforcent sa valeur nutritionnelle et médicinale. Cette espèce est également connue localement sous le nom de « Degoufet », selon les appellations traditionnelles algériennes.



**Figure-1 : Plante d'Armoise rouge (*Artemisia Campestris.L*)**

Les extraits d'*Artemisia campestris* L. présentent de nombreuses activités biologiques, notamment un pouvoir antioxydant élevé, aidant à combattre le stress oxydatif, ainsi qu'une efficacité dans l'inhibition d'enzymes telles que l'alpha-glucosidase, la lipase pancréatique, la xanthine oxydase et l'acétylcholinestérase. Ces propriétés suggèrent un potentiel thérapeutique dans la gestion de maladies telles que le diabète, l'obésité, la goutte et les troubles neurologiques. En outre, la cytotoxicité de ses extraits est évaluée pour déterminer leur sécurité d'utilisation et leur éventuel usage en tant qu'agents anticancéreux. Ces effets chimiques et biologiques dépendent fortement des méthodes d'extraction et des solvants utilisés, soulignant l'importance de leur optimisation pour améliorer l'efficacité des composés actifs extraits.(Zahnit et al. 2022).

### **I.1. 2 Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso)**

*Artemisia herba-alba* Asso, connue sous le nom d'« armoise blanche », est une plante médicinale appartenant à la famille des Asteraceae. Elle est largement répandue dans les régions arides et semi-arides, notamment en Afrique du Nord et au Moyen-Orient. Cette plante est caractérisée par une forte odeur aromatique et une richesse en composés bioactifs tels que les polyphénols, les flavonoïdes et les huiles essentielles, qui lui confèrent diverses propriétés pharmacologiques. Dans certaines régions d'Algérie, cette plante est communément appelée « Chih », illustrant son ancrage dans la pharmacopée populaire.



**Figure-2 : Plante d'Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso)**

Les extraits d'*Artemisia herba-alba* présentent plusieurs activités biologiques intéressantes, notamment des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et inhibitrices d'enzymes impliquées dans des pathologies chroniques telles que le diabète et les inflammations. En médecine traditionnelle, cette plante est utilisée pour traiter les troubles gastro-intestinaux, les spasmes et certaines affections cutanées. L'efficacité de ses extraits dépend fortement de la partie de la plante utilisée (feuilles, tiges ou fleurs), ainsi que des méthodes d'extraction et des solvants employés, soulignant ainsi la nécessité d'une normalisation des procédés pour une meilleure valorisation thérapeutique. (Bnouham et al. 2006).

## **I.2 Les composés polyphénoliques**

Les polyphénols constituent une vaste classe de métabolites secondaires végétaux caractérisés par une ou plusieurs structures aromatiques portant des groupes hydroxyles, leur conférant de fortes propriétés antioxydantes. On distingue plusieurs sous-groupes : acides phénoliques, flavonoïdes, tanins, stilbènes, etc. (Ruth Alara et al. 2021). Selon le rapport de Alara et Abdurahman (2021), les polyphénols peuvent être présents sous forme libre ou liée à la matrice, et leur récupération dépend fortement de la méthode d'extraction. Leur diversité structurale — allant de monomères simples à des structures polymérisées — influence tant leur stabilité que leur biodisponibilité.

### I.3 Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont une classe importante de composés phénoliques appartenant aux métabolites secondaires des plantes. Ils sont largement distribués dans le règne végétal et jouent un rôle clé dans la défense des plantes contre les rayonnements UV, les agents pathogènes, et les stress environnementaux. Ces composés sont également reconnus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine, notamment grâce à leurs propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, antivirales et anticancéreuses.

Structurellement, les flavonoïdes sont basés sur un squelette commun à 15 atomes de carbone (C6-C3-C6), constitué de deux cycles aromatiques (A et B) reliés par une chaîne hétérocyclique (cycle C). En fonction du degré d'oxydation et de la saturation du cycle central, les flavonoïdes se subdivisent en plusieurs sous-classes : flavones, flavanols, flavanones, isoflavones, anthocyanidines, et flavanols.

Ils sont présents dans une grande variété de plantes médicinales et alimentaires, et leur concentration dépend de plusieurs facteurs, notamment de l'espèce végétale, de la partie utilisée (feuilles, fleurs, écorce, etc.), et des conditions d'extraction.

Les flavonoïdes ont une grande capacité à piéger les radicaux libres, ce qui en fait des antioxydants puissants capables de prévenir le stress oxydatif impliqué dans diverses maladies dégénératives. (Kumar and Pandey 2013)

**Tableau-1 : Principales classes de flavonoïdes et exemples**

Classe	Structure caractéristique	Exemples de sources végétales
Flavones	Double liaison C2=C3, cétone en C4	Persil, céleri, camomille
Flavonols	Comme les flavones + OH en C3	Oignons, brocoli, thé vert
Flavanones	Saturé en C2-C3	Agrumes (orange, citron)
Flavanols	Sans double liaison C2=C3 ni cétone	Cacao, thé vert, pommes
Isoflavones	Cycle B en position C3	Soja, trèfle rouge
Anthocyanidines	Groupe chargé +, pigments colorés	Raisin, baies, cerises

#### I.4. L'activité antioxydante

L'activité antioxydante des extraits naturels issus de plantes est largement attribuée à leur richesse en composés bioactifs tels que les polyphénols, flavonoïdes, tanins et autres métabolites secondaires. Ces composés jouent un rôle essentiel dans la neutralisation des radicaux libres, la réduction des espèces réactives de l'oxygène (ROS) et la prévention des dommages oxydatifs au niveau cellulaire. En plus de leurs propriétés antioxydantes, ces mêmes composés peuvent interagir avec les surfaces métalliques, s'y adsorber et former une couche protectrice. Cette double capacité leur confère un potentiel intéressant en tant qu'inhibiteurs de corrosion, notamment dans les milieux acides (Alara et al., 2021)

Pour évaluer cette activité, plusieurs tests *in vitro* sont couramment utilisés. Parmi eux,

- ✓ Le test DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) mesure la capacité d'un extrait à piéger les radicaux DPPH.
- ✓ Le test ABTS (2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) quantifie l'absorption des radicaux ABTS.
- ✓ Le test FRAP (Ferric Reducing Antioxydants Power) évalue le pouvoir réducteur des extraits en mesurant la réduction du fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ) en fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ).
- ✓ Le test ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) mesure l'efficacité des composés à neutraliser les radicaux pyroxyles (Apak et al., 2016).

En complément de ces méthodes spectrophotométriques, des tests électrochimiques tels que la voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie différentielle d'impulsions (DPV) sont largement utilisés pour une évaluation plus précise de l'activité antioxydante.

- ✓ La DPV (Differential Pulse Voltammétrie) est une méthode électrochimique très sensible qui permet de détecter et quantifier les composés antioxydants en enregistrant des courants de réponse à de faibles potentiels d'oxydation. Cette technique offre une excellente résolution et permet d'identifier différents antioxydants dans un mélange complexe selon leur potentiel redox spécifique (Prior et al., 2005 ; Apetrei et al., 2013). Elle est particulièrement utile pour comparer la réactivité électrochimique des extraits végétaux, et fournit des informations détaillées sur la cinétique de transfert d'électrons.

## II. Généralités sur les métaux et la corrosion

### II.1. Propriétés générale et utilisation des métaux

Les métaux sont des éléments chimiques caractérisés par leur capacité à conduire l'électricité et la chaleur, leur malléabilité, ainsi que leur aspect brillant. Ils sont en majorité solides à température ambiante, à l'exception notable du mercure. Cette capacité à céder facilement des électrons explique leur réactivité chimique et leur tendance à former des cations. (Callister, W. D., & Rethwisch, D. G., 2012).

Les métaux présentent plusieurs propriétés physiques et chimiques qui les rendent indispensables dans de nombreux domaines. Ils sont d'excellents conducteurs thermiques et électriques grâce à la présence d'électrons libres dans leur structure cristalline (Ashby, M., & Jones, D., 2012). Ils possèdent également une bonne malléabilité et ductilité, ce qui leur permet de subir des déformations plastiques sans se rompre (Smith, W. F., & Hashemi, J., 2010). Leur résistance mécanique varie d'un métal à un autre, certains comme l'acier offrant une très grande solidité, idéale pour des structures porteuses (Callister, 2007).

Néanmoins, les métaux sont souvent sujets à la corrosion, phénomène chimique dégradant leur surface lorsqu'ils sont exposés à des environnements agressifs (Fontana, M. G., 1986). Les applications des métaux sont variées. Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, l'acier est très prisé pour les structures métalliques en raison de sa résistance et de sa durabilité (Ashby & Jones, 2012). Dans l'industrie électrique, le cuivre est employé pour sa très bonne conductivité, notamment dans les fils et câbles électriques (Callister, 2012). Dans le secteur du transport, l'aluminium est prisé pour la fabrication de carrosseries légères et résistantes (Smith & Hashemi, 2010).

Un cas particulier d'utilisation des métaux est celui des pipelines métalliques, essentiels pour le transport des fluides (eau, gaz, pétrole) sur de longues distances. Ces conduites sont généralement fabriquées à partir d'aciers à haute résistance, comme l'acier X70, un alliage à faible teneur en carbone enrichi en éléments d'alliage (Ni, Mo, Cr) pour renforcer ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Ces pipelines doivent résister à de fortes pressions, aux variations thermiques et à des environnements potentiellement corrosifs. Ils sont donc souvent protégés par des revêtements, des inhibiteurs de corrosion ou des systèmes de protection cathodique (Fontana et al. 1986).

## II.2. Le phénomène de la corrosion

### a). Définition :

La corrosion est un phénomène naturel qui résulte de l'interaction chimique ou électrochimique entre un matériau métallique et son environnement, conduisant à la dégradation progressive du métal. Elle est particulièrement influencée par les conditions environnementales telles que l'humidité, la température, la salinité ou encore l'acidité des milieux (Revie & Uhlig, 2008).

Il existe plusieurs types de corrosion, classés selon leur apparence, leur mécanisme ou leur environnement. Nous en mentionnons quelques-uns :

- La corrosion uniforme, où le métal se dégrade de façon homogène sur toute la surface exposée.



**Figure-3 : photo représente la corrosion uniforme.**

- La corrosion localisée, comme la corrosion par piqûres (pitting), la corrosion intergranulaire ou la corrosion filiforme, qui affectent des zones spécifiques du métal.



**Figure-4 : photo représente la corrosion localisée.**

- La corrosion galvanique, causée par le contact de deux métaux différents dans un électrolyte, entraînant une différence de potentiel et la dissolution de l'un des deux.



**Figure-5 : photo représente la corrosion galvanique.**

### **b). Mécanisme de la corrosion :**

Du point de vue des mécanismes, la corrosion peut être :

- **Chimique** : impliquant une réaction directe entre le métal et un gaz ou liquide corrosif sans transport d'électrons à travers un circuit externe (ex : réaction avec des gaz secs comme le chlore).
- **Électrochimique** : qui est le mécanisme le plus courant en milieux aqueux. Il se compose de deux demi-réactions :

Oxydation anodique du métal ( $M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$ )

Réduction cathodique de l'agent oxydant, généralement l'oxygène dissous

( $O_2 + 4H^+ + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ ) ou des protons ( $2H^+ + 2e^{-} \rightarrow H_2$ ).

### **II.3. Méthode de protection contre la corrosion**

La protection contre la corrosion représente un enjeu majeur dans les domaines industriels, notamment dans les secteurs pétrochimiques, maritimes et de l'infrastructure métallique. Plusieurs méthodes ont été développées pour ralentir ou empêcher la dégradation des matériaux métalliques, en particulier les aciers, sous l'effet des agents corrosifs. Nous en mentionnons quelques-uns

### 1. **Protection cathodique :**

La protection cathodique est une méthode électrochimique efficace pour prévenir la corrosion des structures métalliques immergées ou enterrées, comme les pipelines et les réservoirs. Elle consiste à rendre la surface métallique protégée cathodique en l'associant à une anode sacrificielle (généralement du zinc, magnésium ou aluminium) ou à l'aide d'un courant imposé. Cette technique empêche les réactions d'oxydation à l'anode métallique, réduisant ainsi considérablement le taux de corrosion. (Revie & Uhlig, 2008).

### 2. **Revêtements**

Les revêtements sont des barrières physiques appliquées sur la surface métallique pour isoler le métal de l'environnement corrosif. Ils peuvent être organiques (peintures, polymères), inorganiques (revêtements céramiques) ou métalliques (galvanisation au zinc, anodisation). L'efficacité des revêtements dépend de leur adhérence, perméabilité, et résistance mécanique. Cette méthode est largement utilisée en combinaison avec d'autres techniques comme les inhibiteurs. (Revie & Uhlig, 2008).

### 3. **Protection anodique**

La protection anodique consiste à connecter le métal à protéger à une anode externe à potentiel plus positif, provoquant une passivation du matériau. Cette méthode est efficace surtout pour les métaux passivables comme l'acier inoxydable ou le titane. Elle permet la formation d'un film protecteur d'oxyde à la surface du métal, ce qui empêche la propagation de la corrosion. (Fontana, 1986).

### 4. **Inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées en faibles concentrations à l'environnement corrosif pour réduire la vitesse de corrosion. Ils agissent généralement par adsorption sur la surface métallique, formant une couche protectrice qui empêche l'accès des ions agressifs. Les inhibiteurs peuvent être anodiques, cathodiques ou mixtes. L'utilisation des extraits naturels comme inhibiteurs devient de plus en plus intéressante pour leur biodégradabilité et leur faible toxicité. (Popova et al., 2007).

## II.4. Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs naturels de corrosion sont des substances d'origine biologique, extraites de plantes ou d'autres sources renouvelables, capables de ralentir ou d'empêcher les réactions de corrosion sur les surfaces métalliques. Contrairement aux inhibiteurs synthétiques, souvent toxiques et non biodégradables, les inhibiteurs naturels présentent plusieurs avantages : ils sont écologiques, peu coûteux, facilement disponibles et généralement non nocifs pour l'environnement et la santé humaine. Selon Verma et al. (2018), ces composés agissent principalement grâce à la présence de groupements fonctionnels tels que -OH, -COOH, -OCH<sub>3</sub>, et des cycles aromatiques qui permettent leur interaction avec les surfaces métalliques.

### II.4.1 Composition chimique des extraits naturels

Les extraits naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion contiennent une variété de métabolites secondaires bioactifs. Les plus courants sont :

- **Les polyphénols** : présents sous forme de flavonoïdes, acides phénoliques et tanins, capables de former des complexes avec les ions métalliques.
- **Les alcaloïdes et saponines** : qui interagissent avec les surfaces métalliques via des liaisons électrostatiques ou par coordination.
- **Les huiles essentielles et les composés terpéniques** : apportent une hydrophobie à la surface protégée.

D'après Rani et Basu (2012), la richesse chimique de ces extraits permet un large spectre d'action contre différents types de corrosion.

### II.4.2. Mécanismes d'inhibition de la corrosion :

L'une des principales méthodes par lesquelles les inhibiteurs organiques agissent contre la corrosion est l'adsorption de leurs molécules sur la surface métallique. Cette adsorption permet de former une couche protectrice qui isole le métal du milieu corrosif, réduisant ainsi les réactions d'oxydation et de réduction responsables de la corrosion. Selon la valeur de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^0_{ads}$ ), il est possible de distinguer trois types de mécanismes d'adsorption :

- **Adsorption physique (physisorption)** : lorsque  $\Delta G^0_{ads}$  est supérieure à -20 kJ/mol, l'adsorption est de nature physique. Elle repose sur des interactions de type Van der Waals. Ce type d'interaction est généralement faible, réversible et favorisé à basse température.

- **Adsorption chimique (chemisorption)** : lorsque  $\Delta G^0_{ads}$  est inférieure à -40 kJ/mol, l'adsorption est de type chimique. Elle implique la formation de liaisons covalentes ou de coordination entre les hétéroatomes des inhibiteurs (N, O, S) et les atomes métalliques. Ce mécanisme est fort, irréversible et favorisé à température élevée.
- **Adsorption mixte (mixte physisorption-chemisorption)** : lorsque  $\Delta G^0_{ads}$  est comprise entre -20 et -40 kJ/mol, l'adsorption est considérée comme mixte, c'est-à-dire qu'elle combine les deux types d'interactions précédents.

Plus la valeur de  $\Delta G^0_{ads}$  est négative, plus l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique est forte, ce qui traduit une meilleure efficacité inhibitrice.

## II.5. Isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption est essentielle pour comprendre le mode d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour décrire ces phénomènes. Voici les principaux modèles utilisés dans le cadre des inhibiteurs naturels de corrosion :

### 1. Isotherme de Langmuir :

#### Principe :

Suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, sans interaction entre les molécules adsorbées.

$$\text{Equation : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

### 2. Isotherme de Freundlich :

#### Principe :

Adapté aux surfaces hétérogènes ; l'énergie d'adsorption diminue avec la couverture.

$$\text{Equation : } \log \theta = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Si  $0 < \frac{1}{n} < 1$ , l'adsorption est favorable.

### 3. Isotherme de Temkin :

#### Principe :

Prend en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées.

**Equation :**  $\theta = \frac{1}{a} \ln(KC)$

a : Si positif, indique une interaction attractive ; si négatif, une interaction répulsive.

#### 4. Isotherme de Frumkin :

**Principe :**

Intègre un paramètre d'interaction entre molécules adsorbées.

**Equation :**  $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K + a\theta$

a : Positif pour attraction, négatif pour répulsion.

#### 5. Isotherme de El-Awady :

**Principe :** Basé sur le nombre de sites actifs occupés par chaque molécule.

**Equation :**  $\left(\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K + y \log C\right)$

Si  $y > 1$ , chaque molécule couvre plusieurs sites.

#### Comment choisir le meilleur modèle ?

Le choix du modèle d'isotherme le plus adapté se fait sur la base du coefficient de détermination  $R^2$  obtenu lors de l'ajustement des données expérimentales. Plus la valeur de  $R^2$  est proche de 1, meilleure est la corrélation entre les données et le modèle. Le modèle correspondant au  $R^2$  le plus élevé est donc considéré comme le plus pertinent pour décrire le comportement d'adsorption du système étudié.(Kokalj 2023).

*Chapitre II*  
*Matériels Et Méthodes*

## II Matériels et Méthodes

### II.1 Matière Végétales

La matière végétale utilisée dans le présent travail, comporte l'Armoise blanche qui a été récolté de la région de Tiaret au mois d'Avril 2024, et l'Armoise rouge, qui a été récolté de la région de Laghouat (Hsian Dib à Laghouat) au mois de juin 2024. Les plantes sont séchées à la température ambiante et à l'obscurité dans un endroit sec et aéré. Après le séchage, les plantes sont finement broyées puis stockées dans des sacs en papier jusqu'à leur utilisation.

Tout au long de ce mémoire les appellations suivantes sont adoptées :

Extrait 1 : *Armoise rouge* (Artemisia Campestris.L)

Extrait 2 : *Armoise blanche* (Artemisia herba-alba Asso)

### II.2 Matériel du laboratoire

#### a) Appareillage

Les appareils qui ont été utilisés au cours de ce projet, sont répertoriés dans le tableau-2:

**Tableau-2 : Appareillage utilisé**

<i>Appareillage</i>
Évaporateur rotatif (Ibx EVA180).
UV spectrophotomètre ((UV- Jenway 6300)
Potentiostat/galvanostat de la marque AUTOLAB PGSTAT204, muni du logiciel NOVA 2.1

#### b) Produits chimiques

Différents produits chimiques ont été utilisés au cours de ce projet, qui sont mentionnés dans le tableau-3 :

Tableau-3 :Produis chimiques utilisée.

Nom	Formule chimique	Marque
Éthanol absolu à 99°	$C_2H_5OH$	Specilab
Hexane	$C_6H_{14}$	Biochem
Acétate d'éthyle	$C_4H_8O_2$	Honeywell
Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	Sigma-aldrich
Chlorure d'aluminium hexahydraté	$AlCl_3 \cdot 6(H_2O)$	Sigma-aldrich
Folin-Ciocalteu	$H_3PMO_{12}O_{40}/H_3PW_{12}O_{40}$	Fluka
Di-potassium Hydrogène	$K_2HPO_4$	Supelco
DPPH	$C_{18}H_{12}N_5O_6$	Specilab
ABTS	$C_{18}H_{24}N_6O_6S_4$	Sigma
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$	Applichem Panreac
Acide chlorhydrique	$HCl$	Sigma-aldrich
Acide gallique	$C_7H_6O_5$	

### II.3. Préparation des extraits

Dans la présente étude, la méthodologie d'extraction a été effectuée suivant la méthode décrite par Marie-Josbpe Amiot (Amiot et al, 1986), selon trois étapes : macération, dépigmentation et purification.

**Macération** Une quantité de 1g de chaque poudre précédemment obtenue est macérée dans 100 ml d'un mélange hydro-alcoolique (éthanol/eau) (80/20 : V/V) la macération est exécutée pendant 72 heures (3 jours) à la température ambiante, Avec filtration et le renouvellement de solvant chaque jour. Après filtration du mélange sur du papier filtre (Wattman N° 01), l'éthanol a été éliminé sous pression réduite en utilisant un évaporateur rotatif à 40°C.

**Dépigmentation** Après l'évaporation complète du solvant, dans une ampoule à décanter trois extractions liquide –liquide, par l'hexane ont permis d'éliminer les pigments et la plupart des lipides.

**Purification** : La phase aqueuse ainsi obtenue est ensuite lavée avec l'acétate d'éthyle une ou plusieurs fois avec un même volume jusqu'à épuisement. Les extraits obtenus sont séchés par le sulfate de sodium anhydre puis sont évaporés à sec. Les résidus obtenus sont repris dans un volume de 10 ml d'éthanol pur et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse..(Tahar, Hadj-Mahammed, and Yousfi 2015) .

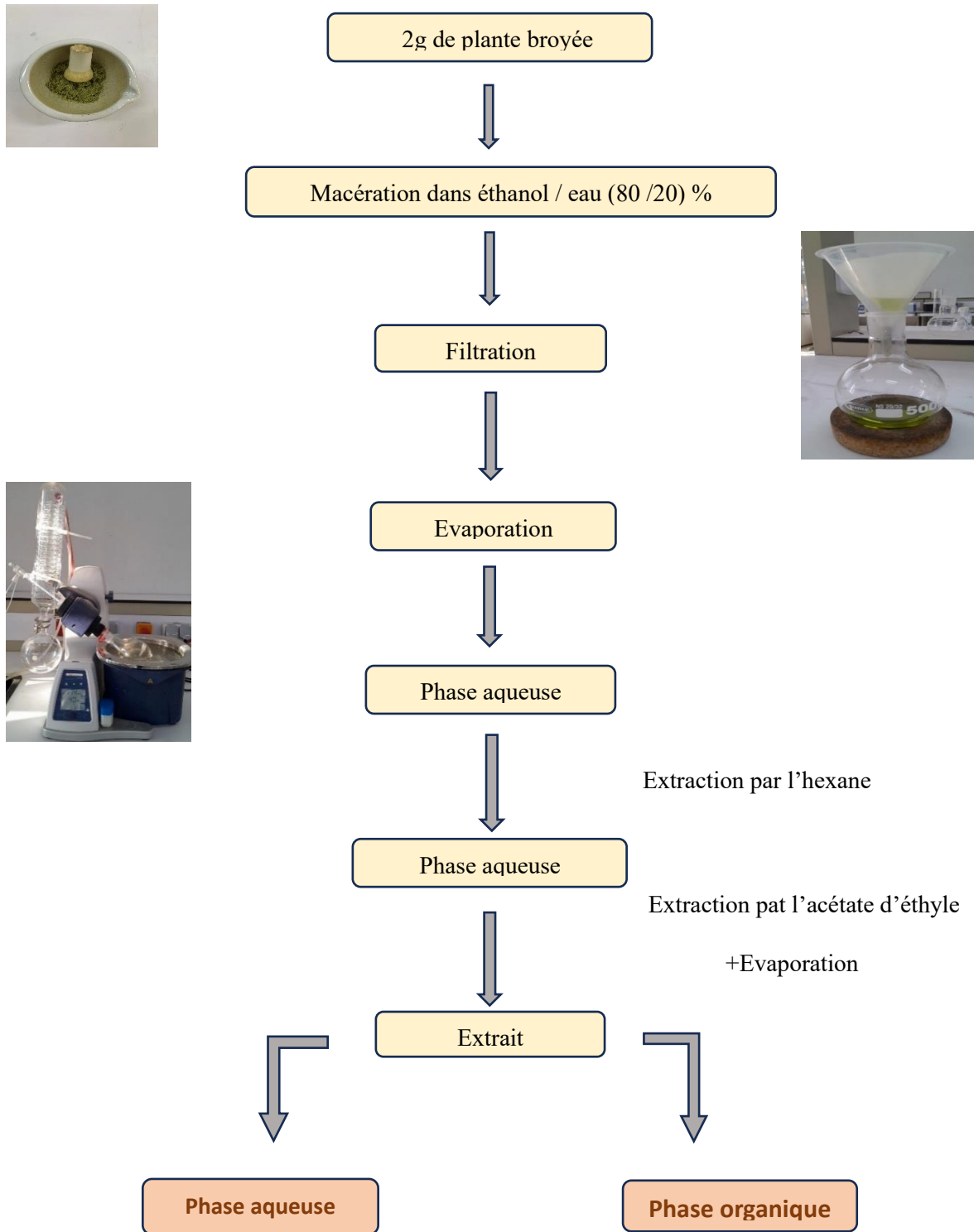


Figure-6 : Protocole de préparation des extraits.

## II.4. Dosage spectrophotométrique des composés phénolique

### II.4.1. Dosage des polyphénols

Le dosage des polyphénols totaux a été réalisé selon la méthode de Folin Ciocalteu. Un volume de 200 µl d'extrait ont été ajoutés à 1ml de réactif de Folin Ciocalteu dilué 10% et 800 µl du carbonate de sodium  $Na_2CO_3$  (7%). Le mélange est incubé pendant 30 minutes à la température ambiante dans l'obscurité. La lecture de l'absorbance a été réalisée au spectrophotomètre UV-visible (Jenwa 6300) à une longueur d'onde de 760 nm contre un blanc constitué de 1 ml de réactif de Folin Ciocalteu, 200 µl d'eau distillé et 800 µl de carbonate de sodium. L'acide gallique a été utilisé comme standard de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en polyphénols totaux exprimées en milligramme d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait (mg EAG/g de matière sèche). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque extrait.(MAHMOUDI Souhilaa 2013).

### II.4.2. Dosage des flavonoïdes

La teneur en flavonoïdes totaux a été déterminée selon la méthode de  $AlCl_3$ . Pour ce faire, 1ml de la solution de chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  (2%) a été ajoutait à 1ml d'extrait dilué. Le mélange a été ensuite incubée pendant 15 minutes à la température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 430 nm.(MAHMOUDI Souhilaa 2013)

## II.5 Evaluation de l'activité antioxydante

Dans cette étude, nous avons évalué l'activité antioxydante de nos extraits individuels en appliquant les méthodes suivantes :

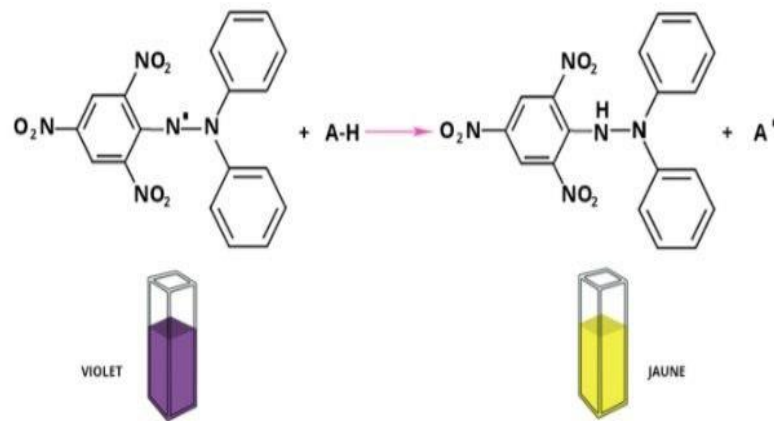
- Test de DPPH (1 ,1-diphényle-2-picrylhydrazyl.).
- Tes d'ABTS
- La Volta métrique cyclique et la Volta métrique à impulsions différentielles.
- 

### II.5.1 Test de DPPH (1 ,1-diphényle-2-picrylhydrazyl.)

#### 1. Principe :

Le test au radical DPPH° est couramment utilisé pour évaluer l'activité antiradicalaire de composés purs ou d'extraits végétaux dans un système modèle. Le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est un radical libre stable caractérisé par une couleur violette intense. En présence d'un antioxydant, ce radical est réduit, entraînant un changement de couleur du

violet foncé au jaune pâle. Ce changement est proportionnel à la capacité de l'antioxydant à neutraliser les radicaux libres, et il est mesuré par spectrophotométrie à une longueur d'onde spécifique (généralement 517 nm).



**Figure-7 : Mécanisme du test DPPH dans l'évaluation des antioxydants.**

## 2. Protocole :

Différentes concentrations de chaque extrait ont été solubilisés dans l'éthanol, puis 50µl de chaque dilution est mélangé avec 1950µl de la solution éthanolique du DPPH<sup>•</sup> (70 µM). Le mélange a été ensuite incubé pendant 30 minutes à la température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 517 nm. Contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'extrait par de l'éthanol, permettant ainsi d'étalonner le spectrophotomètre UV-VIS. (Dieng et al. 2015)

Une diminution à l'absorbance indique la capacité de l'extrait à piéger le radical libre DPPH (Djamilatou et al. 2021). Pour chaque concentration le test est répété 3 fois et l'activité anti-radicalaire est exprimée en pourcentage d'inhibition du radical DPPH (% PI) suivant l'équation suivante :

$$\% \text{ PI} = [(A \text{ contrôle négatif} - A \text{ échantillon}) / A \text{ contrôle négatif}] \times 100$$

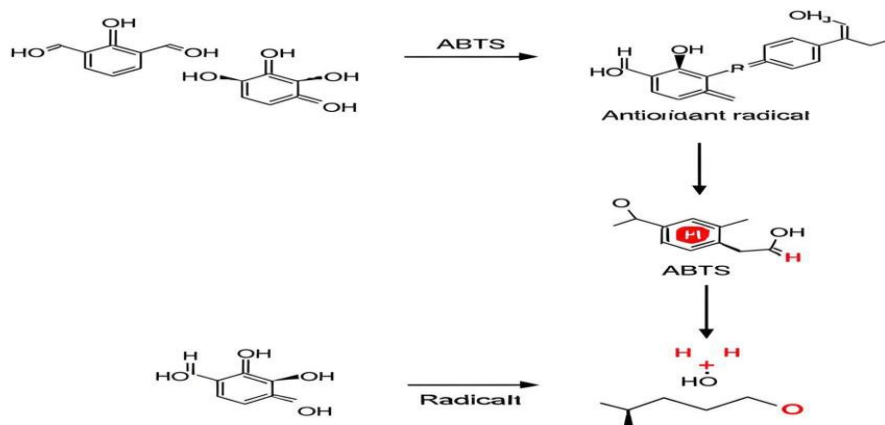
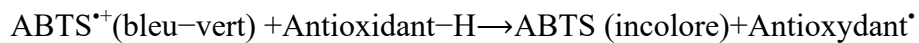
avec :

- A contrôle négatif correspond à l'absorbance de l'DPPH sans extrait
- A échantillon correspond à l'absorbance de DPPH avec l'extrait après le temps de la réaction.

## II.5.2 Test d'ABTS :

### a. Principe :

Le test d'ABTS (*2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-acide sulfonique)*), une autre méthode spectrophotométrique très utilisée pour évaluer l'activité antioxydante, Le test repose sur la génération d'un radical cationique  $ABTS^{•+}$  de couleur bleu-verte, stable, par l'oxydation de l'ABTS incolore avec un agent oxydant (généralement le persulfate de potassium). En présence d'antioxydants, ce radical cationique est neutralisé, entraînant une diminution de l'intensité de la couleur bleu-verte. Cette décoloration est mesurée par spectrophotométrie à une longueur d'onde spécifique, généralement autour de 734 nm.(Martysiak-Zurowska and Wenta 2012).



**Figure-8 : Mécanisme du test ABTS dans l'évaluation des antioxydants.**

### b. Protocole :

Pour réaliser ce test on suivre les étapes suivantes ;

- Préparer deux réactifs : de L'ABTS (7mM) et de per sulfate de potassium (2,45 mM).

- Mélanger à parts égales la solution mère d'ABTS (7 mM) et la solution mère de persulfate de potassium (2.45 mM) dans un flacon.
- Incuber le mélange à température ambiante et à l'obscurité pendant 12 à 16 heures (généralement pendant la nuit). Cette incubation est cruciale pour la génération complète du radical cationique. La solution doit prendre une couleur bleu-vert intense.
- Après incubation, diluer la solution d'ABTS<sup>•+</sup> avec d'éthanol jusqu'à obtenir une absorbance d'environ **0.700±0.02 à 734 nm**. Cette dilution est essentielle pour que le test soit dans la plage linéaire du spectrophotomètre. Il est important de préparer cette solution de travail juste avant l'utilisation.
- Préparer une série de dilutions d'extrait étudié afin d'avoir plusieurs concentrations à tester
- Dans des tubes à essai contenant de 1980µl d'ABTS précédemment préparer on ajoute 20µl d'extrait diluée, le mélange a été ensuite incubée pendant 10 minutes à la température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 730 nm. Contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'extrait par de l'éthanol, permettant ainsi d'étalonner le spectrophotomètre UV-VIS. (Djamilatou et al. 2021). Pour chaque concentration le test est répété 3 fois et l'activité anti-radicalaire est exprimée en pourcentage d'inhibition du radical d'ABTS (% PI) suivant l'équation suivante :

$$\% \text{ PI} = [(A \text{ contrôle négatif} - A \text{ échantillon}) / A \text{ contrôle négatif}] \times 100$$

avec :

- A contrôle négatif correspond à l'absorbance de l'ABTS sans extrait
- A échantillon correspond à l'absorbance de ABTS avec l'extrait après le temps de la réaction.

### II.5.3 Techniques électrochimiques

L'évaluation de l'activité antioxydante des extraits naturels constitue un enjeu majeur dans divers domaines tels que la pharmacologie, l'agroalimentaire et la protection des matériaux. Si les méthodes chimiques classiques, comme les tests DPPH ou ABTS, sont largement utilisées, elles présentent certaines limites liées à la stœchiométrie des réactions, aux interférences et à la solubilité des composés.

Dans ce contexte, les techniques électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie différentielle d'impulsions (DPV) offrent des alternatives puissantes. Ces méthodes permettent de détecter et quantifier directement les composés électroactifs présents dans les extraits, sur la base de leur capacité à céder ou capter des électrons. Elles offrent ainsi une approche sensible, rapide, et nécessitant peu de réactifs, pour étudier le potentiel redox des substances antioxydantes. De plus, elles permettent de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation/réduction associés aux molécules bioactives. L'utilisation de ces techniques s'avère donc particulièrement pertinente pour caractériser le profil antioxydant global des extraits végétaux, tout en fournissant des informations complémentaires aux méthodes spectrophotométriques traditionnelles. Pour toutes ces raisons la voltamétrie cyclique et la Voltamétrie à impulsions différentielles ont été utilisées au cours de ce travail.

#### **a. La Volumétrie cyclique :**

La méthode CV est largement employée en chimie électro analytique pour déterminer les propriétés redox des molécules en solution. De manière expérimentale, le potentiel d'une électrode de travail est balayé linéairement (par rapport à un électrode de référence, Ag/AgCl) depuis une valeur initiale jusqu'à une valeur finale et retour tout en enregistrant le courant alternatif ( $I_a$ ). (Chevion, Roberts, and Chevion 2000).

#### **b. la Voltamétrie à impulsions différentielles**

La voltampérométrie différentielle à impulsions (DPV) est une technique électrochimique avancée largement utilisée pour l'analyse quantitative des composés redox, notamment les antioxydants. Elle repose sur l'application de petites impulsions de potentiel superposées à un balayage linéaire du potentiel, tout en enregistrant le courant différentiel généré avant et après chaque impulsion. Cette méthode permet une amélioration significative de la sensibilité et de la résolution par rapport à la voltampérométrie cyclique, ce qui la rend particulièrement adaptée à l'étude des extraits complexes d'origine naturelle (Apetrei et al., 2013).

#### **c. Manipulation d'électrochimie**

Tout d'abord, nous avons préparé l'électrode métallique en acier X70 a été préparée selon trois étapes successives afin d'assurer une surface active propre et homogène :

- ✓ Le soudage d'un fil conducteur à l'échantillon métallique pour assurer le contact électrique.
- ✓ L'enrobage dans une résine isolante ne laissant exposée qu'une surface circulaire de l'électrode.
- ✓ Le polissage de la surface exposée à l'aide de papiers abrasifs de granulométries décroissantes (800 et 1000  $\mu$ ) pour obtenir une surface lisse et brillante, prête pour l'analyse électrochimique.
- ✓ Préparation du solution tampon :

Une solution tampon a été préparée à partir des sels ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) ;(PH=7).

Avant toute mesure, une activation de l'électrode de travail en carbone vitreux a été effectuée par trois balayages successifs dans une solution tampon phosphate, ce qui permet de nettoyer la surface et de rétablir son activité électrochimique. Après chaque manipulation, toutes les électrodes (travail, référence et contre-électrode) ont été soigneusement rincées à l'eau distillée pour éviter toute contamination. Le montage expérimental repose sur une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence Ag/AgCl saturé avec une solution KCl, et une contre électrode en platine. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat Autolabe, contrôlé par le logiciel NOVA, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une fenêtre de potentiel comprise entre -1,0 V et +1,8 V.

## II.6. Propriété Inhibitrice de corrosion

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat (AUTOLAB) contrôlé par le logiciel Nova 2.1, en utilisant une cellule à trois électrodes : une **électrode de travail en acier X70**, une **électrode de référence Ag/AgCl**, et une **électrode auxiliaire en platine**. Les mesures ont été effectuées dans des conditions ambiantes de température (25°C) et de pression (1atm), avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (60 mV/mn). Avant chaque mesure, l'électrode de travail a été polie à l'aide d'un papier abrasif (800 et 1000 $\mu$ ), puis soigneusement rincée à l'eau distillée et séchée, afin de garantir une surface propre et reproductible. La solution corrosive a été préparée à base d'acide chlorhydrique (HCl). La phase organique des extraits naturels a été choisie pour évaluer leur capacité inhibitrice, en testant différentes concentrations.

Pour le premier extrait **Armoise rouge (*Artemisia Campestris.L*)** ; les essais ont débuté avec une concentration de 12  $\mu\text{L}$  dans 60 mL de HCl, chaque expérience étant répétée trois fois pour assurer la répétabilité. Par la suite, les concentrations ont été augmentées progressivement à 100, 200, 300, 400, et 500  $\mu\text{L}$ . Entre chaque changement de concentration, l'électrode a été nettoyée à l'eau distillée et repolie systématiquement. Une agitation magnétique a été appliquée après l'ajout de l'extrait afin d'homogénéiser la solution.

Concernant l'extrait d'**Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Aso)**, des concentrations croissantes de 10, 20, 100, 200 et 300  $\mu\text{L}$  ont été testées dans 100 mL de HCl. Le protocole de polissage et de rinçage a été rigoureusement respecté entre chaque mesure.

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

### III Résultat et discussion

#### PARTIE I : ACTIVITE ANTIOXYDANTE

##### III.1 Rendement d'extraction des composés phénoliques

La méthode d'extraction utilisée dans ce travail est l'extraction par macération. Le rendement d'extraction en pourcentage (%), est défini comme étant le rapport entre la masse d'extrait et celle de la plante sèche en poudre. Il est calculé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{m(\text{poléphenole})}{m(\text{plante})} * 100$$

Le tableau ci-dessus présente les rendements d'extraction des composés phénoliques totaux pour deux extraits différents. Il est clairement observé que l'**Extrait d'A blanche** affiche un rendement d'extraction plus élevé (10,4%) par rapport à l'**Extrait d'A rouge** qui présente un rendement de 4,15%. Le rendement plus élevé observé dans l'**Extrait d'A blanche** suggère que ce dernier est potentiellement plus riche en composés bioactifs.

**Tableau-4 : Rendement des extraits.**

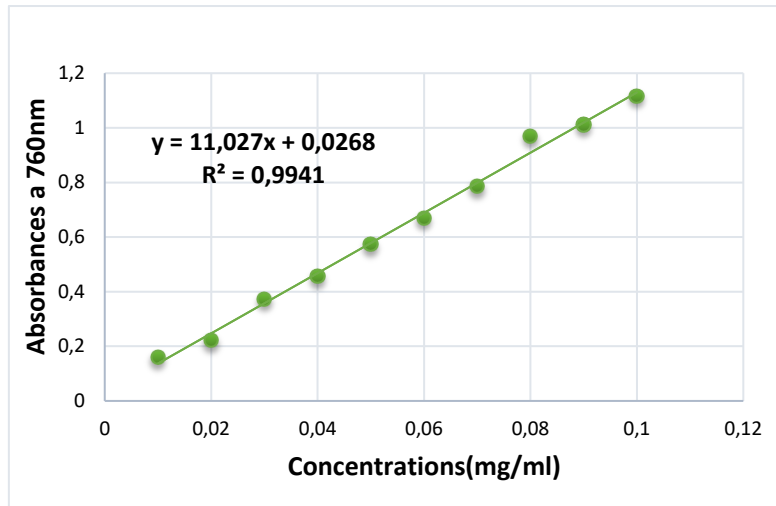
Les extraits	Couleur	Le rendement (%)
Extrait d'Armoise rouge	Vert	4,15
Extrait d'Armoise blanche	Vert	10,4

**Remarque : Pour les analyses suivantes on a pour chaque plante**

- *Une phase organique* : qui est l'extrait sec obtenu après l'extraction et repris dans 10 ml d'éthanol.
- *Une phase aqueuse* : obtenue lors de la dernière étape d'extraction.

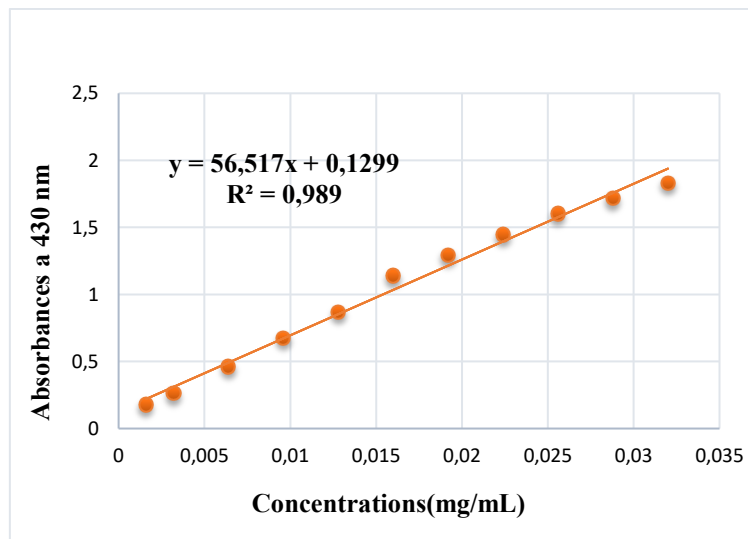
##### III.2 Teneur en polyphénols et en flavonoïdes

Les teneurs en polyphénols totaux dans les extraits préparés sont déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu et sont rapportées en milligramme équivalent acide gallique par un gramme de la matière sèche (mg EAG/g) à l'aide d'une courbe d'étalonnage d'acide gallique qui est présentée dans la figure-9



**Figure-9 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique**

Le dosage des flavonoïdes dans les extraits a été effectué selon la méthode de trichlorure d'aluminium. Les teneurs sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage de la Quercétine présenté dans la figure-10 ont été rapportées en milligramme d'équivalents de quercétine par gramme de matière sèche (mg EQ/g MS).



**Figure-10 : Courbe d'étalonnage de la quercétine**

Les concentrations des polyphénols et des flavonoïdes totaux de nos extraits sont établies dans le tableau-5 :

**Tableau-5 : Teneurs en polyphénols et en flavonoïdes :**

Les extraits	Polyphénols (mg EAG/g MS)	Flavonoïdes (mg EQ/g MS)
Extrait d'Armoise rouge $\varphi$ organique	16,338±0,045	0,291±0,002
Extrait d'Armoise rouge $\varphi$ aqueuse	4,872±0,075	0,197±0,004
Extrait d'Armoise blanche $\varphi$ organique	15,839±0,119	0,421±0,040
Extrait d'Armoise blanche $\varphi$ aqueuse	10,609±0,026	0,378±0,006

On constate d'après la synthèse de ces résultats, que le contenu des extraits en polyphénols totaux est varié entre 4,872 et 16,338 mg EAG/g. Les phases organiques de l'**armoïse rouge** et de l'**armoïse blanche** présentent les teneurs les plus élevées, avec respectivement 16,338 et 15,839 mg EAG/g. cela indique que les phases organiques sont particulièrement riches en polyphénols. Pour les phases aqueuses, l'extrait d'**armoïse blanche** contient une quantité modérée de polyphénols, soit 10,609 mg EAG/g. En revanche, la phase aqueuse de l'**armoïse rouge** possède la teneur en polyphénols la plus faible, avec 4,872 mg EAG/g. En ce qui concerne la quantification des flavonoïdes On remarque que les phases organiques affichent toujours les teneurs les plus élevées, variant entre 0,291 et 0,421 mg EQ/g, l'**Armoïse blanche** présentant la concentration la plus forte (0,421 mg EQ/g). Concernant les phases aqueuses, la concentration en flavonoïdes de l'extrait d'**armoïse blanche** est proche de celle de sa phase organique (0,378 mg EQ/g). À l'inverse, l'**armoïse rouge** présente la plus faible teneur en flavonoïdes, avec seulement 0,197 mg EQ/g.

### III.2 Activité antioxydantes

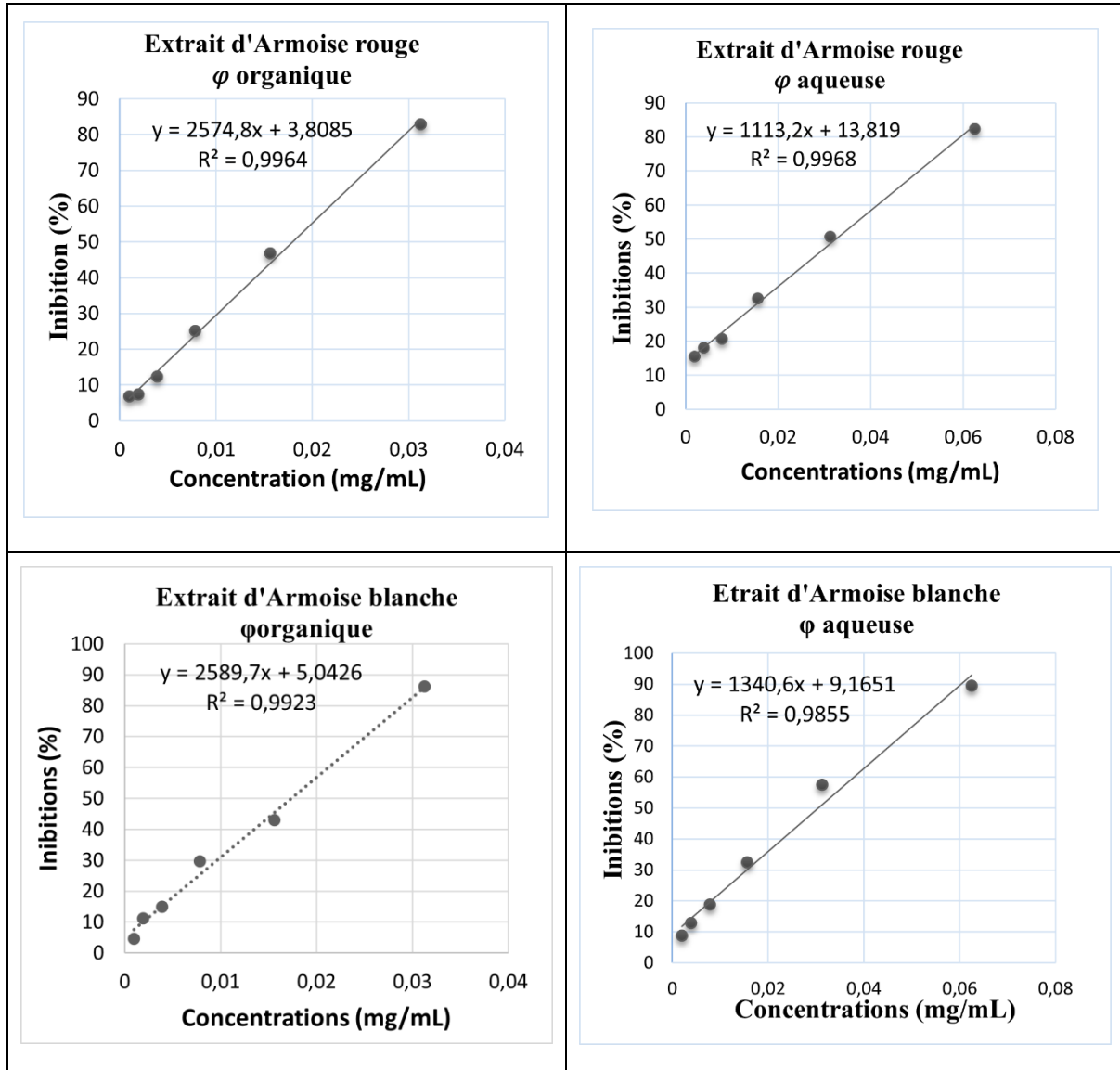
L'activité antioxydante d'un composé correspond à sa capacité de prévenir ou ralentir l'oxydation de substrat susceptible d'être oxydé. Une grande diversité des méthodes analytiques est disponible pour la détermination de la capacité antioxydante (Pastrej et Priymenko, 2007). Dans ce travail, l'activité antioxydante des différents extraits est évaluée in vitro par trois méthodes : le DPPH, l'ABTS et par la voltamétrie cyclique.

#### III.2.1 Méthode chimique

##### III.2.1.1 Test de DPPH

La méthode de DPPH est couramment employée pour mesurer la capacité des composés à agir comme des piègeurs de radicaux libres ou des fournisseurs d'hydrogène (Kaanin et al., 2012).

Afin d'évaluer l'activité antioxydante des extraits via le test de DPPH, nous avons élaboré des graphiques illustrant la variation du pouvoir inhibitrice ; exprimée en pourcentage % ; en fonction des différentes concentrations pour chaque l'extraits phénolique. La figure-11 suivante montre les courbes obtenues.



**Figure-11 : Courbes représentant la variation du pourcentage d'inhibition (%) en fonction de la concentration des extraits phénoliques. (Test de DPPH)**

À partir de ces tracés nous avons déterminé la **capacité antioxydante** de nos divers extraits en utilisant la **valeur IC50** qui indique la concentration d'inhibiteur nécessaire pour neutraliser 50 % des radicaux libres présents. Plus l'IC50 est faible, plus l'efficacité antioxydante de l'extrait est élevée. Les valeurs d'IC50 obtenues des extraits phénoliques et d'acide gallique sont enregistrées dans le tableau-6 :

**Tableau-6 : Valeur des IC50 des extraits mesurés par le test de DPPH.**

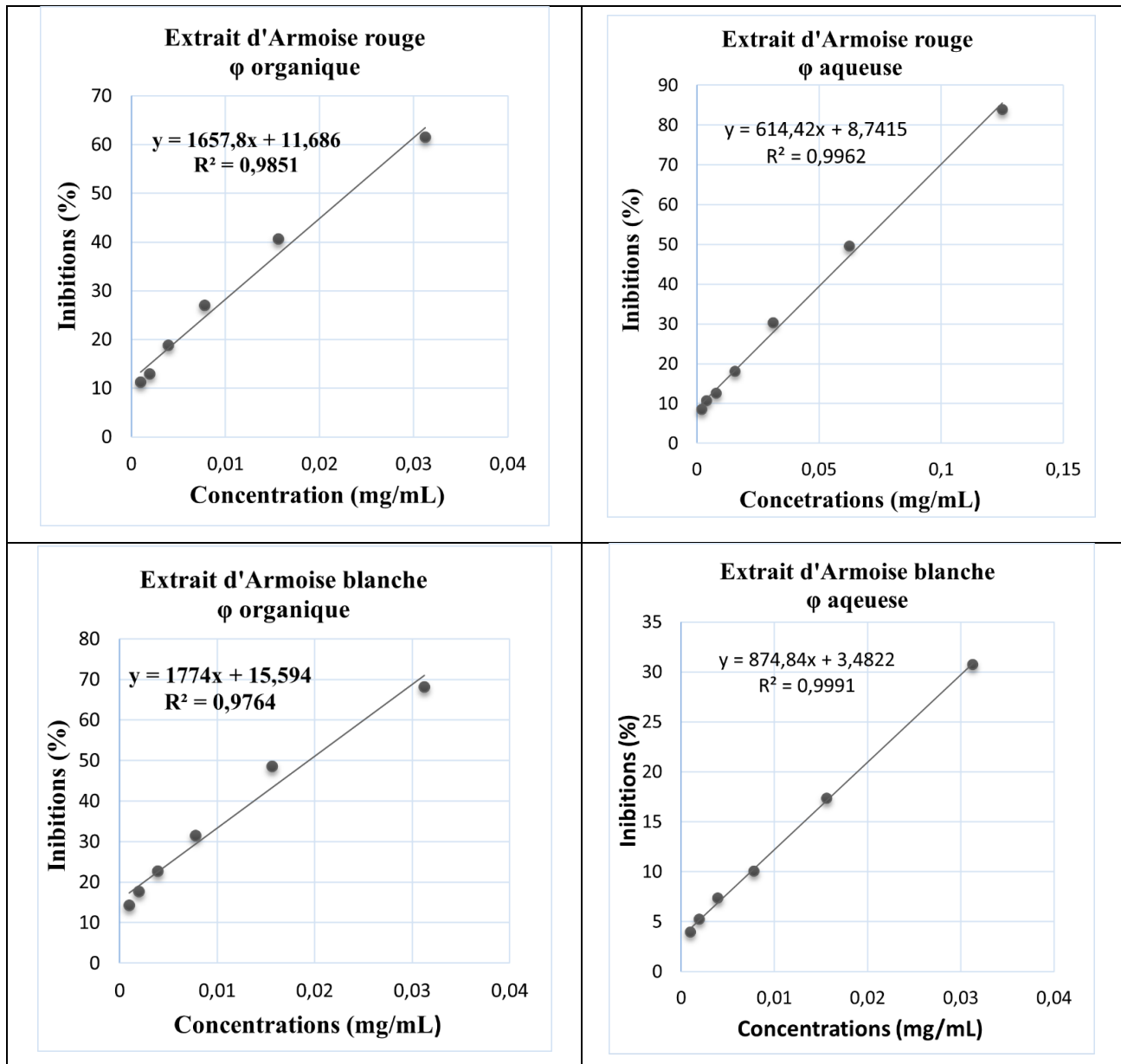
<i>Les extraits</i>	<i>IC50 (µg/mL)</i>
<b>Extrait d'Armoise rouge φ Organique</b>	<b>17,124±0,333</b>
<b>Extrait d'Armoise rouge φ Aqueuse</b>	<b>31,999±0,889</b>
<b>Extrait d'Armoise blanche φ Organique</b>	<b>17,249±0,199</b>
<b>Extrait d'Armoise blanche φ Aqueuse</b>	<b>26,532±0,142</b>
<b>Acide Gallique</b>	<b>32,994±0,554</b>

Par l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus, on note que les extraits phénoliques testés présentent des activités antiradicalaires intéressantes. Les valeurs d'IC50 des extraits varient entre 17,124 et 31,999 µg/mL. Les fractions organiques de l'armoise rouge et de l'armoise blanche ont l'activité antioxydante la plus élevée ; elles ont des activités comparables et cela est corrélé à leur teneur phénolique presque similaire. Tandis que les fractions aqueuses des mêmes extraits sont moins actives, la phase aqueuse de l'armoise rouge affiche une activité plus ou moins importante que celle affichée par l'armoise blanche. D'après ces résultats, on peut affirmer que la phase aqueuse de l'armoise rouge et de l'armoise blanche contient des composés antioxydants. Cependant, leur efficacité est inférieure à celle des composés présents dans les phases organiques. Nous avons également comparé nos résultats à ceux obtenus avec l'acide gallique, utilisé comme antioxydant de référence. Les extraits phénoliques testés se sont avérés plus actifs que l'acide gallique, qui a enregistré une valeur d'IC50 de 32,994mg/mL.

### III.2.1.2 Test d'ABTS

Dans cette étude, nous avons utilisé, la même technique que précédemment pour déterminer l'activité antioxydante. (Technique d'IC50).

Afin d'évaluer l'activité antioxydante des extraits via le test d'ABTS, nous avons élaboré des graphiques illustrant la variation du pouvoir inhibitrice ; exprimée en pourcentage % ; en fonction des différentes concentrations pour chaque l'extraits phénolique. La figure-12 suivante montre les courbes obtenues.



**Figure-12 : Courbes représentant la variation du pourcentage d'inhibition (%) en fonction de la concentration des extraits phénoliques. (Test ABTS)**

À partir de ces tracés nous avons déterminé la capacité antioxydante de nos divers extraits en utilisant la **valeur IC50** qui indique la concentration d'inhibiteur nécessaire pour neutraliser 50 % des radicaux libres présents. Plus l'IC50 est faible, plus l'efficacité antioxydante de l'extrait est élevée. Les valeurs d'IC50 obtenues des extraits phénoliques et d'acide gallique sont enregistrées dans le tableau-7 :

Tableau-7 : Valeur des IC50 des extraits mesurés par le test d'ABTS.

Les extraits	IC50 ( $\mu\text{g/mL}$ )
Extrait d'Armoise rouge $\varphi$ organique	23,09 $\pm$ 0,11
Extrait d'Armoise rouge $\varphi$ aqueuse	67,14 $\pm$ 0,5
Extrait d'Armoise blanche $\varphi$ organique	22,73 $\pm$ 0,017
Extrait d'Armoise blanche $\varphi$ aqueuse	57,501 $\pm$ 5,841
Acide Gallique	39,061 $\pm$ 0,256

D'après les résultats obtenus, nous observent que les valeurs d'IC50 des extraits varient entre 22,73 et 67,14  $\mu\text{g/mL}$  et toujours les fractions organiques des extraits ont l'activité la plus élevée elles ont des activités comparables. Quant à la phase aqueuse, elle présente une activité antioxydante inférieure à celle de la phase organique pour les deux extraits, et la valeur la plus basse est celle de l'extrait d'armoise rouge avec une valeur de 67,14  $\mu\text{g/mL}$ . Selon ces résultats, nous pouvons dire que la phase aqueuse des extraits d'armoise blanche et d'armoise rouge contient également une activité antioxydante, mais avec des valeurs inférieures à celles de la phase organique. Et après avoir comparé les résultats obtenus avec l'acide gallique utilisé comme antioxydant de référence, nous pouvons dire que les extraits phénoliques testés sont plus actifs que l'acide gallique qui a enregistré une valeur IC50 de 39,061  $\mu\text{g/mL}$ .

Ces graphes représentent l'absorbances en fonction des concentrations d'acide gallique à partir le teste de DPPH et de test d'ABTS.

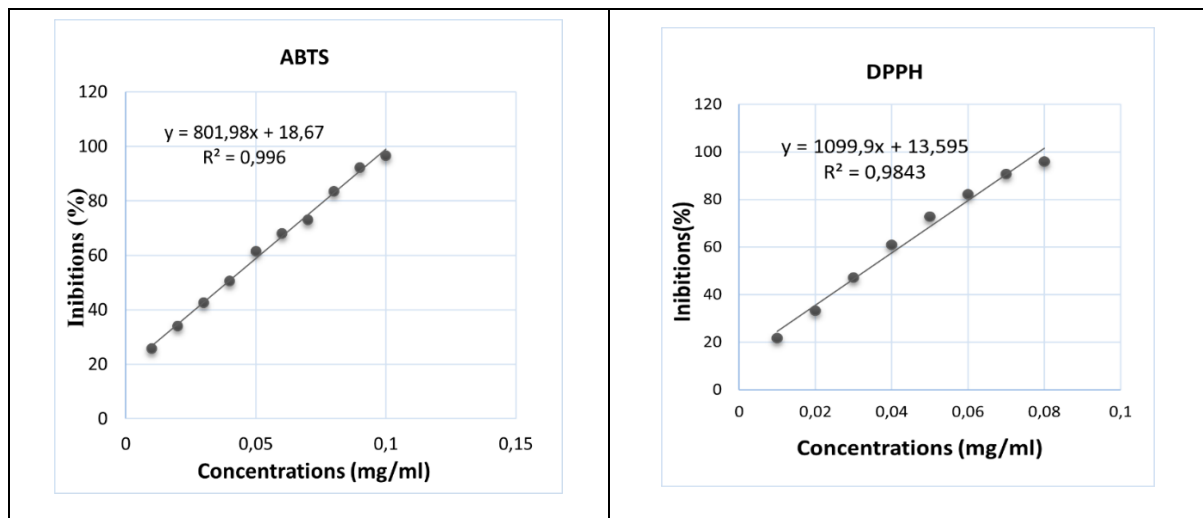


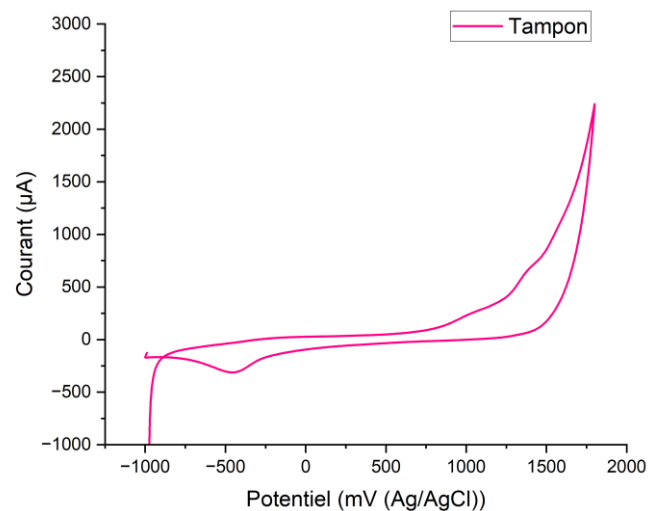
Figure-13 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique à partir le DPPH et d'ABTS

### III.2.2 Méthodes électrochimiques

#### A.1 Voltammétrie cyclique du solution tampon

Dans le but d'évaluer l'activité électrochimique des extraits, une première analyse a été effectuée sur la solution tampon seule afin de servir de référence de base.

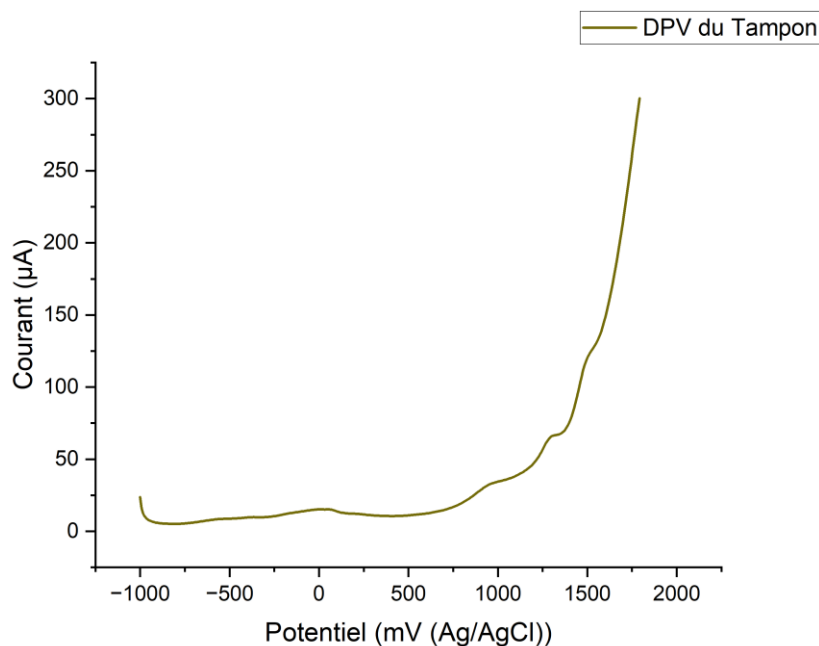
La figure-14 représentent les voltamogramme obtenue par la technique de voltamétrie cyclique (CV) dans un milieu contenant uniquement la solution tampon, sans extrait végétal. On observe que le courant reste faible et relativement stable sur l'ensemble de la plage de potentiel, ce qui indique l'absence de réactions d'oxydoréduction significatives dans ce milieu. Cette courbe sert ensuite de courbe de référence (Blanc) pour comparer le comportement électrochimique des extraits végétaux et identifier leur contribution aux réactions électrochimiques.



**Figure-14 : Variation de courant en fonction du potentiel de la solution tampon à partir le CV.**

#### A.2 Voltammétrie à impulsions différentielles (DPV) du solution tampon

La figure-15 représente la DPV de la solution tampon (solution phosphate (pH= 7.5)). La mesures de DPV révèle l'absence des pics

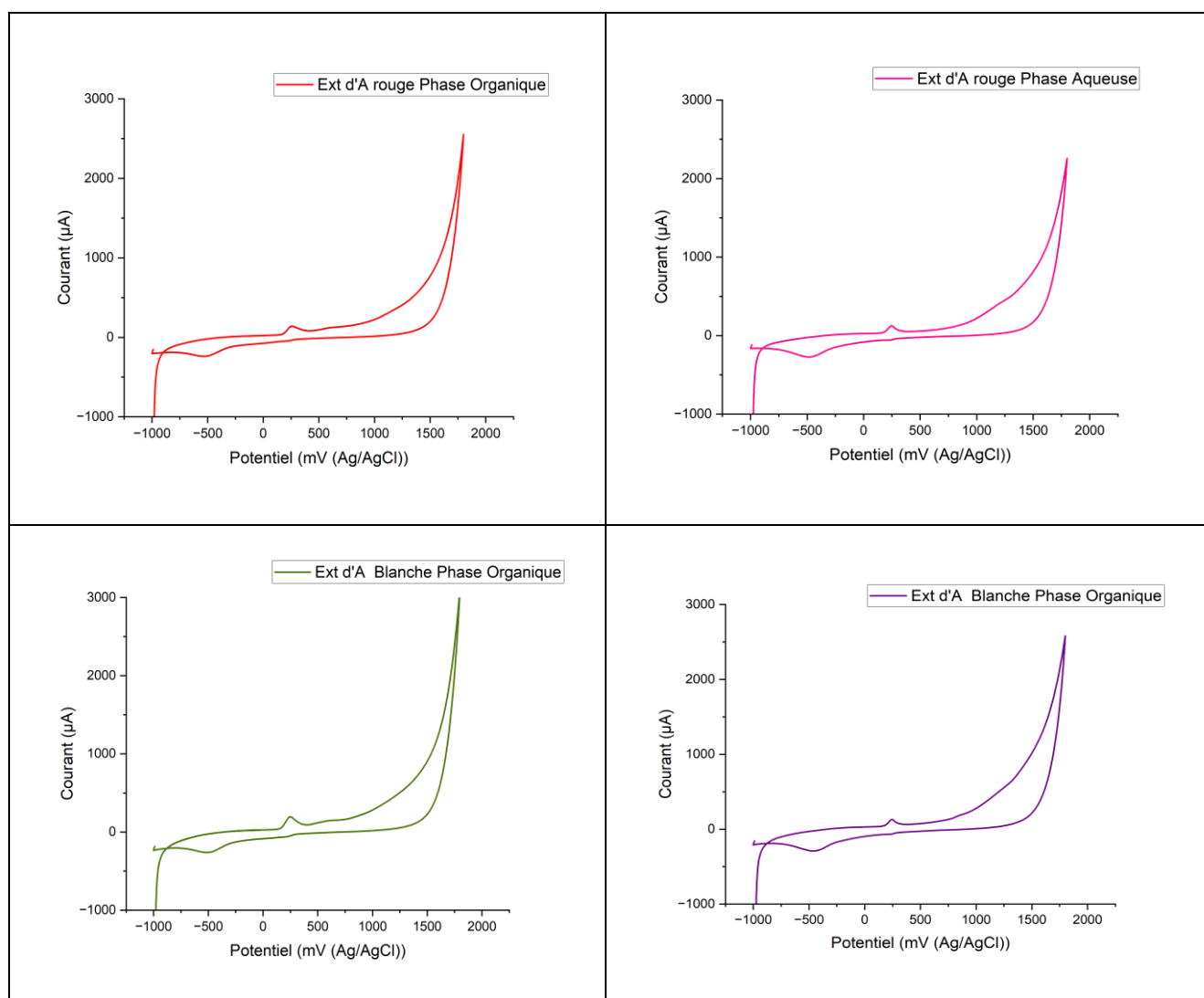


**Figure-15 : Variation de courant en fonction du potentiel de la solution tampon à partir le DPV.**

### **B.1 Voltammétrie cyclique des extraits**

La voltammétrie cyclique (CV) a été utilisée pour explorer le comportement redox global des extraits naturels. Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes d'oxydation et de réduction successifs, donnant une première indication sur l'activité électrochimique globale des composés présents.

Les courbes voltamétriques présentées ci-après illustrent le comportement électrochimique des phases aqueuses et organiques issues de deux extraits végétaux.



**Figure-16 : Voltammétrie cyclique des extraits**

### B.2 Voltammétrie à impulsions différentielles des extraits

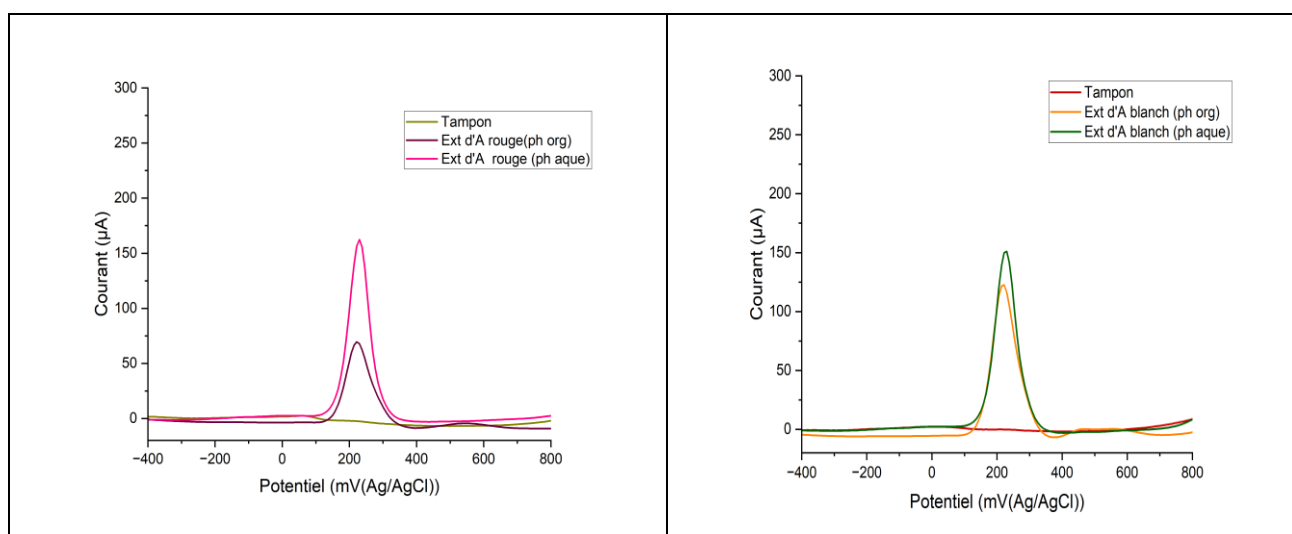
La méthode de voltammétrie différentielle à impulsions (DPV) a été utilisée comme approche électrochimique complémentaire afin de comparer les résultats obtenus avec ceux des méthodes chimiques. Elle permet une meilleure sensibilité pour détecter et quantifier l'activité électrochimique des extraits étudiés.

Le tableau suivant représente les Paramètres électrochimiques extraits des courbes DPV ( $E_a$ ,  $I_a$  et l'indice de l'activité anti oxydante) des deux extraits d'A rouge et extrait d'A blanche dans les deux phases organiques et aqueuse.

**Tableau-8 : Données électrochimiques des extraits (phases aqueuses et organiques)**

	Extrait d'Armoise rouge		Extrait d'Armoise blanche	
	Phase aqueuse	Phase organique	Phase aqueuse	Phase organique
$E_a(V)$	0,22	0,22	0,22	0,22
$I_a (\mu A)$	169,43	78,81	154,10	132,67
IAE	737	355	670	598

La figure-17 suivante représente Les courbes DPV des deux extraits végétaux étudiés :



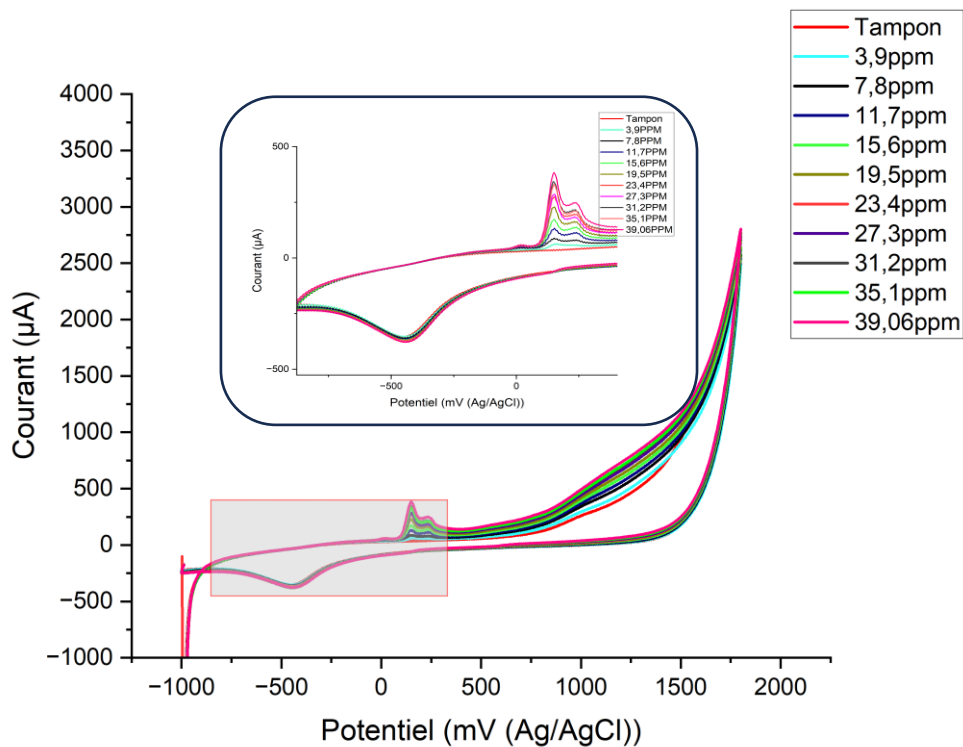
**Figure-17 : Voltammétrie à impulsions différentielles d'extrait d'Armoise rouge et d'Armoise blanche**

D'après les résultats obtenus, on observe des pics d'oxydation bien définis dans le même intervalle de potentiel (100\_400 mV (Ag/AgCl)) pour l'ensemble des extraits analysés, ce qui suggère la présence de composés polyphénoliques responsables de l'activité électrochimique. Les phases aqueuses présentent les valeurs les plus élevées (169,43  $\mu A$  pour la phase aqueuse de l'extrait d'Artemisia rouge et 154,1  $\mu A$  pour celle de l'Artemisia blanche), indiquant ainsi une capacité antioxydante supérieure à celle des phases organiques. À l'inverse, les phases organiques montrent des valeurs plus faibles, notamment celle de la phase organique de l'extrait rouge. Cela se reflète clairement dans l'indice de l'activité antioxydante, où une valeur élevée traduit une meilleure efficacité d'extrait.

### C.1 Voltammétrie cyclique d'acide gallique

Comme l'acide gallique a été utilisé comme standard de référence, il est impératif d'estimer son activité électrochimique indépendamment des extraits mais nous ne pouvions pas faire

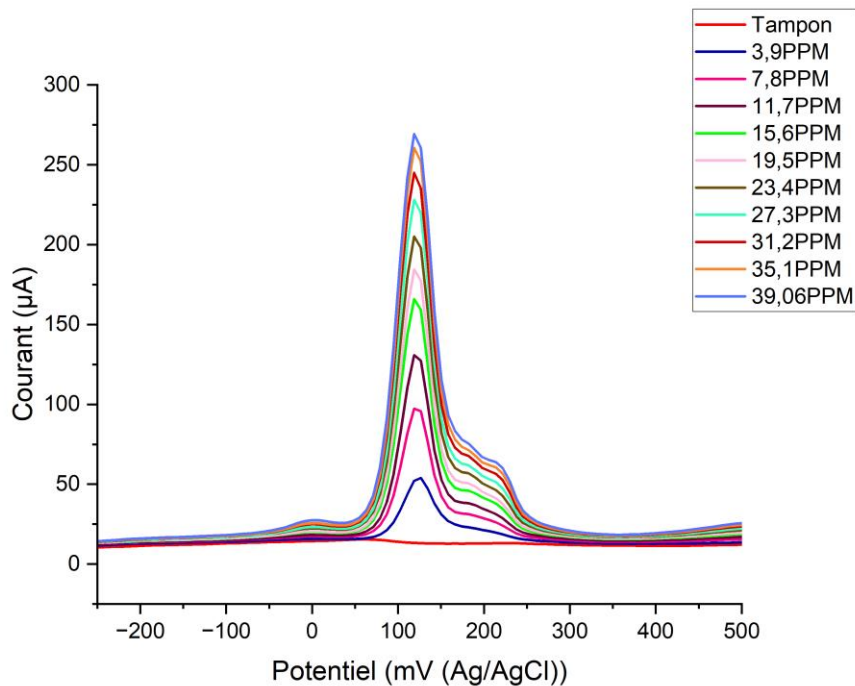
malheureusement. Donc nous avons tracés les voltamogramme CV de cet acide à différentes concentrations (10 concentrations différents). Figure-18 représente les CVs de l'acide gallique aux différentes concentrations. Les Voltamogramme montrent un pic de réduction vers -400 mV et plusieurs pics d'oxydation superposés autour de 0 mV jusqu'à 500mV, tandis qu'intensité des pics d'oxydation augmente avec la concentration. En Cependant, la forme des courbes CV démontre un processus irréversible.



**Figure-18 : Voltammétrie cyclique à différentes concentrations de l'acide gallique.**

### C.2 Voltammétrie à impulsions différentielles d'acide gallique

Nous avons tracé les voltamogrammes DPV de cet acide à différentes concentrations (10 concentrations différents). Figure-19 représente les DPVs de l'acide gallique aux différentes concentrations. Les Voltamogrammes montrent que l'intensité du pic augmente avec l'augmentation de la concentration.



**Figure-19 : Voltammétrie à impulsions différentielles des différentes concentrations de l'acide gallique.**

### III.3. Discussion : divergence entre les méthodes chimiques et électrochimiques d'évaluation de l'activité antioxydante

Dans le cadre de cette étude, l'activité antioxydante de deux extraits végétaux a été évaluée en distinguant leurs phases aqueuses et organiques, à l'aide de deux approches complémentaires :

- Des méthodes chimiques basées sur la réduction des radicaux libres (ABTS<sup>•+</sup> et DPPH<sup>•</sup>).
- Et des méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique – CV, et voltammétrie différentielle d'impulsions – DPV).

Les résultats obtenus à partir des tests ABTS et DPPH indiquent que les phases organiques présentent une activité antioxydante plus élevée que les phases aqueuses. Ce résultat est attendu, dans la mesure où de nombreux composés antioxydants lipophiles (comme certains polyphénols ou flavonoïdes) sont préférentiellement extraits dans des solvants organiques, en raison de leur faible polarité et de leur meilleure solubilité dans ces milieux.

En revanche, les analyses réalisées par voltamétrie cyclique et voltammétrie différentielle d'impulsions révèlent une tendance opposée : les phases aqueuses produisent des courants d'oxydation plus élevés que les phases organiques, traduisant une activité électrochimique plus marquée dans ces milieux.

Cette divergence apparente s'explique par les différences fondamentales entre les deux approches :

- Les tests ABTS et DPPH évaluent la capacité globale de piégeage des radicaux libres, en intégrant plusieurs mécanismes réactionnels (transfert d'électron, transfert d'hydrogène, effets stériques...), et sont fortement influencés par la solubilité et la réactivité chimique des antioxydants dans le milieu de réaction.
- À l'inverse, les techniques électrochimiques ne détectent que les composés électroactifs, c'est-à-dire capables de subir une oxydation ou une réduction à l'interface électrode-solution, dans la fenêtre de potentiel explorée. Certaines molécules, bien que très actives dans les tests chimiques, peuvent se révéler électrochimiquement inertes ou faiblement réactives, ce qui limite leur détection par CV ou DPV.

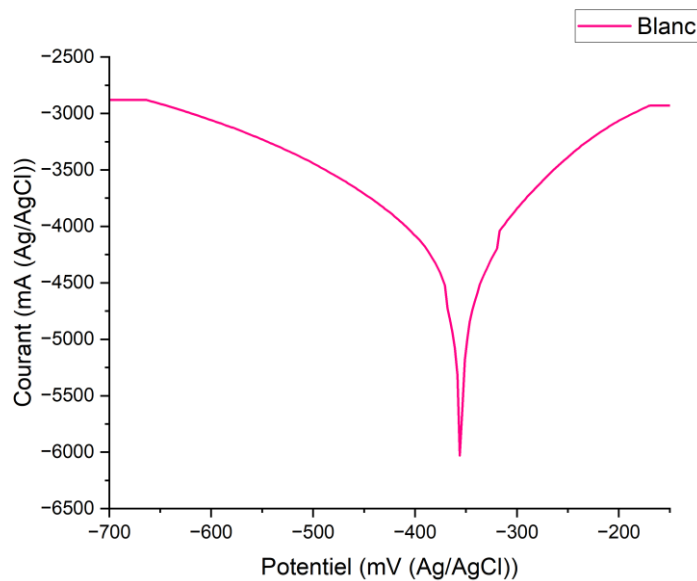
Par ailleurs, la meilleure réponse électrochimique des phases aqueuses pourrait également s'expliquer par une plus grande accessibilité des antioxydants hydrophiles à la surface de l'électrode, une moindre viscosité du milieu, ou l'absence d'interférences limitant le transfert d'électrons. À l'inverse, certaines molécules organiques peuvent présenter un comportement de passivation électrochimique ou être oxydées à des potentiels plus élevés, non explorés dans cette étude.

En définitive, cette comparaison souligne la complémentarité des approches chimiques et électrochimiques. Les méthodes spectrophotométriques permettent d'évaluer une activité antioxydante globale, tandis que les techniques électrochimiques fournissent des informations spécifiques sur les espèces électroactives. Ainsi, la combinaison des deux approches est essentielle pour une caractérisation complète et fiable du potentiel antioxydant des extraits naturels.

## PARTIE II : PROPRIETE INIBITRICE DE CORROSION

### III.1. Comportement de l'acier X70 dans milieux HCl

Avant d'étudier le comportement du métal plongé dans un milieu inhibé, il est nécessaire de bien connaître le comportement électrochimique de l'interface métal/milieu agressif. Des essais électrochimiques ont été donc réalisés en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0,5M à 25°C. la Figure-20 obtenue est représenté courbe de Tafel de l'acier X70 dans un milieu HCl.



**Figure-20 : Courbe de Tafel  $\log i=f(E)$  de l'acier X-70 dans le HCl**

Le domaine anodique qui implique une plage de potentiel de [-400 à -200] mV/(Ag/AgCl) montre une augmentation constante du courant en relation avec le potentiel, indiquant une oxydation réversible du fer, l'élément principal de l'acier X-70. D'après la réaction suivante



Le domaine cathodique s'étend sur une plage de [-700 à -450] mV/(Ag/AgCl), Il montre une augmentation notable du courant avec la diminution du potentiel, ce qui indique une accélération de la réaction de réduction, généralement associée à l'évolution de l'hydrogène selon l'équation suivante :



Cela reflète une activité électrochimique élevée en l'absence de tout inhibiteur de corrosion.

. Le tableau-9 regroupe les paramètres cinétiques calculés à partir des droites de Tafel à 25 °C.

**Tableau-9 : Paramètres électrochimiques à l'acier X-70 dans le milieu HCl**

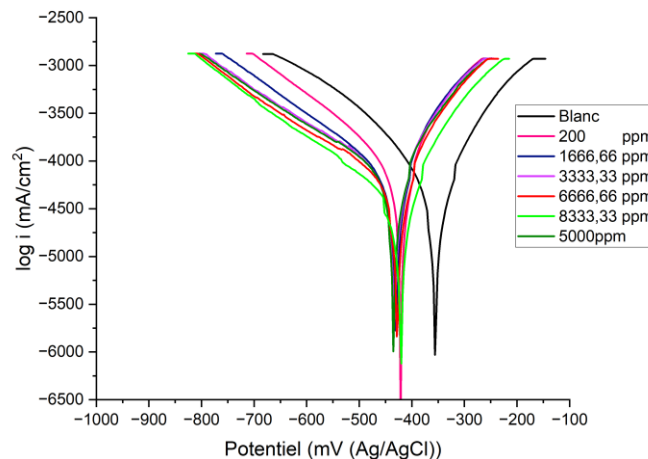
$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$\beta_a(mV/dec)$	$\beta_c(mV/dec)$
-355	56,8	178	283

## III.2. Etude des propriétés inhibitrices des substances naturelles

### III.2.1 : Armoise rouge (Artemisia Campestris.L)

#### a) Effet de la concentration

Dans cette partie, nous avons choisi la phase organique pour l'étude, La figure-21 ci-dessous représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier (X70) dans 0,5 M de HCl en présence et en l'absence de différents concentrations d'Armoise rouge (Artemisia Campestris.L) à 25 °C.



**Figure-21 : Courbe de Tafel de l'acier X-70 dans le HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur**

Le tableau regroupe l'ensemble des valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues ; à savoir la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ), la pente de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion E (%) qui est définie par :

$$E\% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} * 100$$

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

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

**Tableau-10 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.**

C (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	E%
0	-355	56,8	178	283	-
200	-399	49,85	705,06	114,73	12,24
1666,66	-430	35,12	55,54	84,09	38,17
3333,33	-433	26,21	62,78	95,66	53,86
5000	-434	24,17	72,46	101,29	57,45
6666,66	-427	14,05	63,88	101,11	75,26
8333,33	-420	8,39	55,95	80,56	85,23

L'analyse du tableau et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater ce qui suit :

- ✓ Les courbes de polarisation Tafel démontrent que, en l'absence d'inhibiteur, l'acier affiche une densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) importante (56,8  $\mu A$ ), suggérant un niveau élevé de corrosion. Le passage de l'extrait à différentes concentrations (de 200 à 8333,33 ppm) entraîne une diminution graduelle de  $I_{corr}$  qui finit par se stabiliser à 8,39  $\mu A$ . Cela indique une réduction significative du niveau de corrosion.
- ✓ Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) varie légèrement entre -555 mV (blanc) et -420 mV (à 8333,33 ppm), soit une variation inférieure à  $\pm 85$  mV. Ce faible déplacement du potentiel indique que l'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte, influençant à la fois les réactions anodiques (dissolution du métal) et cathodiques (réduction des protons), sans modifier fondamentalement le mécanisme de corrosion.
- ✓ Les pentes de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ) diminuent également, passant respectivement de 178 et 283 mV/dec (échantillon sans inhibiteur) à 55,95 et 80,56 mV/dec (à 8333,33 ppm), ce qui confirme l'effet retardateur sur les deux réactions électrochimiques.
- ✓ L'efficacité d'inhibition (E%) augmente avec la concentration de l'extrait, atteignant 85,23% à 8333,33 ppm, soulignant une relation directement proportionnelle entre la concentration de l'inhibiteur et sa performance.

Donc nous concluons que l'extrait d'*Artemisia campestris* L. possède une efficacité notable en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide (HCl 0,5 M).

#### **b) Isotherme d'adsorption**

L'explication de l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques existe dans leur adsorption sur la surface du métal. Les diagrammes d'adsorption peuvent donc fournir des informations importantes pour identifier le mécanisme. Un mécanisme électrochimique qui entraîne l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Pour déterminer l'isotherme, il est nécessaire d'obtenir le taux de couverture de la surface métallique en lien avec la concentration de l'inhibiteur. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, nous avons testé cinq isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, El-Awady).

La figure-22 représente les isothermes d'adsorption tracés pour la température de 25 °C à partir des valeurs de  $\theta$ .

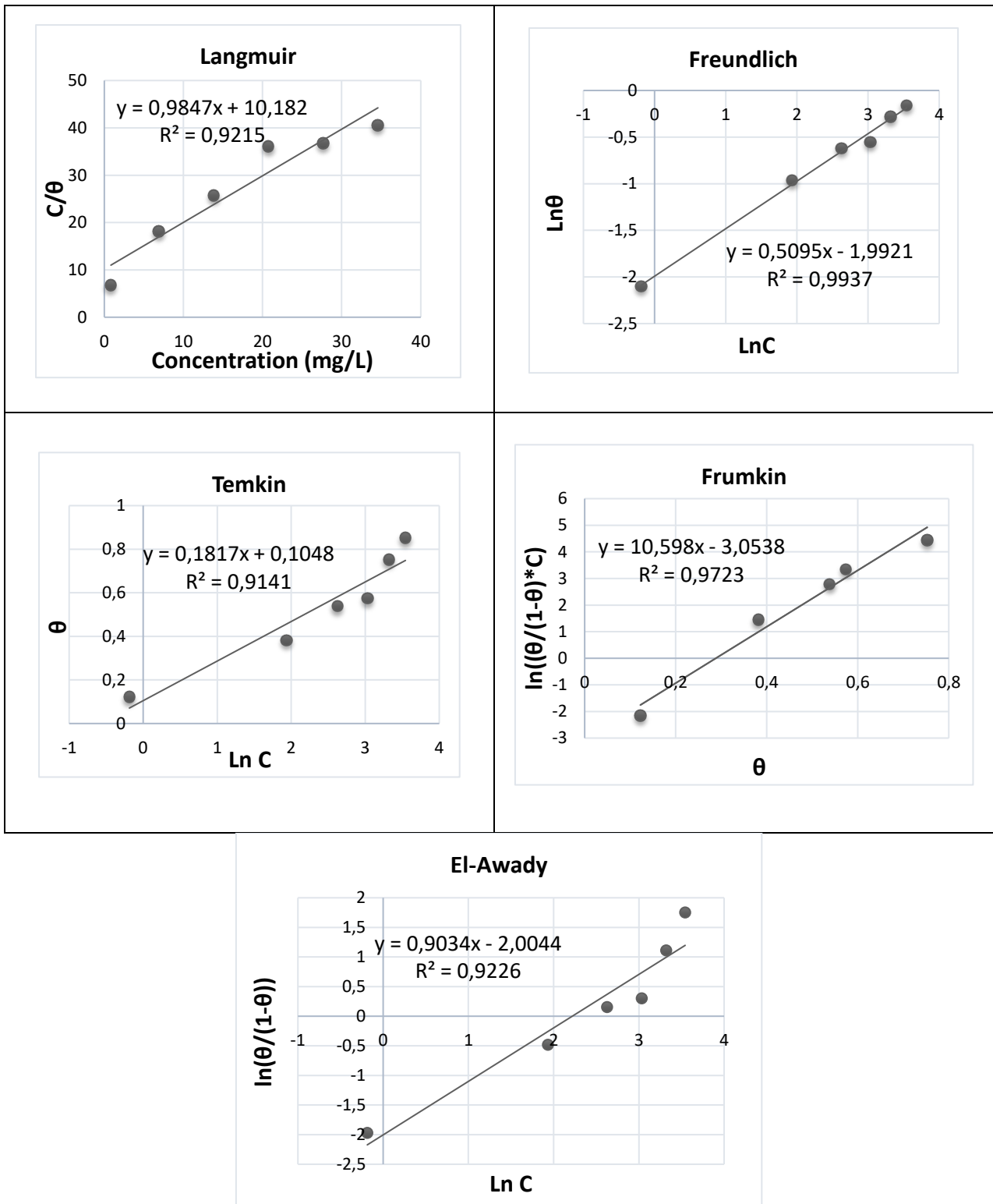


Figure-22 : Isothermes d’adsorption d’extract d’Armoise rouge

D’après les courbes des isothermes d’adsorptions nous avons été en mesure d’effectuer les calculs suivants : ( $K_{ads}$  et  $\Delta G_{ads}$ ) présentés dans le tableau suivant :

**Tableau-11 : Paramètre calculer des différents modèles des isothermes (Extrait d'A rouge)**

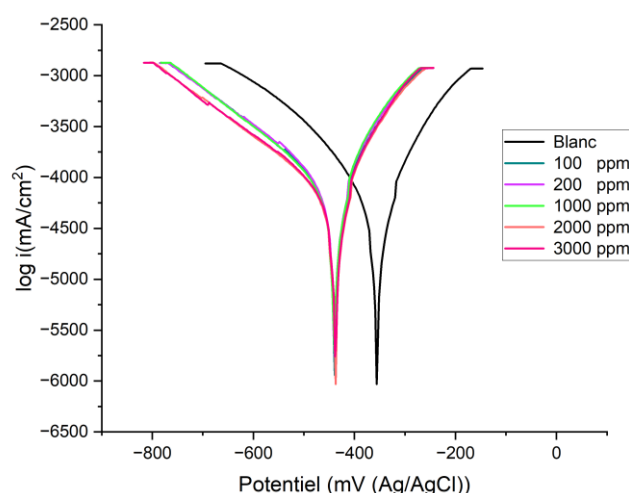
	$R^2$	$b$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$ (KJ)
<b>Langmuir</b>	<b>0,9215</b>	<b>10,182</b>	<b>0,09821253</b>	<b>-11,36</b>
<b>Frendluich</b>	<b>0,9937</b>	<b>-1,9921</b>	<b>0,13640867</b>	<b>-12,18</b>
<b>Temkin</b>	<b>0,9141</b>	<b>0,1048</b>	<b>0,1048</b>	<b>-11,53</b>
<b>Frumkin</b>	<b>0,9723</b>	<b>-3,0538</b>	<b>0,26553475</b>	<b>-13,83</b>
<b>El-Awady</b>	<b>0,9226</b>	<b>-2,0044</b>	<b>0,13474112</b>	<b>-12,15</b>

Sur la base des courbes d'adsorption obtenues ainsi que des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, il a été constaté que le comportement de l'extrait naturel étudié suit le modèle d'isotherme de Freundlich avec un coefficient de corrélation  $R^2$  élevé (0,9937). Les autres modèles ont également présenté un bon ajustement, mais avec des niveaux de concordance variés. Ce modèle empirique est largement employé pour décrire les processus d'adsorption se produisant sur des surfaces hétérogènes, comportant des sites actifs d'énergies variées. Il repose sur l'hypothèse d'une adsorption multicouche sur des surfaces à énergie non uniforme, ce qui le rend particulièrement pertinent pour modéliser l'adsorption sur des matériaux naturels ou complexes, tels que les extraits végétaux. Tous les modèles ont révélé que le processus d'adsorption est spontané, comme en témoignent les valeurs négatives de  $\Delta G$  dans tous les cas, et toutes les valeurs de  $\Delta G$  sont inférieures à 20 KJ donc l'adsorption est physique.

### III.2.2 Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso)

#### a) Effet de la concentration

Dans cette partie, nous avons choisi la phase organique pour l'étude, le graphe ci-dessous représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier (X70) dans une solution de HCl à 0,5 M, avec et sans la présence de différentes concentrations d'Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso) à une température de 25 °C.



**Figure-23 : Courbe de Tafel de l'acier X-70 dans le HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur**

Dans l'étude de cet extrait, nous avons effectué les mêmes calculs que ceux appliqués à l'extrait précédent. Le tableau suivant présente les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues :

**Tableau-12 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.**

<b>C (PPM)</b>	<b><math>E_{corr}(mV)</math></b>	<b><math>I_{corr}(\mu A/cm^2)</math></b>	<b><math>\beta_a(mV/dec)</math></b>	<b><math>\beta_c(mV/dec)</math></b>	<b>E %</b>
<b>0</b>	<b>-355</b>	<b>56,8</b>	<b>178</b>	<b>283</b>	<b>-</b>
<b>100</b>	<b>-432</b>	<b>45,37</b>	<b>133,2</b>	<b>301,2</b>	<b>20,12</b>
<b>200</b>	<b>-441</b>	<b>28,33</b>	<b>88,3</b>	<b>129,23</b>	<b>50,12</b>
<b>1000</b>	<b>-439</b>	<b>20,81</b>	<b>71,21</b>	<b>116,21</b>	<b>63,36</b>
<b>2000</b>	<b>-437</b>	<b>15,86</b>	<b>66,64</b>	<b>101,83</b>	<b>70,08</b>
<b>3000</b>	<b>-441</b>	<b>9,38</b>	<b>45,96</b>	<b>54,13</b>	<b>83,49</b>

À travers l'étude des données du tableau et des résultats des courbes Tafel extraites pour la corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide (HCl) en présence d'un inhibiteur à différentes concentrations, nous remarquons que l'ajout de l'inhibiteur affecte clairement le comportement de la corrosion. Il montre une augmentation progressive de la tension de corrosion avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique une amélioration de la résistance du métal à la corrosion. En revanche, le courant de corrosion diminue

considérablement de 56,8  $\mu\text{A}$  sans inhibiteur à 9,38  $\mu\text{A}$  à une concentration de 3000 ppm, ce qui reflète l'efficacité de l'inhibiteur à réduire le taux de corrosion. Les valeurs des courbes de Tafel anodiques et cathodiques diminuent également avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que l'inhibiteur affecte à la fois les réactions anodiques et cathodiques, et est donc classé comme un inhibiteur mixte. L'efficacité de l'inhibition (E%) confirme cette tendance, passant de 20,12 % à 100 ppm à 83,49 % à 3000 ppm. Cette amélioration est conforme aux changements observés dans les courbes de polarisation, où le courant électrique diminue clairement et les courbes se déplacent vers des tensions plus élevées à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Par conséquent, nous concluons que l'inhibiteur étudié est efficace pour réduire la corrosion de l'acier X70, et que la concentration optimale pour obtenir la meilleure protection est de 3000 ppm.

Il est clair que l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la concentration, ce qui permet de réduire significativement le taux de corrosion. L'inhibiteur *Armoise blanche* (**Artemisia herba-alba Asso**) présente un comportement mixte en agissant à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques.

#### **b) Isotherme d'adsorption**

Dans ce cas, nous avons également réalisé la même étude isotherme pour l'extrait précédent, en étudiant cinq isothermes différentes. La figure-24 suivante montre les courbes isothermes d'adsorption pour cet extrait :

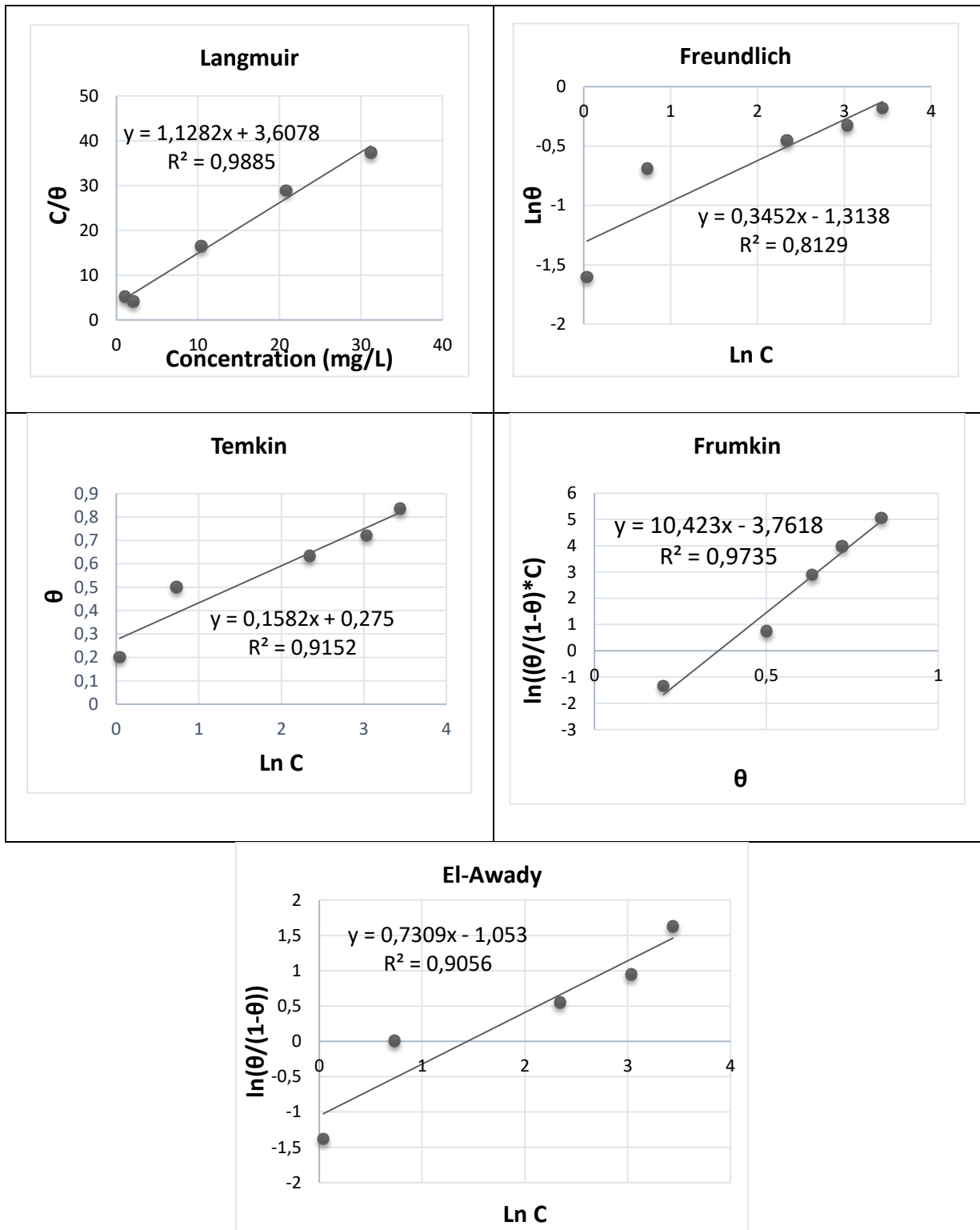


Figure-24 : Isothermes d’adsorption d’extrait d’Armoise blanche

D’après les courbes des isothermes d’adsorptions nous avons été en mesure d’effectuer les calculs suivants : ( $K_{ads}$  et  $\Delta G_{ads}$ ) présentés dans le tableau suivant :

**Tableau-13 Paramètres calculés des différents modèles d'isothermes (Extrait d'A blanche)**

	$R^2$	$b$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}$ (Kj)
<b>Langmuir</b>	<b>0,9885</b>	<b>3,6078</b>	<b>0,27717723</b>	<b>-13,94</b>
<b>Frendluich</b>	<b>0,8129</b>	<b>-1,3138</b>	<b>0,26879669</b>	<b>-13,86</b>
<b>Temkin</b>	<b>0,9152</b>	<b>0,275</b>	<b>0,275</b>	<b>-13,92</b>
<b>Frumkin</b>	<b>0,9735</b>	<b>-3,7618</b>	<b>0,19525778</b>	<b>-13,07</b>
<b>El-Awady</b>	<b>0,9056</b>	<b>-1,053</b>	<b>0,34888951</b>	<b>-14,51</b>

En se basant sur les résultats du graphique et du tableau, nous avons pu conclure ce qui suit :

Le modèle de Langmuir a montré la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux, avec un coefficient de détermination  $R^2$  élevé (0,9885), ce qui indique que l'adsorption se fait sur une surface homogène et en monocouche. Les autres modèles ont également montré une bonne adéquation à des degrés divers. Tous les modèles ont révélé que le processus d'adsorption est spontané, comme en témoignent les valeurs négatives de  $\Delta G$  dans tous les cas, la valeur la plus négative ayant été enregistrée par le modèle El-Awady (-14,51 kJ/mol). De plus, les constantes d'équilibre  $K$  étaient relativement proches, avec la meilleure valeur obtenue pour le modèle El-Awady (0,349), et toutes les valeurs de  $\Delta G$  sont inférieures à 20 KJ danc ont peut dire que l'adsorption est physique. Sur cette base, on peut conclure que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire le comportement d'adsorption dans ce système. Ces résultats reflètent une adsorption efficace et spontanée, avec une variation dans la nature de la surface et les caractéristiques des sites d'adsorption selon le modèle utilisé.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

Ce travail s'est articulé autour de l'étude comparative de l'activité antioxydante et de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de deux extraits végétaux naturels issus de l'Armoise (*Artemisia campestris* L. et *Artemisia herba-alba* Asso). À travers une approche méthodologique intégrant des techniques chimiques, électrochimiques et électroanalytiques, cette étude a permis d'évaluer la richesse en composés bioactifs des extraits, leur comportement redox, ainsi que leur capacité à protéger l'acier X70 en milieu acide.

Les résultats obtenus ont tout d'abord mis en évidence des différences significatives entre les phases aqueuses et organiques de chaque extrait. Les analyses spectrophotométriques (tests DPPH et ABTS) ont révélé que les phases organiques étaient les plus riches en composés phénoliques et flavonoïdes, et présentaient une capacité antioxydante plus élevée que les phases aqueuses, comme en témoignent les faibles valeurs d' $IC_{50}$ .

Cependant, les études électrochimiques (CV et DPV) ont montré un comportement inverse : les phases aqueuses se sont révélées plus électroactives, générant des courants d'oxydation plus importants. Cette divergence entre approches chimiques et électrochimiques souligne la nécessité de les considérer comme complémentaires : les premières évaluant l'ensemble des mécanismes antioxydants, tandis que les secondes ciblent spécifiquement les espèces électroactives accessibles à l'électrode.

Par ailleurs, les essais d'inhibition de la corrosion menés sur l'acier X70 en milieu HCl ont confirmé l'efficacité croissante des extraits avec l'augmentation de la concentration. Les extraits d'*Artemisia campestris* et d'*Artemisia herba-alba* ont permis de réduire significativement la densité de courant de corrosion, atteignant des efficacités inhibitrices supérieures à 80 % pour les plus fortes concentrations testées. Les analyses de courbes de Tafel ont permis de classer ces extraits comme inhibiteurs mixtes, agissant à la fois sur les processus anodiques et cathodiques.

L'étude des isothermes d'adsorption a permis d'identifier les modèles les mieux adaptés pour décrire les mécanismes d'adsorption des extraits à la surface métallique. L'extrait d'*Artemisia campestris* suit principalement le modèle de Freundlich, traduisant une adsorption sur surface hétérogène, tandis que celui d'*Artemisia herba-alba* obéit au modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche sur une surface homogène. Dans tous les cas, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) confirment un processus d'adsorption spontané.

En conclusion, les extraits végétaux étudiés présentent un fort potentiel d'application en tant qu'agents antioxydants naturels et inhibiteurs de corrosion éocompatibles. Leur double efficacité ouvre des perspectives prometteuses dans le domaine de la protection des matériaux, du développement durable et de la chimie verte. Ces résultats encouragent la valorisation des ressources végétales locales dans des applications industrielles à impact réduit sur l'environnement.

- Alara, Oluwaseun Ruth, Nour Hamid Abdurahman, and Chinonso Ishamel Ukaegbu. 2021. "Extraction of Phenolic Compounds: A Review." *Current Research in Food Science* 4.
- Apak, Resat, Kubilay Güçlü, M. Özyürek, and Ebru Çapanoğlu. 2016. "Antioxidant Activity/Capacity Measurement." *Molecules* 21 (9): 1169.
- Apetrei, Carmen, and Ioana M. Apetrei. 2013. "Voltammetric Sensors for Antioxidant Activity Evaluation: A Review." *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 16 (2): 122–130.
- Bnouham, Mohamed, H. Mekhfi, A. Legssyer, and A. Ziyat. 2006. "Medicinal Plants Used in the Treatment of Diabetes in Morocco." *International Journal of Diabetes & Metabolism* 14: 1–25.
- Bnouham, Mohamed, et al. 2006. "Medicinal Plants with Potential Antidiabetic Activity – A Review of Ten Years of Herbal Medicine Research (1990–2000)." *International Journal of Diabetes & Metabolism*.
- Chevion, Shlomit, Matthew A. Roberts, and Mordechai Chevion. 2000. "The Use of Cyclic Voltammetry for the Evaluation of Antioxidant Capacity." *Free Radical Biology and Medicine* 28 (6): 860–870. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(00\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(00)00178-7).
- Dieng, M., A. D. Fall, K. Diatta, W. Diatta, and E. Bassene. 2015. "Dosage Des Polyphénols et Activité Anti-Oxydante de Feuilles et d'inflorescences Mâles de *Borassus Aethiopum*, Mart. (Arecaceae)." *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 9 (2): 1067. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v9i2.41>.
- Djamilatou, Zakari Seybou, Alfa Keita Djibo, Bakasso Sahabi, and Sabo Haoua Seini. 2021. "Screening Phytochimique, Dosage Des Polyphénols et Détermination de l'activité Antioxydante de Deux Plantes Antihypertensives Du Niger." *European Scientific Journal ESJ* 17 (17): 335–349. <https://doi.org/10.19044/esj.2021.v17n17p335>.
- Fontana, Mars G. 1986. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Education.
- Jones, Denny A. 1996. *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall.
- Kokalj, Anton. 2023. "On the Use of the Langmuir and Other Adsorption Isotherms in Corrosion Inhibition." *Corrosion Science* 217 (March): 111112.
- Kumar, Shashank, and Abhay K. Pandey. 2013. "Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview." *The Scientific World Journal* 2013.
- Mahmoudi, Souhila, Mustapha Khali, and Nacéra Mahmoudi. 2013. "Etude de l'Extraction Des Composés Phénoliques de Différentes Parties de La Fleur d'Artichaut (*Cynara Scolymus* L.)." *Nature & Technologie*, 35–40.
- Martysiak-Zurowska, Dorota, and Weronika Wenta. 2012. "A Comparison of Abts and Dpph Methods for Assessing the Total Antioxidant Capacity of Human Milk." *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria* 11 (1): 83–89.
- Prior, Ronald L., Xianli Wu, and Karen Schaich. 2005. "Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (10): 4290–4302.
- Sesia, Rossella, Silvia Spriano, Marco Sangermano, and Sara Ferraris. 2023. "Natural Polyphenols and the Corrosion Protection of Steel: Recent Advances and Future Perspectives for Green and Promising Strategies." *Metals* 13 (6). <https://doi.org/10.3390/met13061070>.
- Tahar, Samira Belhadj, Mahfoud Hadj-Mahammed, and Mohamed Yousfi. 2015. "Etude de

l'Activité Antioxydante Des Extraits Phénoliques de l'Atriplex Halimus L et de l'Haloxylon Scoparium Pomel Du Sahara Septentrional." 42–35 : (1) 7 : حويليات العلوم والتكنولوجيا

<https://doi.org/10.12816/0040260>.

Zahnit, Wafa, Ouanissa Smara, Lazhar Bechki, Chawki Bensouici, Mohammed Messaoudi, Naima Benchikha, Imane Larkem, Chinaza Godswill Awuchi, Barbara Sawicka, and Jesus Simal-Gandara. 2022. "Phytochemical Profiling, Mineral Elements, and Biological Activities of Artemisia Campestris L. Grown in Algeria." Horticulturae 8 (10): 1–22.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'activité antioxydante et de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits d'Armoise rouge (*Artemisia campestris*) et d'Armoise blanche (*Artemisia herba-alba*), riches en polyphénols. L'activité antioxydante a été évaluée à l'aide de méthodes chimiques (DPPH et ABTS) et de techniques électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie différentielle à impulsion (DPV). Les résultats ont révélé une bonne capacité de piégeage des radicaux libres. Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice des extraits vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans un milieu acide (HCl) a été étudiée par polarisation potentiodynamique (Tafel). Les résultats obtenus confirment le potentiel de ces extraits en tant qu'alternatives naturelles aux inhibiteurs chimiques classiques.

**Mots clés :** Activité antioxydante, DPPH, ABTS, CV, DPV, Corrosion.

## Abstract

This work focuses on the study of the antioxidant activity and corrosion inhibition effect of (*Artemisia herba-alba*) and (*Artemisia campestris*) extracts, known for their richness in polyphenolic compounds. The antioxidant activity was evaluated using chemical methods (DPPH and ABTS) and electrochemical techniques, including cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). The results demonstrated a significant free radical scavenging ability. Moreover, the inhibition efficiency of the extracts against the corrosion of X70 steel in acidic medium (HCl) was studied using potentiodynamic polarization (Tafel). The findings confirm the potential of these plant extracts as promising natural alternatives to conventional chemical inhibitors.

**Keywords:** Antioxidant activity, DPPH, ABTS, CV, DPV, Corrosion.

## ملخص

يتناول هذا العمل دراسة النشاط المضاد للأكسدة ودور تثبيط من التآكل لمستخلصي الشيح الأحمر والشيح الأبيض الغنيين بالبوليفينولات تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة بطرق كيميائية وكهروكيميائية حيث أظهرت النتائج قدرة واضحة على تثبيط الجذور الحرة كما تم اختبار فعالية المستخلصات في حماية الفولاذ تثبيط عالية من التآكل في وسط حمضي باستخدام تقنية الاستقطاب الديناميكي وأظهرت النتائج كفاءة تؤكد هذه الدراسة أهمية هذه المستخلصات كمثبطات طبيعية واعدة بديلة عن المثبطات الكيميائية التقليدية

**الكلمات المفتاحية :** النشاط المضاد للأكسدة . التآكل . DPPH . ABTS . CV . DPV