

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICHE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار 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 :

BENALIA Sarah

THEME

Etude de l'action anti corrosion et antioxydant des produits naturels

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>M.KORIBA Bakhti</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>
<i>Mlle.HACHANI Soumaya</i>	<i>MCB</i>	<i>Examinatrice</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

Merci à Dieu le tout puissant qui nous a doté du courage, de volonté, de persévérance, de Patience et de foi en nous-même ainsi que le souffle de vie qu'il renouvelle en nous afin que la réalisation de ce travail soit possible.

Ce mémoire n'aurait jamais vu le jour sans la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier et auxquelles nous rendons hommage par ces quelques lignes ci-dessous.

*Je remercie très singulièrement mes encadrants de mémoire, Madame **NOUREDDINE ASMAA**, et monsieur **MAHMOUD FERHAT** pour leur patience, leur conseil et leurs disponibilités pendant la rédaction de ce mémoire ainsi que la confiance qu'ils m'ont montré tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

Je tenis aussi à remercier profondément les membres du jury :

*Monsieur **KORIBA Bakhti, MCB** et mademoiselle **HACHANI Soumaya MCB**, aussi je remercie sincèrement les ingénieurs du laboratoire pour leur aide et leur soutien tout au long de ce travail.*

Et enfin je remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Tout d'abord, louange à Allah Tout-Puissant qui m'a donné courage, santé et patience sans lesquels ce travail aurait été définitivement impossible à accomplir.

A mes très chers Parents... en hommage à tous les sacrifices que vous m'avez consenti durant ces longues années d'études. Merci d'avoir fait de moi ce que je suis devenu... merci de m'avoir appris à vivre dans l'honneur et la dignité. Mes mots sont limités, mes sentiments sont denses, mon amour est profond, mon respect et ma vive gratitude sont sans fin... rien ne semble suffire pour vous estimer à votre juste valeur. Merci pour toute la confiance et tous les encouragements... Merci d'avoir toujours été là quand j'avais besoin de vous... merci de m'avoir toujours donné la force pour aller de l'avant. Je mets aujourd'hui entre vos mains le fruit de votre patience et votre confiance. Chaque mot et chaque lettre est une reconnaissance pour votre amour... Papa maman, la dette est lourde ! ... comment vous rendre hommage.

Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Etude bibliographique

I. Matière végétale	3
I.3.1. Les principales classes des composés phénoliques	5
I.4. Flavonoïdes.....	6
I.5. L'activité antioxydante.....	7
I.5.1 Méthode chimique	7
a) Présentation du test de DPPH.....	7
b) Présentation du test de ABTS.....	8
I.5.2 Méthode électrochimique	8
a) Technique de la Voltammétrie cyclique.....	8
a.1 principe.....	9
b. Technique de la Voltammétrie à impulsions différentielles	10
I.6. Définition et mécanismes de corrosion	11
I.6.1 Méthode de Tafel	11
I.6.2 Les inhibiteurs de corrosion.....	12
I.6.3 Types d'inhibiteurs de corrosion Selon la nature électrochimique du processus	12
I.6.4 Types d'inhibiteurs de corrosion Selon leur mode d'action	13
a- Les inhibiteurs passivant.....	13
b- Les inhibiteurs d'adsorption.....	13
I.7. Introduction aux isothermes d'adsorption	14
I.7.1. Isotherme de langmuir	15
I.7.2. Isotherme de Temkin.....	15
I.7.3. Isotherme de Freundlich	16
I.7.4. Isotherme de Frumkin.....	16
I.7.5. Isotherme d'El-Awady	16
I.7.6.1 Énergie libre standard (ΔG°_{ads})	17

Chapitre II. Matériels et méthodes

II Matériels.....	18
II.1.Matière végétale	18
II.2. Matériel du laboratoire.....	18
a) Appareillage.....	18
b) Produits chimiques	18
II. Méthodes	19
II.1. Préparation des extraits.....	19
II.1.1. Macération	19
II.2. Dosage spectrophotométrique des composés phénolique	22
II.2.1. Dosage des polyphénols.....	22
1.1 Principe.....	22
II.2.2. Dosage des flavonoïdes.....	22
1.1Principe	23
1.2 Protocole.....	23
II.3. Evaluation de l'activité antioxydante	23
II.3.1 Teste du DPPH	24
1. Principe	24
2. Protocole.....	24
II.3.2 Teste de l'ABTS.....	25
II.3.2 Manipulation d'électrochimie	25
II.4.Evaluation de l'action anti corrosion	27
II.4.1. Préparation de l'électrode de travail (X70)	27
II.4.2.Comportement de corrosion de l'acier X70 dans le milieu HCl	28
II.4.3.Comportement de corrosion de l'acier X70 dans le milieu HCl en présence d'un extrait naturel	28
II.4.4.Isothermes d'adsorption	29

Chapitre III.Résultats et discussion

III.1.Dosage des polyphénols totaux	30
III.2.Dosage des flavonoïdes totaux	30
Partie I : Activité antioxydante	32
I.1 Méthode chimique : Test de DPPH et d'ABT	32
I.2.Méthode électrochimique.....	36
a).1 Voltammétrie cyclique de la solution tampon	36

a).2 Voltammétrie à impulsions différentielles de la solution tampon.....	36
b) Acide gallique et Catéchine	37
c) Activité antioxydante des différents extraits.....	38
c) .1 Voltammétrie cyclique des différents extraits	38
c).2 Voltammétrie à impulsions différentielles des extraits	39
Partie II : propriétés inhibitrices d'une substance naturelle	41
II.1. Étude de l'acier X70 dans HCl.....	41
II.2. Étude de l'acier X70 dans HCl en présence d'une substance naturelle	42
II.3. Étude des isothermes d'adsorption.....	44
Conclusion.....	49
Références bibliographiques	51

Liste des abréviations

ABTS : (2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique))

AG : Acide gallique.

CV : Voltammétrie cyclique

DPPH : (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle)

DPV : Voltammétrie à impulsions différentielles

EA : l'électrode auxiliaire

EAG : Equivalent d'acide gallique

EAQ : Equivalent Quercetine

Ecorr : potentiel de corrosion

Epa : potentiels d'oxydations

Epc : potentiels de réductions

ER : l'électrode de référence

ET : l'électrode de travail

GCE : Electrode carbone vitreux

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

Icorr : courant de corrosion

Ipa : Densité du courant d'oxydations

Ipc : Densité de courant réduction

K_{ads} : la constante d'équilibre de l'adsorption

X70 : Acier de pipeline.

β_a : Pente anodique de Tafel

β_c : Pente cathodique de Tafe

ΔG°_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption

Liste des figures

Figure 1 :	Clou de girofle	4
Figure 2 :	Feuille d'olivier (<i>Olea europaea</i> L)	4
Figure 3 :	Structure du noyau phénol	5
Figure 4 :	Exemples Structures chimiques principaux des flavonoïdes	7
Figure 5 :	Voltamogramme pour des systèmes : (A) réversible (B) quasi réversible (C) irréversible	9
Figure 6 :	Voltamogramme à impulsion différentielle typique	10
Figure 7 :	Diagramme de tafel typique pour l'analyse de corrosion	12
Figure 8 :	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	13
Figure 9 :	Protocole de préparation des extraits	21
Figure 10 :	Montage expérimentale utilisé les tests électrochimiques	26
Figure 11 :	Electrode de travail en acier X70 préparée	27
Figure 12 :	Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols	30
Figure 13 :	Courbe d'étalonnage de la Quercétine pour le dosage des flavonoïdes	31
Figure 14 :	Courbes des variations de l'inhibition en fonction des concentrations des extraits et l'acide gallique (teste DPPH)	33
Figure 15 :	Courbes des variations de l'inhibition en fonction des concentrations des extraits et l'acide gallique (teste ABTS)	34
Figure 16 :	CV de la solution tampon	36
Figure 17 :	DPV de la solution tampon	37

Figure 18 : DPV des différentes concentrations de l'acide gallique et le catéchine	37
Figure 19 : CV du tampon et des différents extraits	38
Figure 20 : DPV de l'Ext 1 (Feuille d'olivier) avec le tampon.	39
Figure 21 : DPV de l'Ext 2 (clou de girofle) avec le tampon.	40
Figure 22 : Courbe de polarisation de Blanc	41
Figure 23 : Courbes de polarisation de différente concentration de l'Ext 1 (Feuille d'olivier) avec le blanc.	42
Figure 24 : Courbes de polarisation de différente concentration de l'Ext 2 (clou de girofle) avec le blanc.	43
Figure 25 : Modèle de Frumkin pour l'Extrait 1 (Feuille d'olivier).	45
Figure 26 : Modèle de Frumkin pour l'Extrait 2 (clou de girofle).	45

Liste des tableaux

Tableau 1 :	Principales classes des composés phénoliques	6
Tableau 2 :	Les appareils utiliser dans ce travail	18
Tableau 3 :	Produits chimiques	19
Tableau 4 :	Rendement, Aspect et couleur des extraits phénoliques	30
Tableau 5 :	Teneurs en polyphénols et flavonoïdes	31
Tableau 6 :	Activités antioxydants mesurées par DPPH, ABTS dans les extraits 1 et 2	35
Tableau 7 :	Paramètres électrochimiques de l'Extrait 1 feuille d'olivier	40
Tableau 8 :	Paramètres électrochimiques de l'Extrait 2 clou de girofle	41
Tableau 9 :	Données issues des courbes de Tafel de différente concentration de l'Ext 1(feuille d'olivier).	43
Tableau 10 :	Données issues des courbes de Tafel de différente concentration de l'Ext 2 (clou de girofle).	44
Tableau 11 :	Paramètres thermodynamique de l'adsorption	46
Tableau 12 :	Paramètres thermodynamique des isothermes d'adsorption pour l'extrait 1(feuille d'olivier)	47
Tableau 13 :	Paramètres thermodynamique des isothermes d'adsorption pour l'extrait 2(clou de girofle)	47

Introduction
Générale

Introduction générale

Les plantes médicinales représentent une source précieuse de composés bioactifs, dont les propriétés biologiques sont exploitées dans de nombreux domaines, notamment la médecine traditionnelle, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire et la cosmétique. Ces espèces végétales produisent une grande diversité de métabolites secondaires, dont les composés phénoliques, qui font actuellement l'objet d'intenses recherches *in vivo* et *in vitro*, en raison de leur large spectre d'activités biologiques (**Hazzit M.B., 2015**).

Les composés phénoliques, ou polyphénols, sont parmi les métabolites secondaires les plus abondants dans le règne végétal. Ils regroupent différentes classes moléculaires, allant des acides phénoliques simples aux flavonoïdes complexes (**Nawaz et al., 2006**). De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence un lien entre une alimentation riche en végétaux – fruits, légumes, plantes médicinales – et la réduction du risque de maladies dégénératives associées au stress oxydatif, telles que les pathologies cardiovasculaires, neurodégénératives ou certains types de cancers. En effet, les polyphénols présents dans ces végétaux jouent un rôle protecteur grâce à leur capacité à neutraliser les radicaux libres (**Bouayed J. et al., 2008**).

Parallèlement, la problématique de la corrosion métallique constitue un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels. Ces dernières années, l'intérêt pour les inhibiteurs de corrosion s'est intensifié, notamment en milieu acide, où les surfaces métalliques sont particulièrement vulnérables. Les composés organiques, en particulier ceux contenant des hétéroatomes (N, O, S) et des électrons π , se sont révélés efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion, grâce à leur aptitude à s'adsorber à la surface des métaux, formant ainsi une barrière protectrice contre l'attaque corrosive (**Quraishi & Sardar, 2003**).

Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans une démarche de valorisation de composés naturels d'origine végétale, en étudiant l'efficacité **antioxydante** et **anticorrosion** de deux extraits riches en composés phénoliques. L'activité antioxydante a été évaluée par des méthodes chimiques (tests DPPH et ABTS) et électrochimiques (voltammétrie cyclique, voltammétrie différentielle à impulsions), tandis que l'action anticorrosion a été étudiée à l'aide des courbes de polarisation de type Tafel et de l'analyse des isothermes d'adsorption, permettant une

meilleure compréhension des mécanismes d'interaction entre les extraits naturels et la surface métallique.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- **Chapitre I** : Consacré à une revue bibliographique, ce chapitre présente les généralités sur les plantes médicinales, les composés phénoliques, ainsi que les principales méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante. Il inclut également une partie consacrée à l'étude de l'activité anticorrosion et à l'analyse des isothermes d'adsorption.
- **Chapitre II** : Dédié à la partie expérimentale, il décrit les protocoles d'extraction et de quantification des composés phénoliques, les méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante (DPPH, ABTS, CV, DPV) ainsi que les techniques électrochimiques utilisées pour étudier l'inhibition de la corrosion et les isothermes d'adsorption appliquée.
- **Chapitre III** : Présente et discute l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Enfin, une conclusion générale viendra synthétiser les principaux résultats et ouvrir des perspectives de recherche futures.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

I. Matière végétale

Les végétaux sont des substances actives utilisées à des fins thérapeutiques. Elles sont employées depuis des siècles dans la médecine traditionnelle pour prévenir, soulager ou traiter diverses affections humaines et animales. Ces plantes constituent également une source importante pour le développement de médicaments modernes. Parmi les propriétés pharmacologiques les plus étudiées figurent l'activité antioxydante, qui correspond à la capacité de certaines substances présentes dans les plantes à neutraliser les radicaux libres responsables du stress oxydatif. Ce dernier est impliqué dans de nombreuses pathologies chroniques telles que le cancer, le diabète ou les maladies cardiovasculaires. Les composés antioxydants d'origine végétale, notamment les flavonoïdes, les polyphénols et les tanins, jouent ainsi un rôle essentiel dans la protection des cellules et le maintien de la santé (**Bouayed & Bohn, 2010**).

I.1. Plantes étudiées

La matière végétale utilisée dans le présent travail, feuille d'olivier et le clou de girofle.

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

Extrait 1 : Feuille d'olivier (*Olea europaea* L.)

Extrait 2 : Clou de girofle (*Eugenia caryophyllata*)

I.2. Généralités sur les plantes étudiées

I.2.1. Clou de girofle (*Eugenia caryophyllata*)

Elle se présente sous forme d'arbre de 15 à 20 mètres de haut, apprécie les sols tropicaux maritimes drainés. Ses feuilles sont opposées, coriaces et persistantes. Ses fleurs blanc rosé sont groupées en petites cymes compactes et ramifiées. Le bouton floral (clou) a une morphologie, typique : partie quadrangulaire et une tête globuleuse, entourée par les 4 sépales et constituée des 4 pétales enfermant de très nombreuses étamines recourbées. (**Lobstein, A., 2017**).



Figure 1 : Clou de girofle

I.2.2. Feuille d'olivier (*Olea europaea* L.)

Arbre à branches grisâtres, souvent tortu-euses, à rameaux grisâtres, souples, presque cylindriques, feuilles allongées de 4 à 7 cm, étroites, fruits de 2 à 4 cm, verts puis noirs ou violacés (suivant la variété). Espèce méditerranéenne, cultivée en Algérie dans les wilayas de Blida, de Tizi- Ouzou, de Béjaïa, de Jijel, dans les Aurès et à l'Ouest notamment dans la région du Sigoise.

Appellations locales : zitoune, azemmour.



Figure 2: Feuille d'olivier (*Olea europaea* L)

I. 3. Les Composés Phénolique

Les phénols sont des composés organiques formés d'un ou plusieurs cycles aromatiques (comme le benzène) liés à un ou plusieurs groupements hydroxyle OH. Le groupe hydroxyle peut être libre ou bien lié à d'autres fonctions : éther, ester, glycoside ; Un composé contenant un unique cycle phénolique est classé comme un composé phénolique, tandis qu'un polyphénol est défini par la présence de multiples cycles phénoliques. Les polyphénols se caractérisent souvent par des structures complexes de poids moléculaire élevé (Frédéric L, 2022)

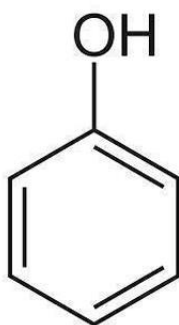


Figure 3: Structure du noyau phénol (Frédéric L, 2022)

I.3.1. Les principales classes des composés phénoliques

Les différentes classes des composés phénoliques représentées dans le tableau suivant :

Tableau 1: Principales classes des composés phénoliques (Merghem R , 2009)

Nombre de C	Classe	Exemples/origine
C ₆	Phénols simples	Hydroquinone, catéchol
C ₆ -C ₁	Acides phénols	Acide salicylique, acide p (OH) benzoïque
C ₆ -C ₃	Acide cinnamique Coumarines	Acide caféique, férulique (Café, pomme) Esculetine, Scopolétine
(C ₆ -C ₃)	(Lignanes	Pinorésinol (Pin)
(C ₆ -C ₃) n	Lignines	Bois, noyau des fruits
C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoïdes	Apigénine, lutéoline, quercétine. Génistéine
	Isoflavonoïdes	(Soja)
	Anthocyanes	Pélagonidine
C ₆ -C ₃ -C ₆) ₂	Biflavonoïdes	Amentoflavone
(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n	Proanthocyane (tanins)	Procyanidines, Prodelphinidines (Raisin rouge)

I .4.Flavonoïdes

C'est le groupe le plus représentatif des composés phénoliques. Ils sont formés d'un squelette de base à 15 carbones (C₆-C₃-C₆). Ces composés existent sous forme d'aglycones (génines) ou sous forme de glycosides et plus de 4000 structures sont connues à ce jour. Il existe plusieurs classes de flavonoïdes, dont les principales sont, les flavanols, les flavones et les Anthocyanes. (Elmouloud BOUCHOUKA, 2016)

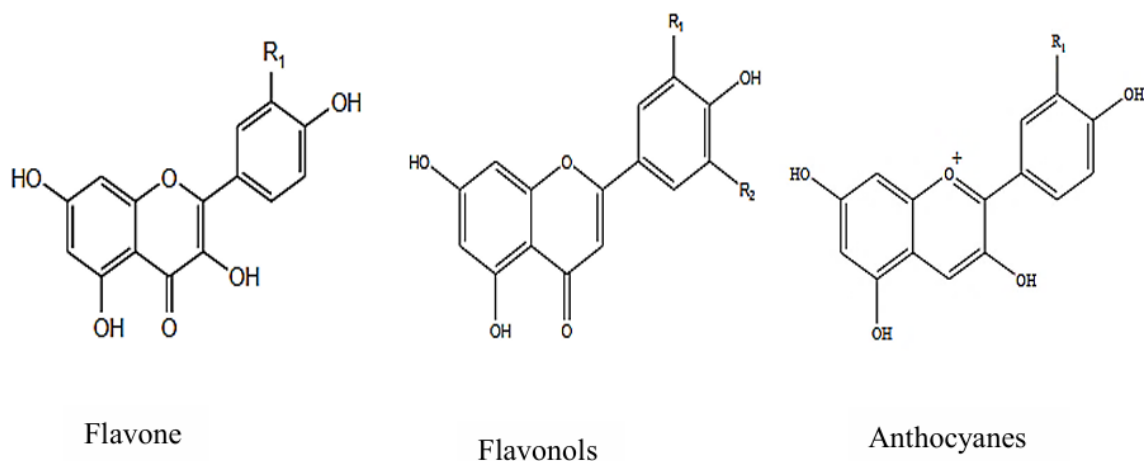


Figure 4: Exemples Structures chimiques principaux des flavonoïdes.

I.5. L'activité antioxydante

Les antioxydants représentent une catégorie essentielle d'additifs alimentaires largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire. L'activité antioxydante des plantes est principalement attribuée à leur richesse en composés phénoliques. Cette activité repose sur des réactions d'oxydoréduction simples. En effet, la réduction induite par les composés antioxydants provoque un changement de couleur du réactif, ce qui est directement corrélé à la capacité antioxydante, mesurée par la variation d'absorbance.

Pour évaluer la capacité antioxydante il s'agit d'appliquer tests comme : pouvoir piègeur du radical cationique $ABTS^{+\bullet}$, pouvoir piègeur du radical $DPPH^{+\bullet}$, pouvoir réducteur du fer FRAP. (Elmouloud BOUCHOUKA, 2016)

Dans notre travail, on utilise deux méthodes

Chimique : Le test de le radicale DPPH et ABTS

Électrochimique : La Voltammétrie cyclique et la Voltammétrie à impulsions différentielles.

I.5.1 Méthode chimique

a) Présentation du test de DPPH

Le test de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) est une méthode largement utilisée pour évaluer le pouvoir antioxydant des composés ou extraits naturels. Ce test repose sur la réduction

du radical libre DPPH•, de couleur violette, en une forme réduite non colorée (DPPH-H) lorsqu'il réagit avec un antioxydant capable de lui donner un électron ou un atome d'hydrogène.

Cette réduction entraîne une diminution de l'absorbance mesurée à 517 nm par spectrophotométrie. (Brand-Williams et al., 1995)

b) Présentation du test de ABTS

Le test de ABTS (2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) est une méthode spectrophotométrique utilisée pour mesurer la capacité antioxydante des composés. Il repose sur la génération du radical cation $ABTS^{+\bullet}$, de couleur bleu-vert, par réaction avec un agent oxydant tel que le persulfate de potassium. En présence d'un antioxydant, ce radical est réduite qui entraîne une diminution de l'absorbance mesurée généralement à 734 nm. (Re et al., 1999)

I.5.2 Méthode électrochimique

La mesure de l'activité antioxydante des polyphénols des extraits et les mélanges a été effectuée en utilisant la méthode électrochimique basée sur les techniques de la Voltammétrie cyclique et Voltammétrie à impulsions différentielles.

a) Technique de la Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) permet non seulement de détecter la présence de composés antioxydants, mais aussi d'évaluer leur mécanisme redox. Cette méthode offre un aperçu qualitatif et quantitatif des réactions électrochimiques, notamment en fournissant des informations sur la réversibilité ou l'irrégularité des processus d'oxydation-réduction. Lorsqu'un système présente des pics d'oxydation et de réduction bien définis et symétriques, cela indique une réaction réversible. À l'inverse, des décalages entre les potentiels de pic anodique et cathodique ou l'absence de pic de réduction peuvent témoigner d'une irréversibilité ou d'une instabilité de l'espèce oxydée. En outre, la forme du voltammogramme peut permettre d'identifier des interactions entre molécules, des réactions chimiques consécutives ou la diffusion limitée des analytes. Ainsi, la CV s'impose comme une technique puissante pour analyser en détail le comportement électrochimique des antioxydants dans divers milieux, allant des solutions standards aux extraits naturels complexes.

a.1 principe

La voltammétrie, et en particulier la voltammétrie cyclique (CV), repose sur l'obtention d'un courant électrique en réponse à une variation contrôlée du potentiel appliqué à une électrode de travail. Cette excitation électrique induit des réactions électrochimiques d'oxydation ou de réduction au niveau de l'interface électrode-solution. Le potentiel est balayé linéairement dans un sens, puis dans le sens inverse, ce qui permet de visualiser les processus redox sous forme de pics caractéristiques sur un voltammogramme. L'expérience est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail (où se déroule la réaction), une électrode de référence (au potentiel stable), et une électrode auxiliaire (ou contre-électrode) qui complète le circuit. La CV permet ainsi de caractériser la réversibilité des réactions, de déterminer les potentiels redox des espèces en solution, et d'obtenir des informations sur leur comportement électrochimique. Grâce à sa sensibilité et sa capacité à fournir une analyse rapide, cette technique est largement utilisée dans l'étude des antioxydants, des composés organiques, et des systèmes biologiques complexes (Andrienko, 2008 ; Bard & Faulkner, 2001).

La Figure 2 représente les allures des CV les plus couramment rencontrées

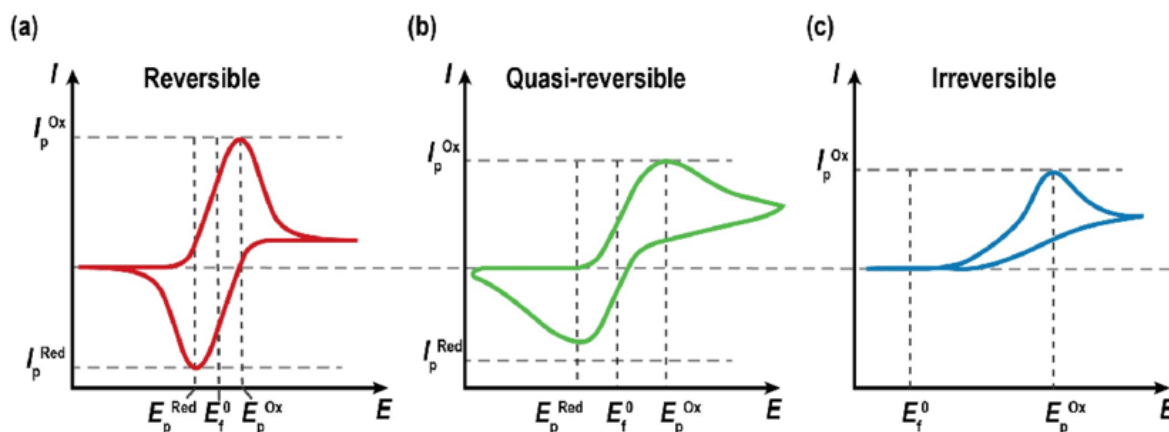


Figure 5 : Voltammogramme pour des systèmes : (A) réversible (B) quasi réversible (C) irréversible.

Les coordonnées (E_p , I_p) du pic de voltammogramme donnent des indications :

- Le mécanisme de la réaction électrochimique.
- La concentration des espèces.

b. Technique de la Voltammétrie à impulsions différentielles

La Voltammétrie Différentielle à Impulsions (DPV) est une technique électrochimique avancée, largement utilisée pour l'étude du comportement redox des antioxydants. Dans cette méthode, le potentiel appliqué à l'électrode de travail est balayé sous forme d'escalier, avec des marches de hauteur et de largeur fixes. Toutefois, une impulsion supplémentaire est appliquée pendant ce balayage, et le courant est mesuré avant et après l'application de chaque impulsion. La différence entre ces deux valeurs de courant permet de minimiser l'effet du courant capacitif, ce qui améliore le rapport signal/bruit et conduit à des voltammogrammes plus précis. Une caractéristique importante de la DPV est sa résolution plus élevée par rapport

à celle de la voltammétrie cyclique (CV), ce qui la rend idéale pour des analyses nécessitant une sélectivité accrue.

La technique DPV a trouvé de nombreuses applications dans la détermination des antioxydants. En général, le courant de pic est utilisé pour estimer la capacité antioxydante ou la concentration des antioxydants présents, tandis que le potentiel de pic permet d'identifier différents types d'antioxydants. De nombreuses études ont rapporté l'utilisation de la DPV pour mesurer la teneur en antioxydants dans des échantillons variés tels que le thé, les fruits, les écorces, les épices, les herbes, les racines, ainsi que des produits alimentaires comme le miel, la propolis, les viandes, et même le gingembre.

Les feuilles et les cosses de plantes médicinales, les boissons, les cafés et les grains de café vert, les huiles de poisson, le houblon et le malt et les algues.

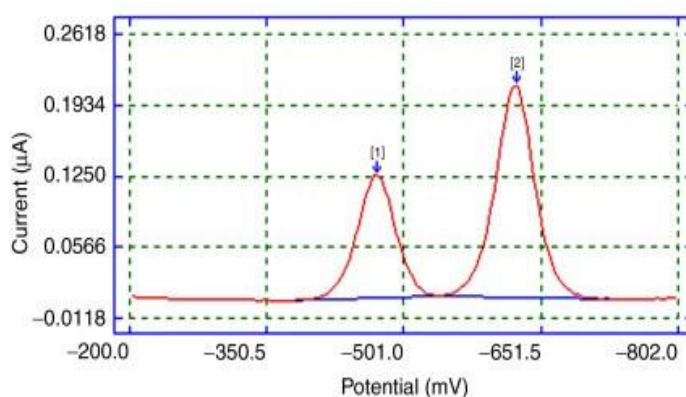


Figure 6 : Voltammogramme à impulsion différentielle typique.

I.6. Définition et mécanismes de corrosion

La corrosion est un processus naturel, généralement électrochimique, par lequel un métal est dégradé en présence d'un environnement agressif, tel qu'un milieu humide, acide ou salin. Elle résulte d'une réaction d'oxydoréduction entre le métal et des agents oxydants de l'environnement, comme l'oxygène dissous, les ions chlorures ou l'acide. Ce phénomène conduit à la transformation du métal en ses composés stables, comme les oxydes, les

Hydroxydes ou les sels. Le mécanisme de la corrosion implique deux réactions électrochimiques principales : une réaction d'oxydation anodique du métal (perte d'électrons) et une réaction de réduction cathodique d'un oxydant présent dans le milieu. Par exemple, dans le cas du fer, l'oxydation produit des ions Fe^{2+} , tandis que l'oxygène dissous dans l'eau est réduit à l'hydroxyde. Ces réactions peuvent se produire sur différentes zones d'une même surface métallique, créant ainsi des cellules de corrosion locales.

La corrosion peut être uniforme, localisée (comme la corrosion par piqûres) ou galvanique lorsqu'elle implique deux métaux différents en contact. Elle entraîne des pertes économiques importantes, une réduction des performances des matériaux, et peut compromettre la sécurité des structures. (Fontana, 1986)

I.6.1 Méthode de Tafel

La méthode de Tafel est une technique électrochimique utilisée pour étudier la cinétique des réactions de corrosion. Elle repose sur l'enregistrement de la courbe courant-potentiel ($i-E$) en régime de polarisation, et permet de déterminer des paramètres clés comme la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}). En extrapolant les branches anodique et cathodique de la courbe (linéaires en échelle semi-logarithmique), on peut estimer la vitesse de corrosion et évaluer l'efficacité des inhibiteurs.

Cette méthode est particulièrement utile dans l'évaluation comparative de différents inhibiteurs, car une diminution de I_{corr} en présence d'un inhibiteur indique une réduction du taux de corrosion. (McCafferty, 2010)

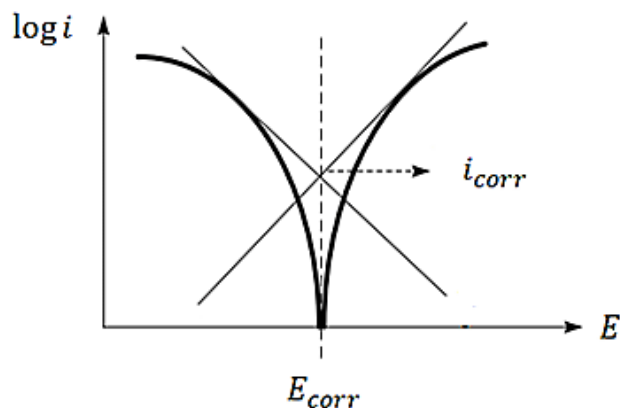


Figure 7 : Diagramme de Tafel typique pour l'analyse de corrosion

I.6.2 Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui, ajoutées en faible concentration à un milieu corrosif, diminuent significativement la vitesse de corrosion d'un métal sans modifier les conditions du milieu. Ils agissent en général en formant une barrière entre la surface métallique et l'environnement agressif. (Jones, 1996)

I.6.3 Types d'inhibiteurs de corrosion Selon la nature électrochimique du processus

On distingue principalement trois grandes catégories :

a- Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

b- Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode.

C- Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion. (Labbaci, 2022)

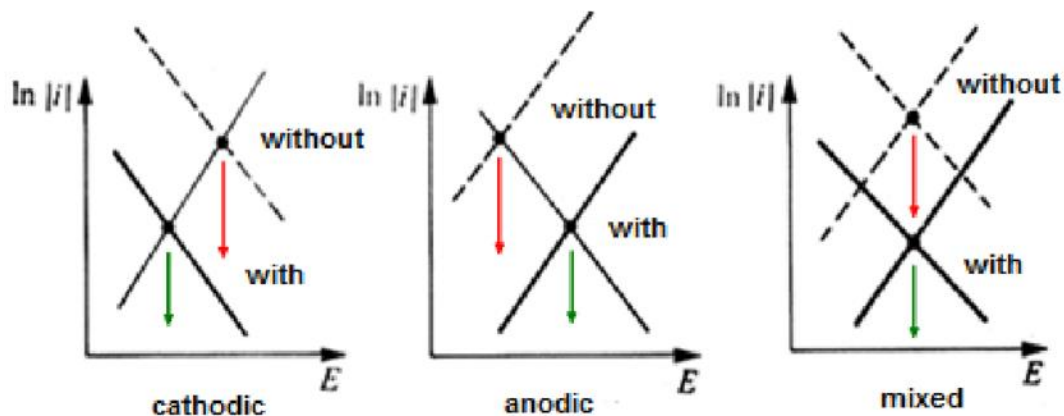


Figure 8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

I.6.4 Types d'inhibiteurs de corrosion Selon leur mode d'action

a- Les inhibiteurs passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe catégories d'inhibiteurs passivant Les ions oxydants comme CrO_2^{-4} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène. Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , WO_2^{-4} , PO_3^{-7} , $\text{B}_4\text{O}_2^{-7}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs.

b- Les inhibiteurs d'adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique sont de deux types : la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer:

Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes, Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique, Les liaisons hydrogène dues aux groupements

hydroxyle ou amine. Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau. Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée.

Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement. Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement ment mais ils se détachent également facilement de la surface.

La chimisorption au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption. Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte.

Il faut ajouter à ces deux types d'adsorption la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface. Quel que soit le type d'adsorption, la structure moléculaire est un paramètre important : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. (Labbaci ,2022)

I.7. Introduction aux isothermes d'adsorption

L'adsorption constitue l'un des mécanismes fondamentaux par lesquels les inhibiteurs agissent pour réduire la corrosion des métaux. Lorsqu'un inhibiteur est introduit dans un milieu corrosif, ses molécules ont tendance à s'adsorber à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui limite l'interaction entre le métal et l'environnement agressif.

Pour comprendre et caractériser ce processus, plusieurs modèles mathématiques appelés isothermes d'adsorption sont utilisés. Ces isothermes permettent de décrire la relation entre la concentration de l'inhibiteur dans la solution et la fraction de surface métallique couverte par celui-ci. Ils aident également à déterminer la nature de l'adsorption (physique ou chimique), l'intensité des interactions entre l'inhibiteur et la surface, ainsi que les paramètres thermodynamiques associés, tels que l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) (Ituen et al., 2017).

Parmi les isothermes les plus utilisés : l'isotherme de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, Isotherme d'El-Awady.

I.7.1. Isotherme de langmuir

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, en permettant de déterminer le mode d'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique. Le modèle d'isotherme de Langmuir est l'un des plus couramment utilisés dans ce domaine. Ce modèle suppose que l'adsorption se fait en monocouche sur une surface homogène, avec un nombre limité de sites d'adsorption, sans interaction entre les molécules adsorbées.

L'application de ce modèle permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption ainsi que l'affinité de l'inhibiteur pour la surface. (Ituen, Akaranta&James, 2017).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K+C}$$

Si le graphe de C/θ en fonction de C est linéaire, le modèle de Langmuir est adapté.

I.7.2. Isotherme de Temkin

Le modèle d'isotherme de Temkin est couramment utilisé pour décrire l'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur les surfaces métalliques, en particulier lorsque les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont significatives. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche avec des sites indépendants, le modèle de Temkin prend en compte l'effet de ces interactions latérales, ce qui le rend plus adapté pour des systèmes où ces interactions sont importantes. Dans ce modèle, l'énergie d'adsorption varie de manière linéaire avec la couverture de surface, ce qui permet de mieux décrire les systèmes

où les molécules adsorbées interagissent entre elles. L'application de ce modèle permet d'obtenir des informations sur la nature de l'adsorption, qu'elle soit physique ou chimique, et sur l'affinité de l'inhibiteur pour la surface métallique.

$$\theta = -\frac{1}{2a} \text{Ln}C - \frac{1}{2a} \text{Ln}K$$

I.7.3. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, où les sites d'adsorption ont des énergies différentes. Contrairement au modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, le modèle de Freundlich est applicable aux systèmes où l'adsorption se produit sur une surface avec des sites ayant des énergies d'adsorption variables. L'équation de Freundlich est généralement exprimée sous la forme :

$$\text{Ln}\theta = \frac{1}{n} \text{Ln}C + \text{Ln}K$$

I.7.4. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est un modèle d'adsorption utilisé pour décrire l'interaction entre les inhibiteurs de corrosion et les surfaces métalliques. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, ce modèle prend en compte les interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ce modèle est particulièrement utile pour décrire les systèmes réels où les interactions entre molécules adsorbées sont significatives, offrant ainsi une meilleure adéquation aux données expérimentales que les modèles plus simples.

$$\text{Ln}\left(\frac{\theta}{1-\theta} * C\right) = 2\alpha\theta + \text{Ln}K$$

I.7.5. Isotherme d'El-Awady

Le modèle d'adsorption d'El-Awady est utilisé pour étudier l'adsorption des inhibiteurs de corrosion en tenant compte des effets énergétiques variables lors de la couverture de surface. Ce modèle est particulièrement utile pour décrire les systèmes non idéaux où l'énergie

d'adsorption change avec la quantité de molécules adsorbées, offrant ainsi une meilleure interprétation des interactions complexes entre inhibiteurs et surface métallique.

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln(K) + y \cdot \ln(C)$$

I.7.6 Analyse thermodynamique de l'adsorption

I.7.6.1 Énergie libre standard (ΔG°_{ads})

L'étude thermodynamique de l'adsorption des inhibiteurs de corrosion passe généralement par l'évaluation de l'énergie libre standard d'adsorption, notée ΔG°_{ads} . Cette grandeur permet de déterminer la nature du processus d'adsorption : physique ou chimique. La valeur de ΔG°_{ads} est généralement calculée à partir de la constante d'adsorption K , obtenue via les isothermes comme Langmuir ou Frumkin..... Selon l'équation :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(1000K_{ads})$$

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol·K)

T: la température en Kelvin

K : la constante d'équilibre de l'adsorption.

Les critères d'interprétation sont les suivants :

- Si $\Delta G^{\circ}_{ads} > -20 \text{ kJ/mol}$, l'adsorption est généralement considérée comme **physique** (adsorption physisorptive), dominée par des forces de Van der Waals.
- Si $\Delta G^{\circ}_{ads} < -40 \text{ kJ/mol}$, il s'agit d'une **adsorption chimique** (chimiosorption), impliquant la formation de liaisons chimiques.
- Des valeurs comprises entre **-20 et -40 kJ/mol** peuvent indiquer un mécanisme mixte.

Ainsi, l'analyse de ΔG°_{ads} fournit un outil essentiel pour comprendre la nature des interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique. (Ituen, Akaranta&James,2017)

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Matériels

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de l'université de Laghouat durant la période allant du mois de février au mois de mai de l'année 2025. Ce travail a pour l'étude de l'action anti corrosion et antioxydant des produits naturels.

II.1. Matière végétale

La matière végétale utilisée dans le présent travail, *feuille d'olivier* et le *Clou de Girofle*.

- *Les feuilles d'olivier* : a été collectés en février 2025 dans la willaya de Laghouat
- *Le Clou de girofle* : a été achetée auprès d'un vendeur d'herbes.

II.2. Matériel du laboratoire

a) Appareillage

Au cours de ce projet, plusieurs appareils ont été utilisés, qui sont répertoriés dans le tableau :

Tableau 2: Les appareilles utiliser dans ce travail

Appareillage
Evaporateur rotatif (Ibx EVA180)
Balance analytique (AHAUS)
Verrerie : ballons, éprouvettes graduées, erlenmeyers, entonnoirs
UV spectrophotomètre (UV- Jenwa 6300)
Potentiostat/galvanostat de la marque AUTOLAB

b) Produits chimiques

Différents produits chimiques ont été utilisés dans le cadre de ce projet, qui est mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 3: Produits chimiques utilisées

Nom	Formule chimique	Marque
Ethanol ABSOLU 96°	CH ₃ OH	Specilab
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich
Sodium sulfate anhydre	Na ₂ SO ₄	S.A Sulqujsa
Follin-ciocalteu	Réactifs	Supelco
Hexane	C ₆ H ₁₄	EMPLURA
Potassium dihydrogène phosphate	H ₂ KO ₄ P	Applichem Panreac
di-potassium Hydrogène	K ₂ HPO ₄	Fluka
Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅ .H ₂ O	Biochem
Quercetin hydrate	C ₁₅ H ₁₀ O ₇ .xH ₂ O	ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl	EMPLURA

II. Méthodes

II.1. Préparation des extraits

II.1.1. Macération

Nous mettons 1 g de matière végétale broyer dans un erlenmeyer et ajoutons 100 ml d'un mélange hydro-alcoolique (éthanol et l'eau) (80 ml +20 ml) sous agitation continue à température ambiante pendant 72 heures (3 jours) avec filtration et renouvellement de solvant chaque jour. Les filtras obtenus sont réassemblés et évaporés sous vide, à une température de

40°C à l'aide d'un vapeur rotatif. Après évaporation complète du solvant, nous récupérons l'éthanol évaporé, quatre extractions successives par l'hexane ont permis d'éliminer les pigments et la plupart des lipides. Les composés phénoliques présents dans la phase aqueuse ont été extraits à l'acétate éthyle. Après trois extractions successives, la phase organique obtenue est évaporée sous vide à 40° C. Le résidu ainsi obtenu a été dissous dans 20 ml d'éthanol et conservé au réfrigérateur jusqu'à l'analyse spectrophotométrique. La fraction obtenue après la dernière étape d'extraction est aussi stockée pour analyse.

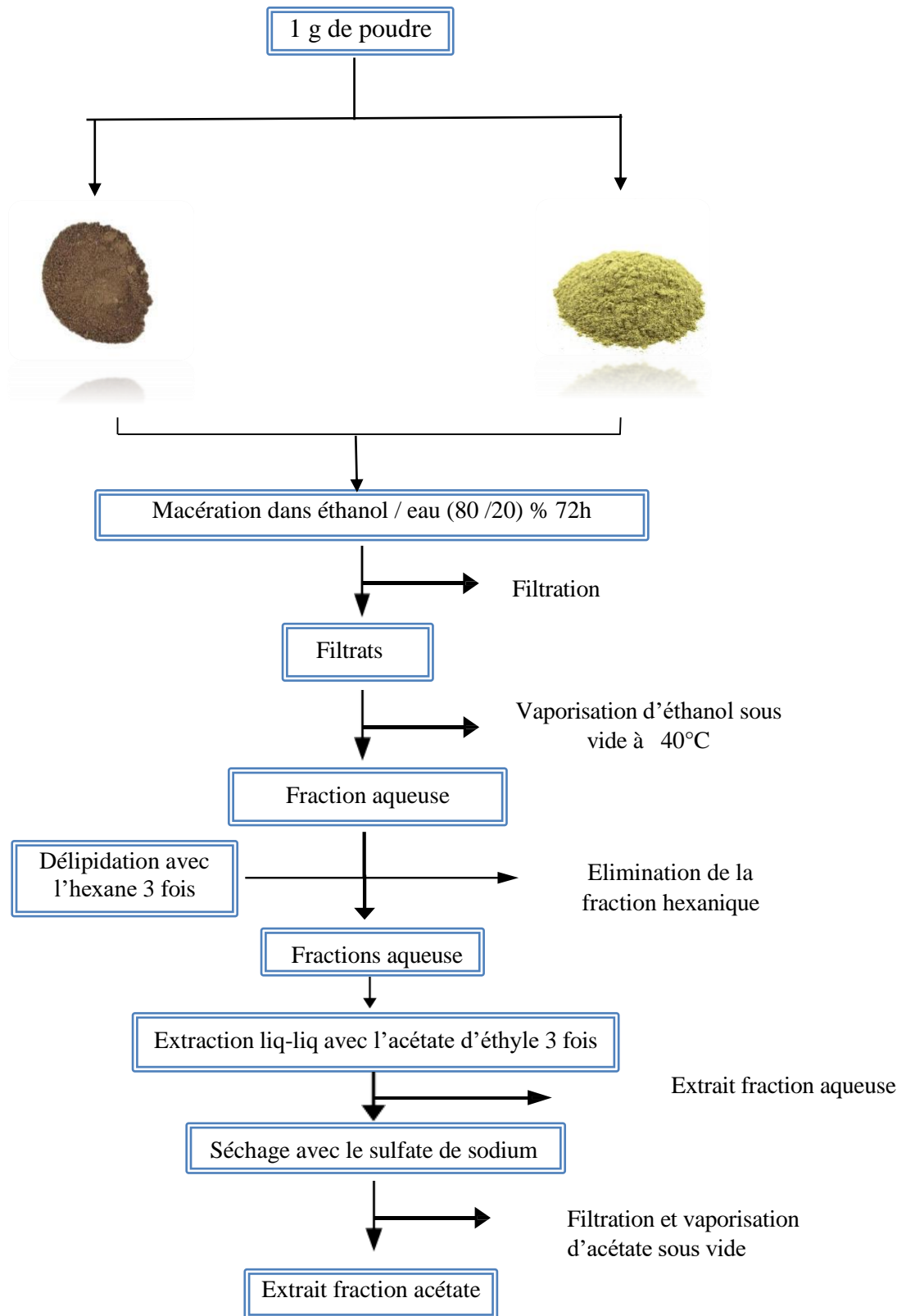


Figure 9 : Protocole de préparation des extraits

II.2. Dosage spectrophotométrique des composés phénolique

II.2.1. Dosage des polyphénols

1.1 Principe

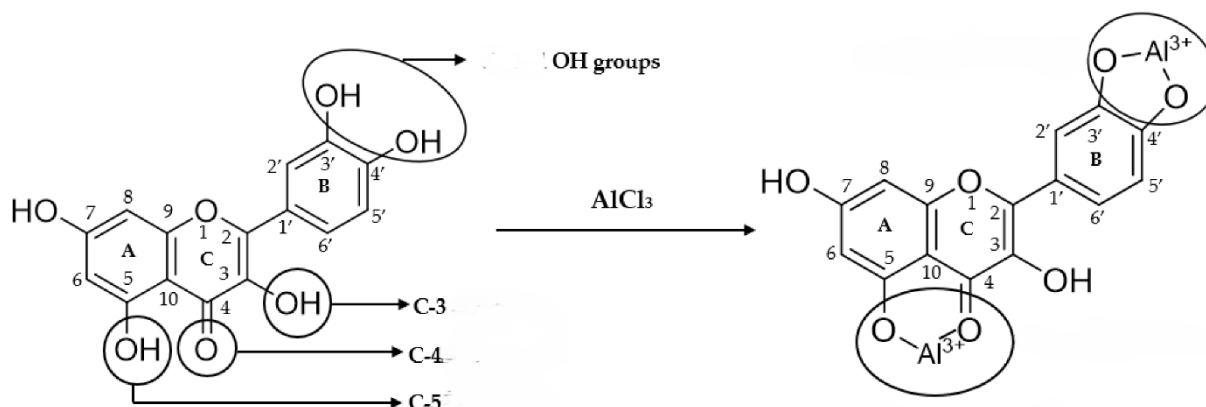
On utilise la méthode colorimétrique du réactif de Folin Ciocalteu, afin de quantifié les polyphénols. Le réactif est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$), est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en mélange d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue produite est proportionnelle à la teneur en phénols totaux et possède une absorption maximum aux environs de 750 -765 nm.

Pour réaliser le test, un volume de 200 μ l de chaque échantillon ont été introduits à l'aide d'une micropipette dans des tubes à essai, suivis de l'addition de 1000 μ l du réactif de Folin-Ciocalteu (10 fois dilué). Après incubation pendant 2 minutes, 800 μ l de carbonate de sodium à 7.5% ont été ajoutés, puis les solutions ont été secouées immédiatement et sont maintenues à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance de chaque solution a été déterminée à 760 nm contre un blanc à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (**Jenwa 6300**). Dans cette méthode on a utilisé l'acide gallique comme étalon pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en polyphenol totaux en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait (mgEAG /g MS). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque extrait. (**Singleton et Ross en 1965**)

II.2.2. Dosage des flavonoïdes

1.1Principe

La quantification des flavonoïdes a été réalisée selon la méthode d' $AlCl_3$ un complexe très stable, est formé entre le chlorure d'aluminium et la ~~prés de~~ les carbones 4 et 5 des flavonoïdes montré dans l'équation suivante :



1.2 Protocole

Pour réaliser, 1ml de la solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 (2%) a été ajoutait à 1ml d'extrait dilué. Le mélange a été ensuite incubé pendant 15 minutes à la température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 430 nm. La quercétine a été utilisée comme standard de référence pour l'établissement de la courbe d'étalonnage et pour la quantification des teneurs en flavonoïdes totaux exprimées en milligramme d'équivalent de quercétine par gramme d'extrait (mgEQ /g matières sèche). Les essais ont été réalisés en triplé pour chaque extrait.

II.3. Evaluation de l'activité antioxydante

Dans cette étude, nous avons évalué l'activité antioxydante de nos extraits individuels, en appliquant 3 méthodes :

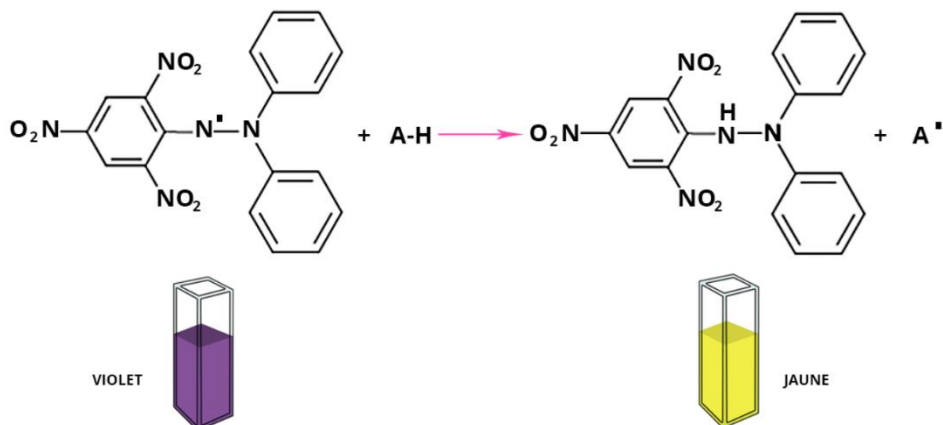
- DPPH
- ABTS
- La Voltammétrie cyclique et la Voltammétrie à impulsions différentielles.

II.3.1 Test du DPPH

1. Principe

Le DPPH est un radical organique azoté qui possède un électron délocalisé, ce qui lui confère une coloration violet et une absorbance maximale à 517 nm. Le test repose sur la mesure de la

capacité des antioxydants à réduire le DPPH. Cette réduction peut être évaluée en observant la diminution de l'intensité de la couleur violet, mesurée par son absorbance. (San Miguel Chávez, 2017)



2. Protocole

Le pouvoir antioxydant des extraits est mesuré selon la méthode décrite par (Zaghad et Merghem, 2013). Initialement une solution éthanoïque de DPPH a été préparée avec une concentration de 70 μ M, puis dix concentrations différentes de chaque extrait ont été préparées. Dans chacun tube, on mélange 1950 μ L de la solution de DPPH avec de 50 μ L d'un extrait dilué. Le mélange a ensuite été incubé pendant 30 minutes à température ambiante, à l'obscurité. L'absorbance a été mesurée à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS, en utilisant comme blanc un tube contenant uniquement de l'éthanol.

Les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition et calculés suite à la diminution de l'intensité de la coloration du mélange, selon la formule suivante (Matkowski A., et al 2008).

$$PI = (DO_{\text{témoin}} - DO_{\text{extrait}} / DO_{\text{témoin}}) \times 100$$

PI : pourcentage d'inhibition.

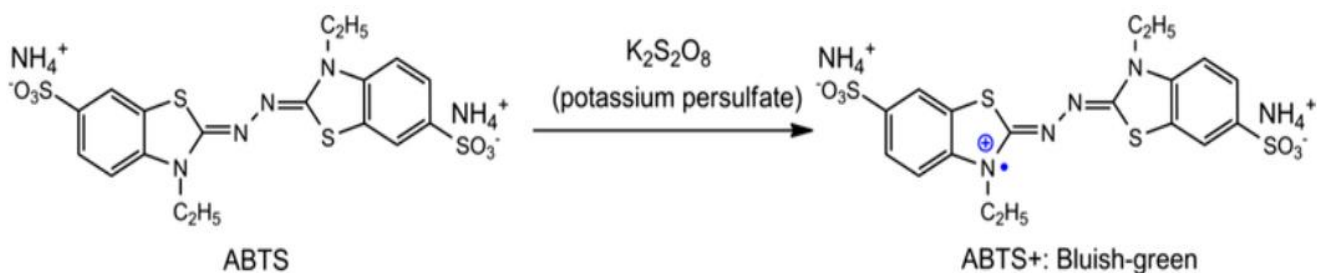
DO_{témoin} : absorbance du témoin

DO_{extrait} : absorbance de la solution d'extrait

II.3.2 Test de l'ABTS

Le radical cation ABTS est généré en mélangeant à volume égal une solution de 2,45 mM de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ et une solution stock d'ABTS à 7 mM, le tout est conservé à l'abri de la lumière et à la température ambiante durant 16 h avant utilisation (**Dorman HJD, Hiltunen R (2004)**).

La solution obtenue est diluée avec l'éthanol pour obtenir une absorbance comprise entre 0.7 à 730nm.



Dix tubes à essai ont été préparés. À chacun, 1980 μL de la solution d'ABTS ont été ajoutés, suivis de 20 μL d'un extrait dilué. Le mélange a ensuite été incubé pendant 10 minutes à température ambiante, à l'obscurité, L'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde de 730 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS, en utilisant comme blanc un mélange d'éthanol et de persulfate de potassium ,

II.3.2 Manipulation d'électrochimie

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide du Potentiostat et une cellule en verre contenant trois électrodes : l'électrode de travail en carbone vitreux (GCE), contre-électrode en platine et l'électrode de référence Ag/AgCl saturée avec KCl. La solution électrolytique est constituée de solution du phosphate (pH=7.5, 2M). Les mesures de voltamogramme cycliques ont été effectuées à des potentiels entre (-1, +1 V) à une vitesse de balayage de 100mV.s⁻¹. Chaque extrait a été analysé trois fois. Avant utilisation, l'électrode de travail GCE a été préparée par polissage. Les mesures de DPV ont été effectuées à des potentiels entre (-1, +1,8 V).

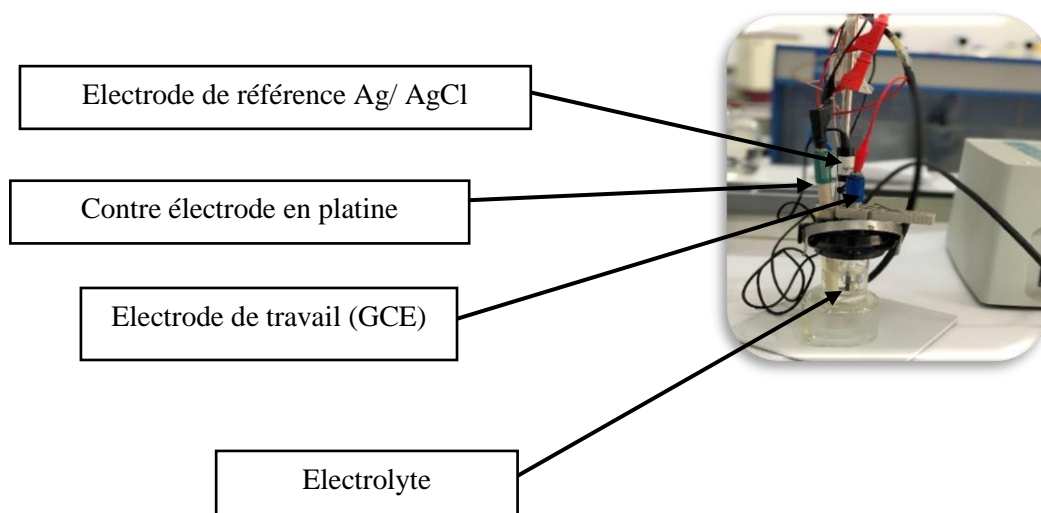
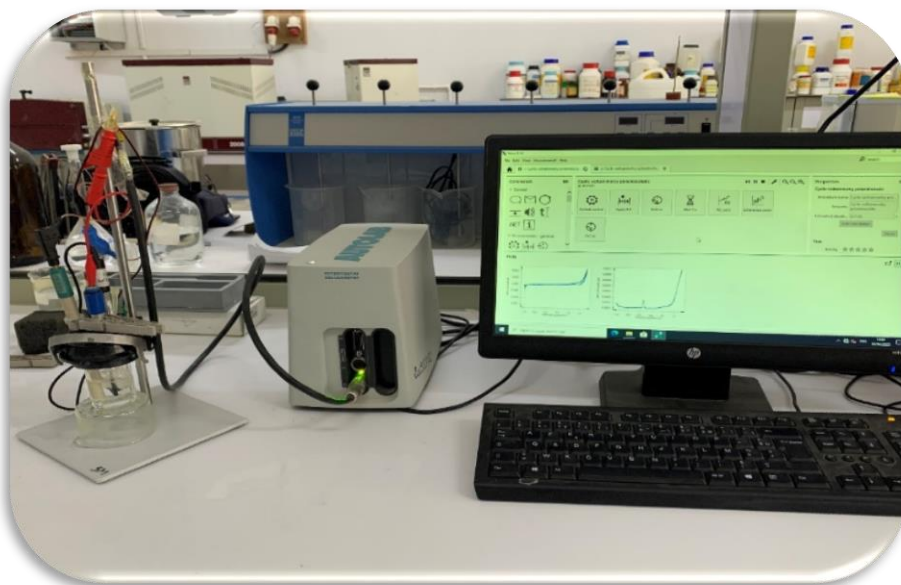


Figure 10: Montage expérimentale utilisé les tests électrochimiques

II.4. Evaluation de l'action anti corrosion

II.4.1. Préparation de l'électrode de travail (X70)

- L'électrode de travail a été préparée à partir d'un échantillon cubique en acier au **X70**.
- Un fil conducteur en cuivre a été solidement fixé à l'arrière du cube afin d'assurer la connexion électrique avec l'appareil de mesure (**potentiostat**).
- L'échantillon a été entièrement isolé à l'aide d'une **résine époxy**, de façon à définir une **surface de contact active de 2,08 cm²**.
- Avant chaque mesure électrochimique, la surface exposée de l'électrode a été **polie** à l'aide de papiers abrasifs de granulométries successives, allant de **800** et **1000 μ**, afin d'obtenir une finition homogène. Elle a ensuite été **rincée à l'eau distillée**, nettoyée avec de l'acétone pour éliminer les impuretés organiques, puis **séchée à l'air libre**. L'électrode ainsi préparée a été immédiatement utilisée afin d'éviter toute oxydation de la surface.

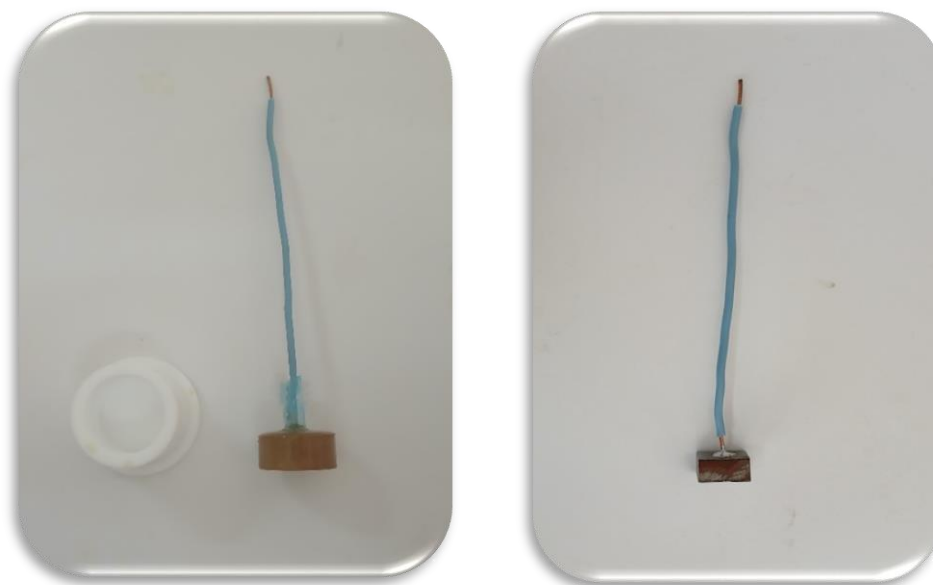
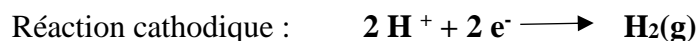


Figure 11: Electrode de travail en acier X70 préparée

II.4.2. Comportement de corrosion de l'acier X70 dans le milieu HCl

L'étude du comportement à la corrosion de l'acier X70 a été réalisée à l'aide d'un potentiostat, en employant une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail était un échantillon d'acier X70, contre l'électrode était en graphite, tandis que l'électrode de référence utilisée était Ag/AgCl saturée en KCl. Les courbes de polarisation ont été obtenues par balayage de potentiel autour du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} \pm 400 \text{ mV}$) avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La méthode de Tafel a été utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}).

Dans cette partie, le comportement électrochimique de l'acier X70 a été étudié dans une solution corrosive d'HCl 0,5 M **sans ajout l'extrait naturel**. La réaction suivante traduit la corrosion naturelle du l'acier X70 en milieu acide (HCl) :



II.4.3. Comportement de corrosion de l'acier X70 dans le milieu HCl en présence d'un extrait naturel

Après l'essai blanc réalisé dans le milieu acide (HCl 0,5 M), l'effet inhibiteur de deux extraits végétaux (feuille d'olivier et clou de girofle) a été étudié. Différentes concentrations ont été testées, en ajoutant directement l'extrait dans 100 ml d'HCl.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Chaque concentration a été testée **trois fois**. L'analyse des courbes de polarisation a permis de comparer les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} et de la densité de courant de corrosion I_{corr} avec celles obtenues lors de (Blanc), dans le but d'évaluer l'efficacité de l'extrait végétal comme inhibiteur de corrosion.

L'efficacité d'inhibition (**IE%**) est calculée selon la formule suivante :

$$IE\% = \frac{(I_{cor}^0 - I_{corr(inhibiteur)})}{(I_{cor}^0)} \times 100$$

II.4.4. Isothermes d'adsorption

Dans ce travail, plusieurs isothermes ont été testées pour étudier le comportement d'adsorption de l'extrait naturel sur la surface du métal. Les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, El-Awady et ont été considérés. Après analyse des résultats expérimentaux, seul le modèle Frumkin a montré une bonne concordance avec les données obtenues. Ces deux isothermes ont donc été retenues pour la suite de l'étude.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Dosage des polyphénols totaux

La teneur totale en polyphénols des extraits a été déterminée par spectrophotométrie en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Elle a été calculée à partir de l'équation de régression obtenue avec une gamme étalon préparée à base d'acide gallique.

Les rendements des extractions sont calculés suivant la formule ci-dessous :

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

Tableau 4: Rendement, Aspect et couleur des extraits phénoliques

Extraits	Partie utilisée	Couleur	Aspect	Rendement (%)
Extrait 1 (Feuille d'olivier)	Partie aérienne	Vert claire	visqueux	17,5
Extrait 2 (Clou de girofle)	Partie aérienne	marron	visqueux	12,1

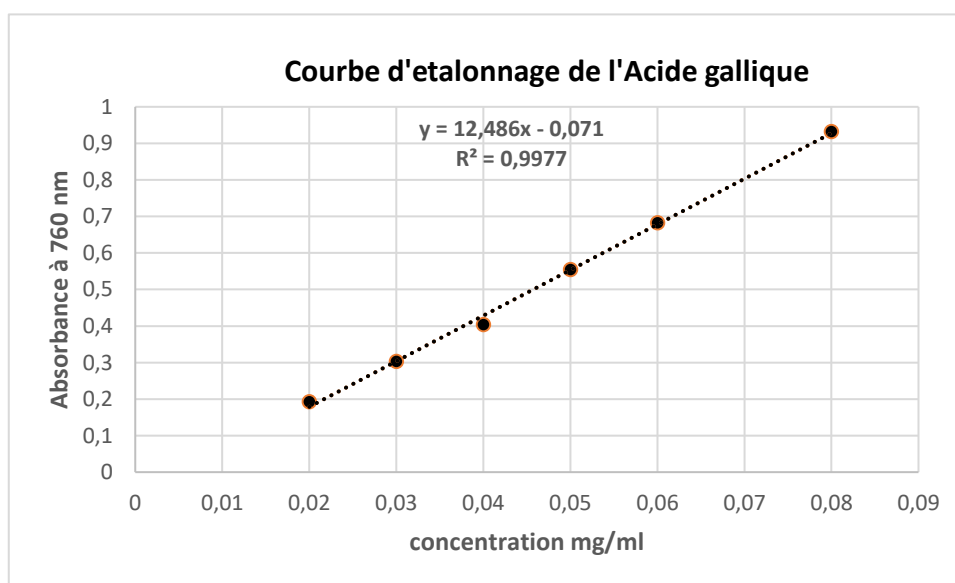


Figure 12 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols

III.2. Dosage des flavonoïdes totaux

Le dosage des flavonoïdes a été effectué suivant la méthode (Lamaison et Carnat 1991), avec le réactif de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) comme un réactif spectral et par l'utilisation de la quercitrine comme standard, Les teneurs en flavonoïdes de chaque extrait ont été alors

calculées à partir une courbe d'étalonnage et exprimées en milligrammes équivalent à la quercétine (EQ) par gramme de la matière sèche.

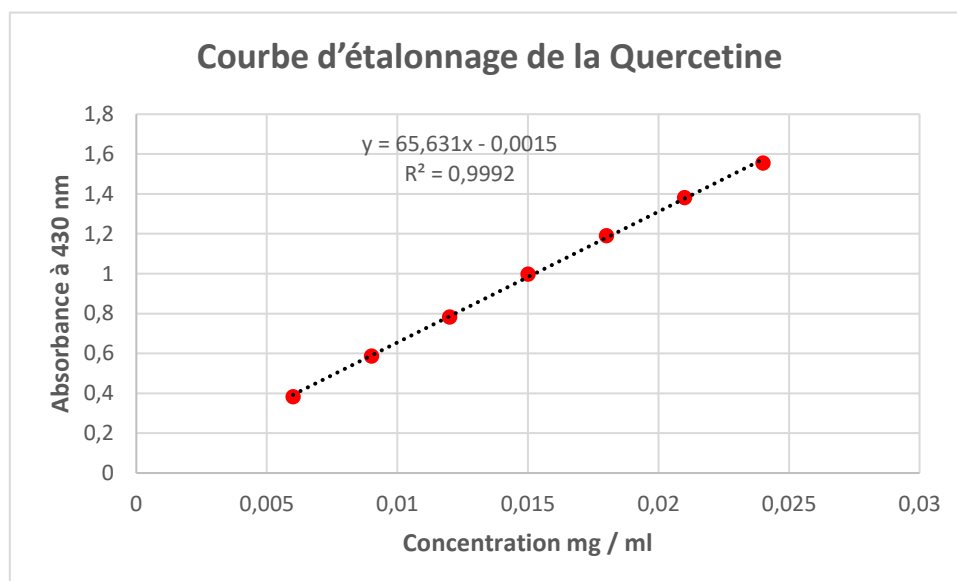


Figure 13 : Courbe d'étalonnage de la Quercétine pour le dosage des flavonoïdes

Les concentrations des polyphénols et des flavonoïdes totaux de nos extraits sont établies dans le tableau (5).

Tableau 5 : Teneurs en polyphénols et flavonoïdes

Les extraits	Polyphénols (mg EAG/g MS)	Flavonoïdes (mg EQ/g MS)
Feuille d'olivier-fraction acétate	40,79 ± 0,209	1,35 ± 0,206
Feuille d'olivier-fraction aqueuse	14,88 ± 0,447	0,52 ± 0,065
Clou de girofle-fraction acétate	49,97 ± 1,967	1,26 ± 0,259
Clou de girofle -fraction aqueuse	46,01 ± 1,869	0,73 ± 0,016

D'après les résultats obtenus, les teneurs en phénols totaux varient largement dans les extraits entre 14,88 et 49,97 mg EAG/g MS. Parmi les deux plantes étudiées, la fraction acétate de « clou de girofle » possède la meilleure teneur (49,97 ± 1,967 mg EAG/g MS) suivi par sa fraction aqueuse (46,01 ± 1,869 mg EAG/g MS). La fraction acétate « d'Feuille d'olivier » montrent aussi une teneur importante (40,79 ± 0,209) mg EAG/g MS plus supérieur que sa fraction aqueuse (14,88 ± 0,447 mg EAG/g MS).

Pour les flavonoïdes totaux, on remarque dans tous les fractions des faibles teneurs, Les fractions acétate des feuille d'« Feuille d'olivier » et de « clou de girofle » ont enregistré les teneurs les plus élevée variés entre $1,35 \pm 0,206$ et $1,26 \pm 0,259$ mg EQ/ g MS respectivement.

Partie I : Activité antioxydante

Dans le présent travail, nous avons utilisé trois méthodes pour évaluer l'activité antioxydante des plantes étudiées à savoir : DPPH, ABTS, et la voltametrie cyclique.

I.1 Méthode chimique : Test de DPPH et d'ABT

Pour les deux tests chimiques d'DPPH et d'ABTS nous avons fait le choix d'exprimer les résultats de façon homogène en IC50% qui est la concentration en extrait nécessaire pour inhiber 50% de radical ABTS^{•+} ou de DPPH, plus la valeur de l'IC50 est faible, plus l'activité antioxydante de l'extrait est élevée. (**Rached et al**).

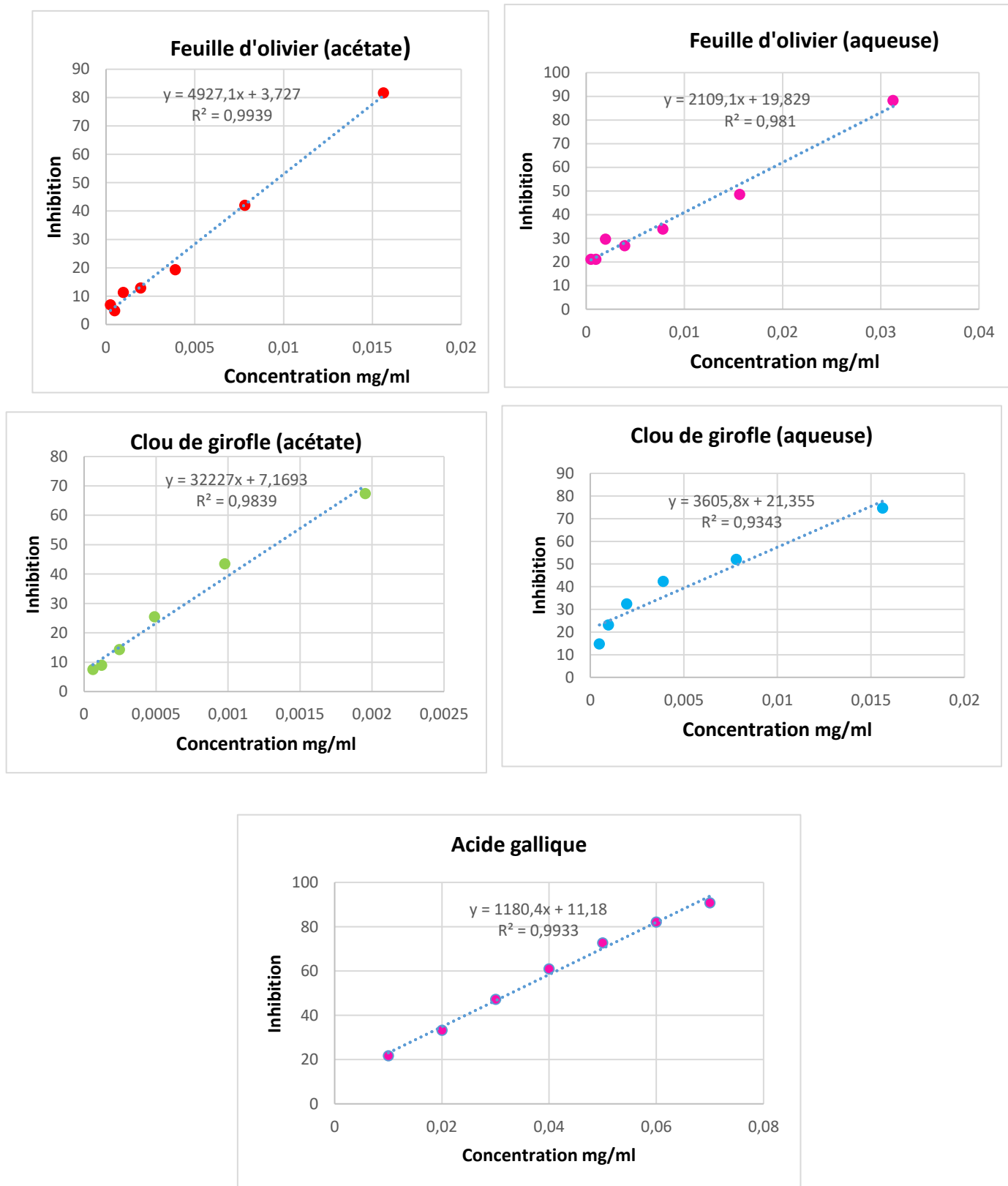


Figure 14 : Courbes des variations de l'inhibition en fonction des concentrations des extraits et l'acide gallique (teste DPPH)

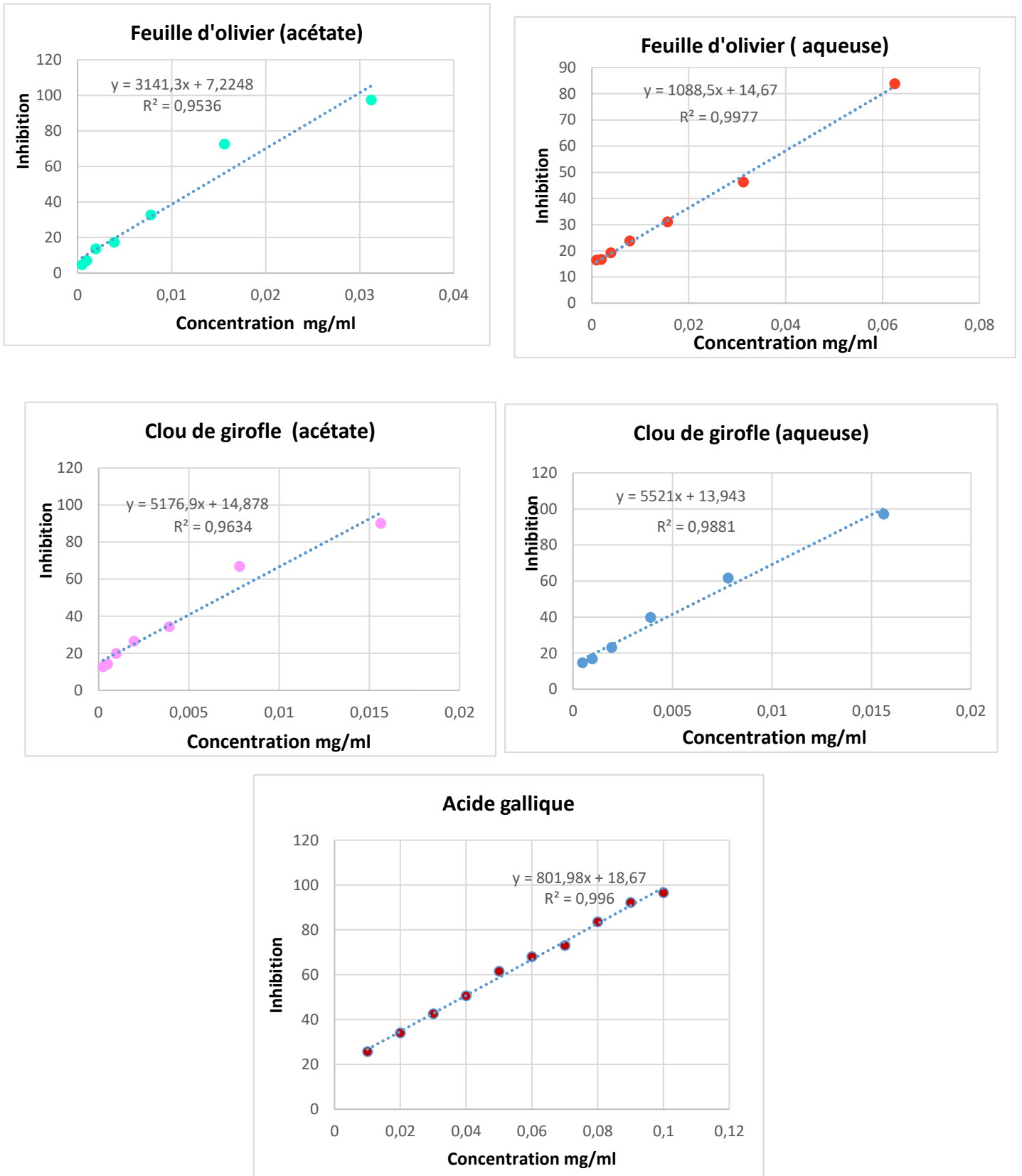


Figure 15 : Courbes des variations de l’inhibition en fonction des concentrations des extraits et l’acide gallique (teste ABTS)

Le tableau 6 résume les résultats obtenus de l'activité antioxydante mesurés par les tests de DPPH et d'ABTS

Tableau 6 : Activités antioxydants des extraits mesurées par DPPH, ABTS

Extrait		Activité antioxydante (IC50 (µg/ml))	
		DPPH	ABTS
Ext 1 (Feuille d'olivier)	Fraction acétate	9,59 ± 0,34	10,92 ± 0,54
	Fraction aqueuse	14,31 ± 0,70	32,44 ± 0,11
Ext 2 (clou de girofle)	Fraction acétate	1,32 ± 0,63	6,77 ± 0,43
	Fraction aqueuse	4,59 ± 0,03	6,54 ± 0,21
Acide gallique		32,69 ± 0,69	39,02 ± 0,30

Les données présentées dans le tableau montrent que l'extrait acétate du Clou de girofle possède la plus forte activité antioxydante, avec des valeurs d'IC50 de $1,32 \pm 0,63$ µg/ml pour le DPPH et $6,77 \pm 0,43$ µg/ml pour l'ABTS. Cela peut être attribué à la richesse de cet extrait en composés phénoliques.

En comparaison, l'extrait aqueux du clou de girofle présente également une activité antioxydante intéressante (DPPH : $4,59 \pm 0,03$ µg/ml ; ABTS : $6,54 \pm 0,21$ µg/ml), bien que légèrement inférieure à celle de l'extrait acétate. Cette différence peut s'expliquer par la solubilité sélective de certains antioxydants dans les solvants organiques par rapport à l'eau. En ce qui concerne les feuilles d'olivier, les résultats indiquent une activité antioxydante plus moyenne. L'extrait acétate affiche des IC50 de $9,59 \pm 0,34$ µg/ml (DPPH) et $10,92 \pm 0,54$ µg/ml (ABTS), tandis que l'extrait aqueux montre les valeurs les plus élevées (DPPH : $14,31 \pm 0,70$ µg/ml ; ABTS : $32,44 \pm 0,11$ µg/ml), traduisant une activité antioxydante plus faible.

Les valeurs obtenues pour l'acide gallique est plus élevée par rapport les extraits.

Les résultats de cette étude préliminaire montrent que les tests utilisés pour l'évaluation de l'activité antioxydante sont en bonne corrélation. En effet les extraits qui possèdent les meilleurs teneurs en polyphénols montrent également les pouvoirs piègeurs vis-à-vis des radicaux libres (DPPH et ABTS).

I.2.Méthode électrochimique

a).1 Voltammétrie cyclique de la solution tampon

Les CVs de la figure(16), représentent les voltamogramme du tampon seul. L'analyse de la CV du Tampon seul (solution phosphate), fait apparaître 2 pics ; d'oxydation et de réduction. Un pic de réduction bien apparent à l'environ de -500 mV, alors que celui de l'oxydation est un peu masqué et est à l'environ de 1000 mV. D'autre part, les allures obtenues sont caractéristiques des systèmes quasi-réversibles.

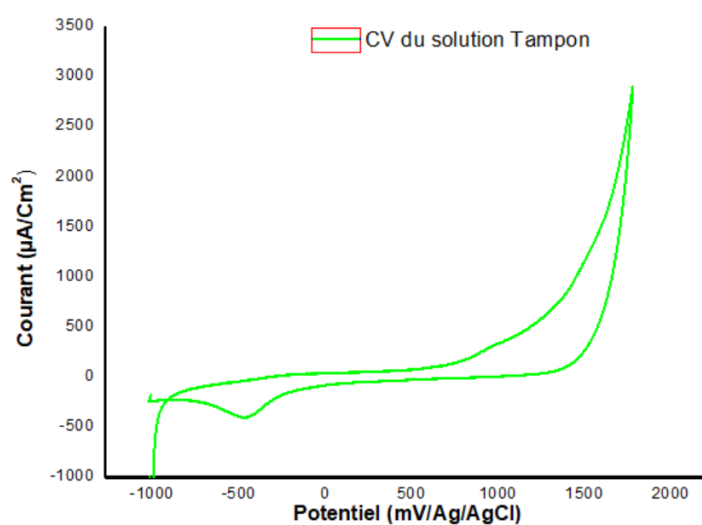


Figure 16 : CV de la solution tampon

a).2 Voltammétrie à impulsions différentielles de la solution tampon

La Figure-17 représente la DPV de la solution tampon (solution phosphate (pH= 7.4)). La mesure de DPV révèle la présence de deux pics d'oxydation aux potentiels $E_{a1}=15$ mV et $E_{a2}=1000$ mV.

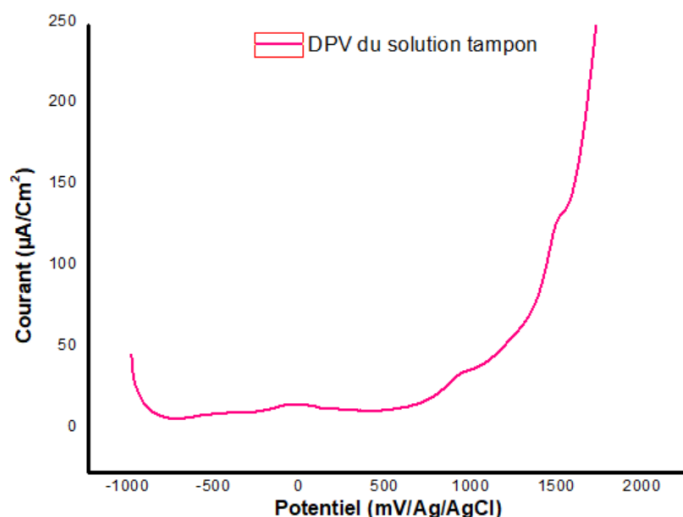


Figure 17 : DPV de la solution tampon

b) Acide gallique et Catéchine

Dans la figure (18), les courbes DPV des deux composés, l'acide gallique et la catéchine, sont représentées à différentes concentrations. On observe que l'intensité du courant augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration pour les deux composés. Ce comportement s'explique par la relation proportionnelle entre la concentration et le courant dans les systèmes électrochimiques

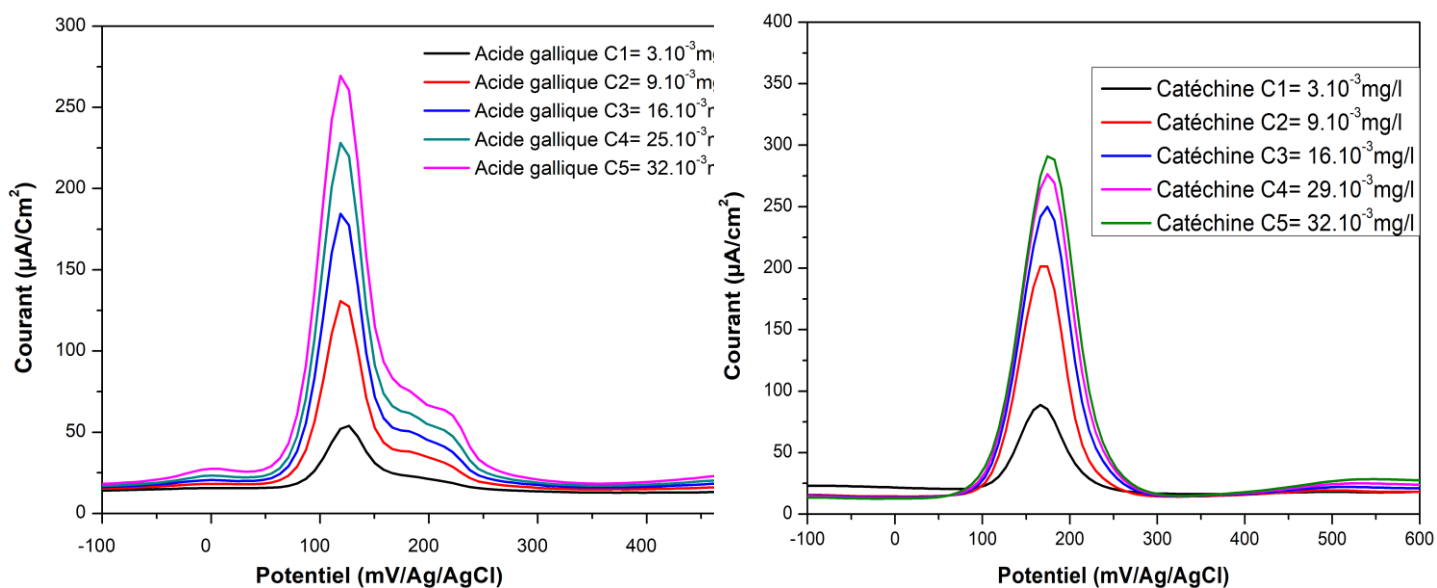


Figure 18 : DPV des différentes concentrations de l'acide gallique et le catéchine

c) Activité antioxydante des différents extraits

c).1 Voltammétrie cyclique des différents extraits

L'analyse des CV des différents extraits additionnés de la solution tampon révèle l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation, en plus des pics du tampon, pour tous les extraits dans une plage des potentiels de 100 à 450 mV ; en plus toutes les CV présentent la même allure. L'absence du pic de réduction indique que le système (tampon + extrait) est irréversible. La figure 19, représente les CV de l'Ext 1 (feuille d'olivier) et l'Ext 2 (clou de girofle).

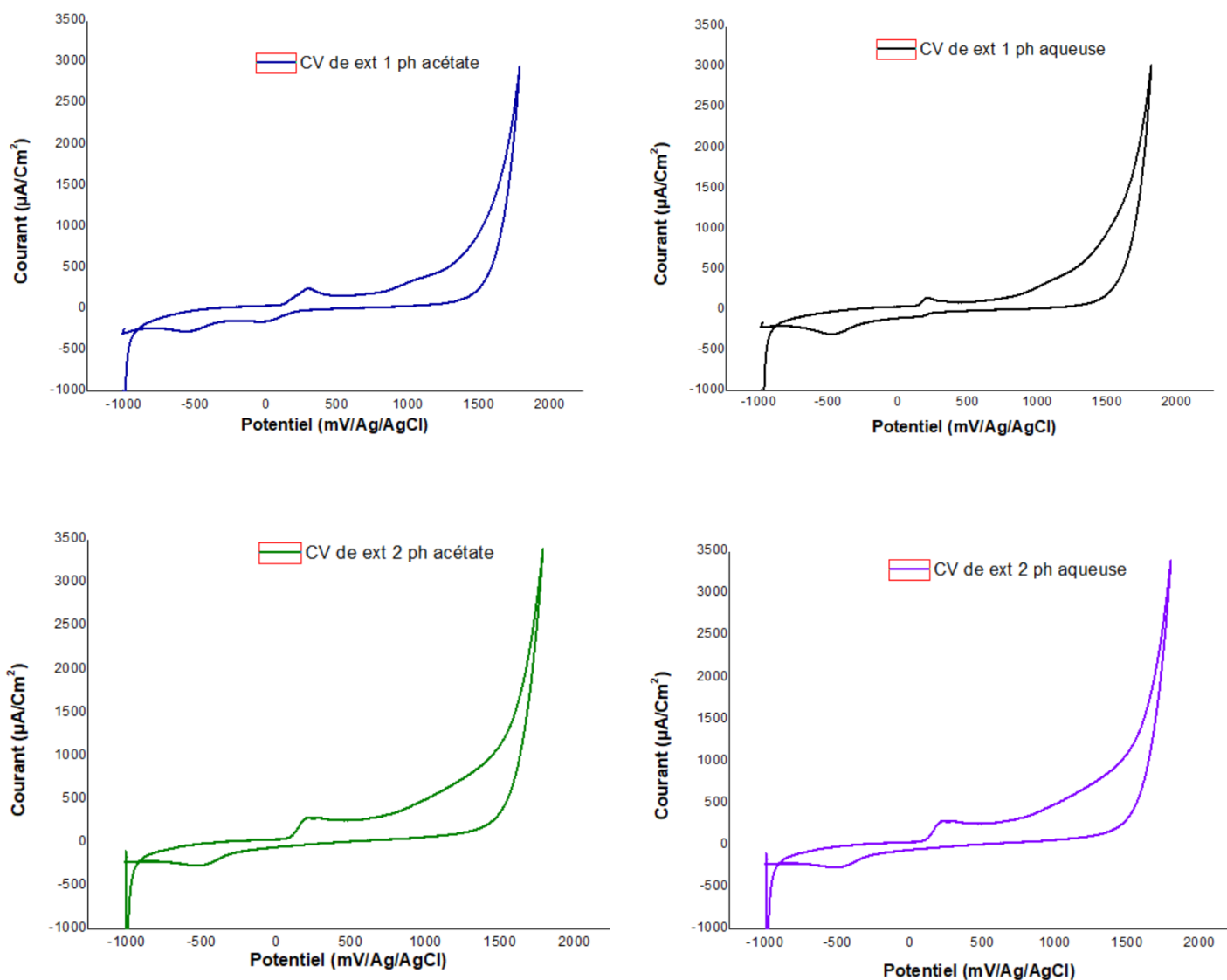


Figure 19 : CV du tampon et de l'Ext 1 (Feuille d'olivier) et l'Ext 2 (clou de girofle)

c).2 Voltammétrie à impulsions différentielles des extraits

Les courbes obtenues par (DPV) pour les différents extraits ajoutés à la solution tampon révèlent l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation, situé entre 100 et 500 mV, nous commençons par analyser l'extrait 1, qui présente les feuilles d'olivier.

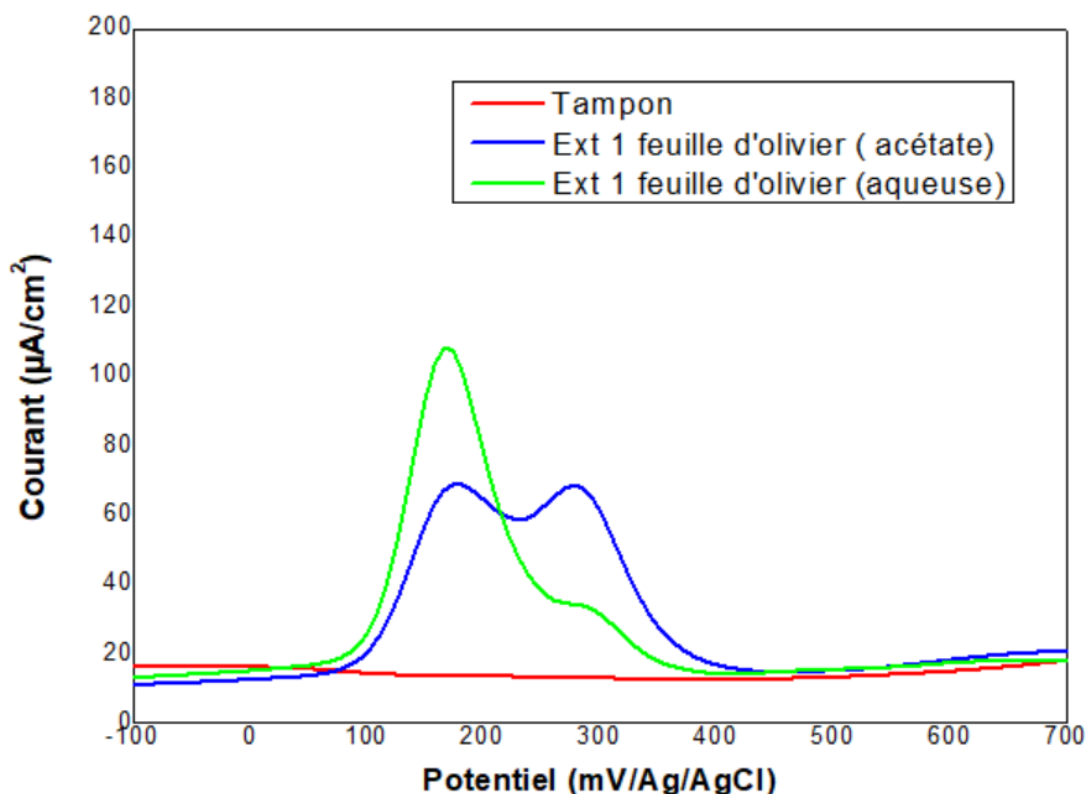


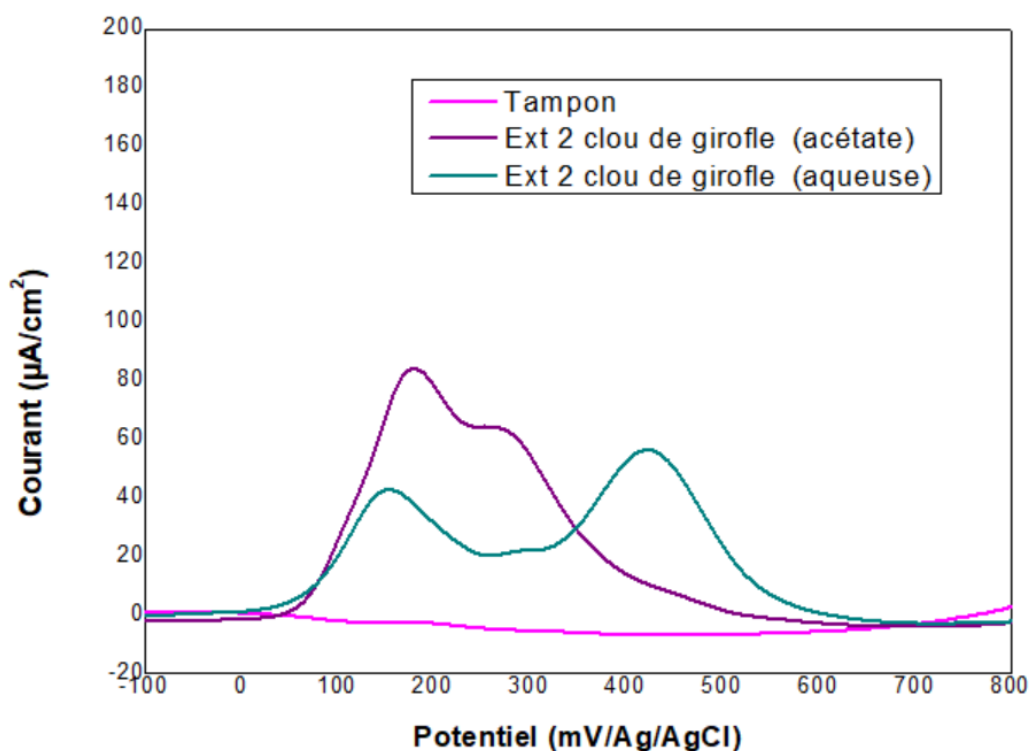
Figure 20 : DPV de l'Ext 1 (Feuille d'olivier) avec le tampon.

Sur la figure 20, on observe les réponses DPV de l'Ext 1 (Feuille d'olivier). La courbe vert, correspondant fraction aqueux, révèle deux pics d'oxydation bien définis de 166 mV et 293 mV, avec des intensités respectives 110 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Quant à la fraction acétate (courbe bleu), il présente également deux pics aux 174 mV et 277 mV, mais avec des courants, ne dépassant pas 65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La courbe du tampon (rouge) reste quasi-linéaire, sans activité notable. Ces données mettent en évidence une meilleure réactivité électrochimique de l'extrait fraction aqueux, par contre en fraction acétate, cette réactivité était moins marquée que prévu selon les méthodes chimiques.

Tableau 7 : Paramètres électrochimiques de l'Extrait 1 Feuille d'olivier

Extrait		E_{a1} (mV/Ag/AgCl)	I_{a1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{a2} (mV/Ag/AgCl)	I_{a2} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Feuille d'olivier	aqueuse	166,3	110	293,2	30
	acétate	174,2	65	277,4	65

Après l'extrait 1, nous passons maintenant à l'extrait 2 qui présente les clous de girofle.

**Figure 21:** DPV de l'Ext 2 (clou de girofle) avec le tampon

La figure 21 présente les courbes DPV de l'Ext 2 (clou de girofle) pour fraction acétate (courbe violette), on observe deux pics d'oxydation à environ 180 mV et 290 mV avec des intensités maximales atteignant respectivement environ 86 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dans la fraction aqueuse (courbe verte), deux pics apparaissent aussi autour de 150 mV et 430 mV, mais avec des courants

ne dépassant pas $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le tampon (courbe rose) ne montre aucune réponse significative, ce qui confirme que les signaux observés sont dus à la présence de composés phénoliques dans l'extrait. Ces données mettent en évidence une meilleure réactivité électrochimique de l'extrait fraction acétate, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par les méthodes chimique.

Tableau 8 : Paramètres électrochimiques de l'Extrait 2 clou de girofle

Extrait		E_{a1} (mV/Ag/AgCl)	I_{a1} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{a2} (mV/Ag/AgCl)	I_{a2} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Clou de girofle	aqueuse	150,4	40	428,1	53
	acétate	182,1	86	269	65

Partie II : propriétés inhibitrices d'une substance naturelle

Dans cette partie, nous avons étudié notre échantillon (X70) en utilisant la méthode de Tafel.

II.1. Étude de l'acier X70 dans HCl

La courbe de polarisation obtenue en absence de l'inhibiteur (Blanc) montre un courant de corrosion élevé ($I_{\text{corr}} = 56,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), ce qui indique une vitesse de corrosion importante. Le potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -355 \text{ mV}$).

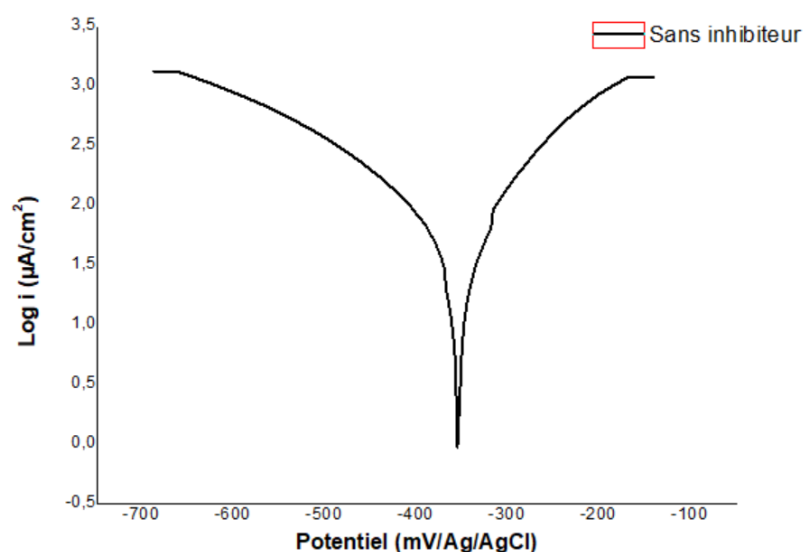


Figure 22 : Courbe de polarisation de Blanc

II.2. Étude de l'acier X70 dans HCl en présence d'une substance naturelle

En présence d'une substance naturelle, une modification significative des paramètres de corrosion a été enregistrée. Pour cette étude, nous avons choisi la fraction acétate pour les deux extraits, car elle s'est révélée être la plus active. Les résultats suivants illustrent l'effet de l'extrait sur le métal étudié, **donc nous commençons par l'extrait 1 en étudiant ses courbes de Tafel.**

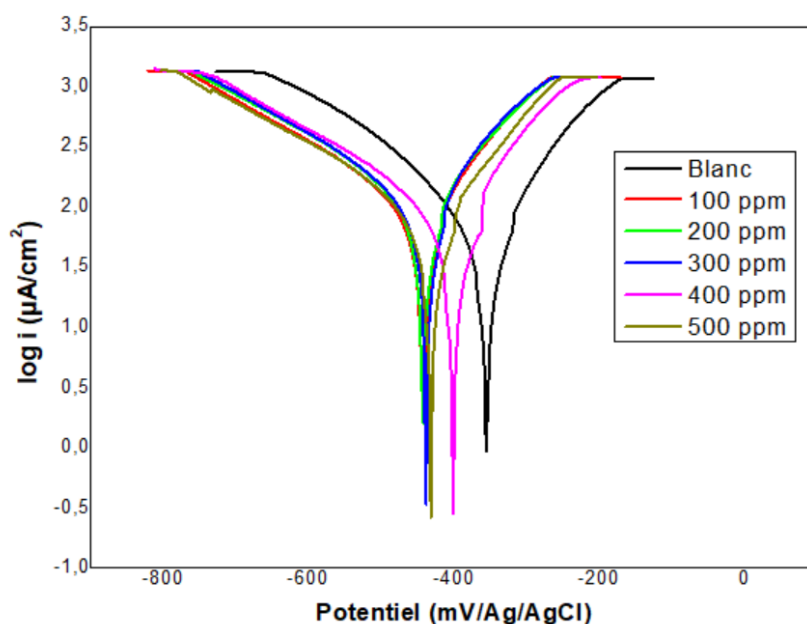


Figure 23 : Courbes de polarisation de différent concentration de l'Ext 1 (Feuille d'olivier) avec le blanc.

La figure 23 montre les courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'extrait 1 (Feuille d'olivier) comparées à l'échantillon blanc. On observe que l'augmentation de la concentration de l'extrait entraîne une diminution du courant de corrosion, ce qui indique une réduction significative du taux de corrosion.

Tableau 9 : Données issues des courbes de Tafel de différente concentration de l'Ext 1 (Feuille d'olivier).

Extrait	Concentration (mg/L)	Concentration ppm	E-Corr (mV/Ag/AgCl)	I-Corr (μ A)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	Efficacité %
Blanc	0	0	-355	56,8	178	283	--
Extrait 1 (Feuille d'olivier)	1,75	100	-442	34,99	110	162	38,4
	3,5	200	-443	28,19	86,1	104	50,3
	5,25	300	-438	25,3	75,6	104,6	55,4
	7	400	-401	20,1	92,3	144	64,6
	8,75	500	-431	15,92	76,1	84,4	71,9

Les données extraites des courbes de Tafel sont résumées dans le tableau 9 . Le courant de corrosion passe de 56,6 μ A/cm² pour l'échantillon blanc à 15,92 μ A/cm² pour la concentration maximale (500 ppm), ce qui correspond à une efficacité de 71,9 %. Cette amélioration progressive de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de la concentration montre que l'extrait agit efficacement comme inhibiteur.

Après avoir étudié l'extrait 1 à travers ses courbes de Tafel, nous passons maintenant à l'extrait 2.

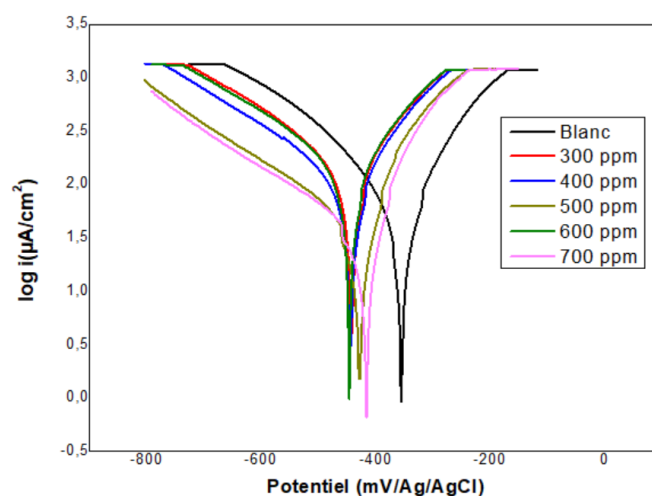


Figure 24 : Courbes de polarisation de différente concentration de l'Ext 2 (clou de girofle) avec le blanc

La figure 24 montre les courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'extrait 2 (clou de girofle) comparées à l'échantillon blanc. On observe que l'augmentation de la concentration de l'extrait entraîne une diminution du courant de corrosion, ce qui indique une réduction significative du taux de corrosion.

Tableau 10 : Données issues des courbes de Tafel de différente concentration de l'Ext 2 (clou de girofle).

Extrait	Concentration (mg/L)	Concentration ppm	E-Corr (mV/Ag/AgCl)	I _{Corr} (μA)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	Efficacité %
Blanc	0	0	-355	56,8	178	283	-
Extrait 2 (Clou de Girofle)	3,63	300	-439	35,01	116,58	141,17	38,3
	4,84	400	-443	27,54	89,1	125,1	51,5
	6,05	500	-428	23,79	80	100,4	58,1
	7,26	600	-446	20,9	59,01	59,5	63,2
	8,47	700	-416	16,26	92,1	356	71,7

Les données du tableau 10 confirment cette tendance. Le courant de corrosion diminue progressivement en passant de 35,01 μA pour 300 ppm à 16,26 μA pour 700 ppm. Cela se traduit par une efficacité de l'inhibition qui passe de 38,36 % à 71,73 %.

Cette évolution montre que l'extrait de clou de girofle possède une bonne capacité à ralentir le phénomène de corrosion, surtout à forte concentration.

II.3. Étude des isothermes d'adsorption

Les résultats obtenus pour l'extrait 1 (feuille d'olivier) et l'extrait 2 (clou de girofle) montrent un bon ajustement au modèle d'isotherme de Frumkin, avec des coefficients de corrélation R² élevés.

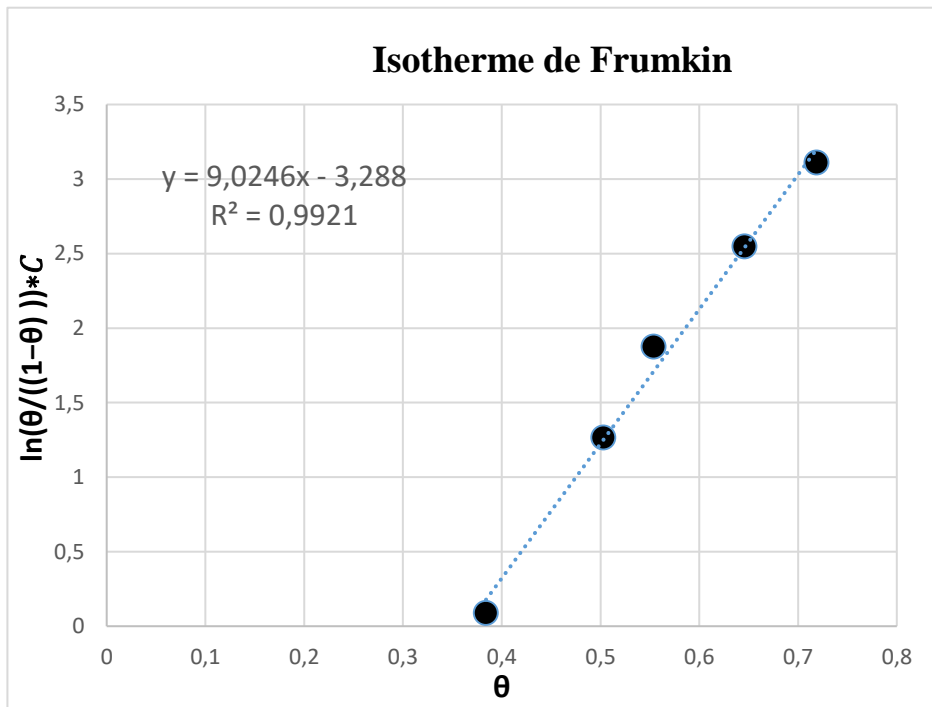


Figure 25 : Modèle de Frumkin pour l'Extrait 1 (Feuille d'olivier)

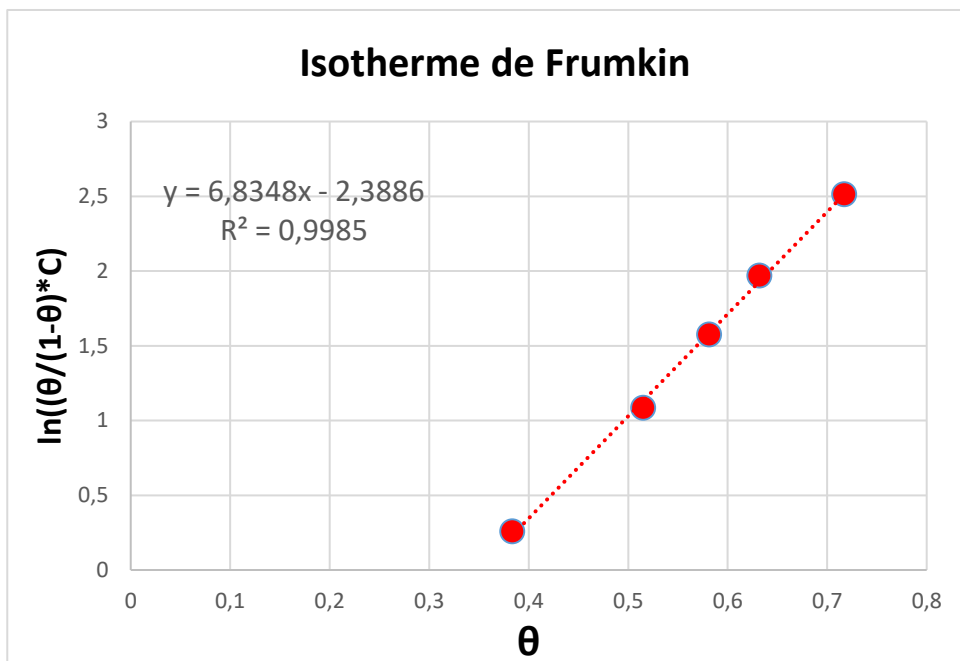


Figure 26 : Modèle de Frumkin pour l'Extrait 2 (clou de girofle)

L'étude de l'adsorption selon le modèle de Frumkin pour l'Extrait 1 (Feuille d'olivier) et 2 (Clou de girofle) a donné un bon coefficient de corrélation élevé, ce qui indique que l'adsorption de l'Extrait se réalise sur une surface hétérogène comportant des sites d'énergie d'adsorption variés, et qu'elle est accompagnée d'interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées.

Afin d'approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption, le ΔG_{ads}^0 a été calculée à partir des constantes d'équilibre K_{ads} pour chaque extrait avec la relation suivant :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(1000K_{ads})$$

Tableau 11 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption

Extraits	R ²	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (Kj/mol)	Adsorption
Extrait 1 Feuille d'olivier	0,9921	$3,73 \cdot 10^{-2}$	-8,71	Physique
Extrait 2 clou de girofle	0,9985	$9,18 \times 10^{-2}$	-11,19	physique

Ce tableau représente les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des deux extraits testés : Feuille d'olivier et Clou de girofle.

Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption pour les deux extraits (-8,71 et -11,19 kJ/mol) indiquent que le processus d'adsorption est spontané. De plus, ces valeurs étant comprises entre 0 et -20 kJ/mol, cela suggère que l'adsorption est de nature physique (physisorption), caractérisée par des interactions faibles, telles que les attractions électrostatiques.

Les résultats obtenus à partir des différents modèles d'adsorption appliqués à l'extrait 1 et 2 sont présentés dans ces tableaux

Tableau 12 : Paramètres thermodynamique des isothermes d'adsorption pour l'extrait 1 (Feuille d'olivier)

Extrait	Les modèles	R ²	K _{ads}	ΔG° _{ads} (Kj/mol)
Feuille d'olivier	Langmuir	0,977	32.10 ⁻²	-14,29
	Temkin	0,9665	13,14	-23,49
	Freundlich	0,9886	30,9.10 ⁻²	-14,20
	Frumkin	0,9921	3,73.10 ⁻²	-8,71
	El-Awady	0,9579	36.10 ⁻²	-14,58

Tableau 13 : Paramètres thermodynamique des isothermes d'adsorption pour l'extrait 2 (clou de girofle)

Extrait	Les modèles	R ²	K _{ads}	ΔG° _{ads} (Kj/mol)
Clou de Girofle	Langmuir	0,9218	14.10 ⁻²	-12,24
	Temkin	0,9883	60.10 ⁻²	-15,84
	Freundlich	0,9763	30,4	-25,57
	Frumkin	0,9985	9,18.10 ⁻²	-11,19
	El-Awady	0,9852	20 .10 ⁻²	-13,12

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour différents modèles d'adsorption afin d'évaluer la spontanéité et la nature du processus d'adsorption des deux extraits sur la surface métallique. Les résultats obtenus, présentés dans les tableaux 12 et 13, montrent que les valeurs de ΔG°_{ads} se situent majoritairement entre -8 et -25 kJ/mol, ce qui suggère que l'adsorption est de nature physique à mixte. Néanmoins le modèle qui donne le facteur de corrélation le plus élevé est celui de Frumkin (i.e : R²=0,9985). L'ajustement du modèle d'adsorption de **Frumkin** aux résultats expérimentaux obtenus pour les deux extraits naturels testés sur l'acier X70 suggère que le processus d'adsorption ne suit pas un comportement idéal, contrairement à ce que décrirait le modèle de Langmuir. En effet, le modèle de Frumkin prend

en compte **les interactions latérales entre les molécules adsorbées** (attractives ou répulsives), ce qui permet une description plus réaliste du phénomène d'adsorption dans un système réel.

Ce bon ajustement signifie que les molécules issues des extraits naturels interagissent entre elles une fois adsorbées sur la surface métallique. Cela peut être lié à la **complexité structurale des composés bioactifs** présents dans les extraits, tels que les polyphénols, les flavonoïdes, ou autres antioxydants, qui peuvent former des liaisons hydrogène ou des interactions π - π , renforçant ainsi leur rétention à la surface de l'acier.

Par ailleurs, le fait que ce modèle convienne bien pour **les deux extraits** testés indique une similitude dans leur mode d'interaction avec la surface métallique, bien qu'ils puissent différer en composition. Cela témoigne aussi d'une **adsorption en couche unique**, influencée par des interactions non négligeables entre adsorbats, ce qui est cohérent avec les conditions réelles dans lesquelles ces extraits sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

Enfin, ce résultat souligne l'importance de considérer des modèles plus élaborés que Langmuir ou Freundlich lorsque l'on travaille avec des systèmes complexes comme ceux impliquant des extraits végétaux naturels.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité antioxydante et l'activité inhibitrice de corrosion de deux extraits phénoliques naturels, en combinant des approches analytiques classiques et électrochimiques. L'activité antioxydante a été mesurée à l'aide de deux méthodes chimiques (tests DPPH et ABTS) ainsi que d'une méthode électrochimique, à savoir la voltammétrie cyclique et la voltammétrie différentielle à impulsions (DPV). L'effet anticorrosion a, quant à lui, été étudié par analyse électrochimique sur l'acier X70 soumis à un environnement acide, en présence des extraits étudiés.

Dans un premier temps, une extraction puis une analyse quantitative des composés phénoliques ont été réalisées. Les rendements d'extraction varient d'un extrait à l'autre, atteignant **17,5 %** pour l'extrait 1 (feuille d'olivier) et **12,1 %** pour l'extrait 2 (clou de girofle). Les teneurs en polyphénols totaux varient entre **14,88 et 49,97 mg EAG/g MS**, avec une concentration maximale enregistrée pour la **fraction acétate de clou de girofle ($49,97 \pm 1,97$ mg EAG/g MS)**, suivie de sa **fraction aqueuse ($46,01 \pm 1,87$ mg EAG/g MS)** et de la **fraction acétate des feuilles d'olivier ($40,79 \pm 0,21$ mg EAG/g MS)**.

Concernant les flavonoïdes totaux, les concentrations restent globalement faibles, variant entre **$0,52 \pm 0,07$ et $1,35 \pm 0,21$ mg EQ/g MS**. La teneur la plus élevée a été obtenue pour la **fraction acétate des feuilles d'olivier**.

L'évaluation de l'activité antioxydante a révélé des différences significatives entre les extraits, tant en fonction de la plante que de la méthode utilisée. Les tests chimiques (DPPH et ABTS) ont montré que la **fraction acétate du clou de girofle**, particulièrement riche en polyphénols, présentait la meilleure activité antioxydante avec des **valeurs d'IC50 de $1,32$ µg/mL (DPPH) et $6,77$ µg/mL (ABTS)**. La **fraction acétate de l'olivier** a également affiché une activité intéressante (**IC50 = $9,59$ µg/mL**), supérieure à celle de sa fraction aqueuse.

Les tests électrochimiques, notamment la voltammétrie différentielle à impulsions (DPV), ont permis de caractériser le comportement redox des extraits dans un intervalle de potentiel compris entre -100 mV et $+500$ mV. Les courbes DPV ont révélé deux types de pics distincts pour les extraits de clou de girofle et de feuille d'olivier. En particulier, les courbes obtenues

pour l'acide gallique et la catéchine ont mis en évidence une augmentation du courant proportionnelle à la concentration, confirmant la sensibilité de la méthode.

Un contraste a été observé entre les résultats électrochimiques et chimiques pour la **fraction aqueuse des feuilles d'olivier**, où l'activité antioxydante était élevée en électrochimie, mais modeste selon les tests DPPH/ABTS. En revanche, une bonne concordance entre les deux approches a été notée pour la **fraction acétate de clou de girofle**.

L'étude de l'effet inhibiteur de corrosion sur l'acier X70 en milieu HCl 0,5 M a démontré l'efficacité des extraits naturels, notamment des **fractions acétates**. Les courbes de polarisation de type Tafel ont mis en évidence une réduction significative du courant de corrosion. Pour la **fraction acétate de feuille d'olivier**, le courant est passé de **56,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (échantillon blanc)** à **15,92 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 500 ppm**, soit une efficacité inhibitrice de **71,9 %**. Pour la **fraction acétate de clou de girofle**, une efficacité comparable a été atteinte (**71,73 % à 700 ppm**). Cette efficacité augmente avec la concentration, ce qui confirme l'effet dose-dépendant des composés actifs.

Enfin, l'étude des isothermes d'adsorption a montré une bonne adéquation avec le **modèle de Frumkin**, caractérisé par des coefficients de corrélation élevés. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption (**-8,71 et -11,19 kJ/mol**) indiquent un **processus spontané de physisorption**, suggérant des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

En conclusion, les extraits phénoliques naturels étudiés, et en particulier les **fractions acétates de clou de girofle et de feuilles d'olivier**, présentent un double potentiel en tant qu'agents **antioxydants puissants** et **inhibiteurs de corrosion efficaces**. Leur efficacité, leur disponibilité naturelle et leur caractère écologique en font des candidats prometteurs pour des applications dans le domaine de la protection des matériaux.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

Andrienko, D. (2008). *Introduction to Electrochemistry*. Max Planck Institute for Polymer Research.

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.).

Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, **28**(1), 25–30.

Bouayed, J., & Bohn, T. (2010). Exogenous antioxidants—Double-edged swords in cellular redox state : Health beneficial effects at physiologic doses versus deleterious effects at high doses. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, **3**(4), 228–237.

Dorman HJD, Hiltunen R (2004). Fe (II) reductive and free radical scavenging properties of summer savory (*Satureja hortensis* L.) extract and subfractions. *Food Chem.*, **88**: 193-199.

Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.

Harborne J. B., Williams C. A. 2000 .advances in flavonoidresearchsince 1992.*Phytochemistry*. **55**. p 481-504

Hazzit, M. B. (2015). Les sites sécréteurs de quelques plantes aromatiques et médicinales d'Algérie. *AGROBIOLOGIA*, **5**(1), 38–42.

Ituen, E., Akaranta, O., & James, A. (2017). Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chemical Science International Journal*, **18**(1), 1–34.

Jones, D.A., Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed., Prentice Hall, 1996.

Labbaci, N. (2022). Évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion "MEDACHAUD". Université Badji Mokhtar - Annaba.

Matkowski A., Tasarz P. and Szypuła E., (2008). Antioxidant activity of herb extracts from five medicinal plants from Lamiaceae, subfamily Lamioideae. *Journal of Medicinal Plants Research*, **2** (11) : 321-330.

Merghem R. (2009). *Element de biochimie végétale*. 16*24.Ed, Bahaeddine. Algérie.

McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Springer.

Nawaz, M. A., et al. (2006). *Phenolic compounds in plants : Sources, classification, and their role in human health. Journal of Food Science and Technology*, 43(3), 223–229.

Quraishi, M. A., & Sardar, R. (2003). Adsorption behavior and corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some organic compound. *Corrosion Science*, 45(2), 253–265.

Rached W, Benamar H, Bennaceur M, Marouf A (2010) Screening of the antioxidant potential of some Algerian indigenous plants. *J Biol Sci* 10: 316–24

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231–1237.

San Miguel-Chávez, R. (2017). Phenolic Antioxidant Capacity : A Review of the State of the Art. *Phenolic Compounds – Biological*, 59-74.

Singleton V L, J.R.Rossi, 1965 « Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphothungstic acid » *Am. J. Enol. Vitic*, Vol. (16), page : 144.

Zeghad, N., Merghem R (2013) Antioxidant and antibacterial activities of *Thymus vulgaris* L. *Medicinal and Aromatic plant Research Journal*, 1(1) : 5-11

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'action anticorrosion et l'activité antioxydante des extraits phénoliques en mesurant l'activité antioxydante par deux méthodes chimiques (Test DPPH et ABTS) et une méthode électrochimique (La Voltammétrie cyclique, DPV). Quant à l'action anticorrosion, elle a été évaluée par l'analyse de la protection offerte par les extraits sur l'acier X70 exposés à des milieux corrosifs. Dans la première partie de ce travail, nous avons réalisé une extraction puis une analyse quantitative des composés phénoliques présents dans deux plantes : Clou de girofle, Olivier cultivé. Les résultats obtenus montrent que « clou de girofle » possède la meilleure teneur. L'activité antioxydante mesurée par les deux tests de DPPH et ABTS et de la Voltammétrie cyclique montre que les deux plantes étudiées possèdent des activités antioxydantes. L'étude de l'action anticorrosion a révélé que les extraits présentent une activité inhibitrice significative. L'analyse des isothermes d'adsorption a permis de mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre les molécules actives et la surface métallique. Les données expérimentales s'ajustent au modèle de Frumkin, ce qui suggère des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface métallique et une adsorption de type physique.

Abstract

The objective of this work is to study the anticorrosion action and antioxidant activity of phenolic extracts by measuring the antioxidant activity by two chemical methods (DPPH and ABTS Test) and an electrochemical method (CV, DPV). As for the anticorrosion action, it was evaluated by analyzing the protection offered by the extracts on X70 steel exposed to corrosive environments. In the first part of this work, we carried out an extraction and then a quantitative analysis of the phenolic compounds present in two plants: Clove, cultivated olive tree. The results obtained show that "Clove" has the best content. The antioxidant activity measured by the two DPPH and ABTS tests and Cyclic Voltammetry shows that the two plants studied have antioxidant activities. The study of the anticorrosion action revealed that the extracts have significant inhibitory activity. The analysis of adsorption isotherms provided a better understanding of the interaction mechanism between the active molecules and the metal surface. The experimental data fit the Frumkin model, which suggests electrostatic interactions between the inhibitor molecules and the metal surface and physical-type adsorption.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير مضادات التآكل ونشاط مضادات الأكسدة للمستخلصات الفينولية عن طريق قياس نشاط مضادات الأكسدة بطريقتين كيميائيتين (اختبار DPPH و ABTS) وطريقة كهروكيميائية (DPV, CV). أما بالنسبة لتأثيره المضاد للتآكل، فقد تم تقييمه من خلال تحليل الحماية التي توفرها المستخلصات على الفولاذ X70 المعرض للبيئات المسببة للتآكل. في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا باستخراج وتحليل كمي للمركبات الفينولية الموجودة في نباتي: القرنفل، وأوراق الزيتون. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن "القرنفل" يحتوي على أفضل محتوى. يُظهر النشاط المضاد للأكسدة الذي تم قياسه من خلال اختبارات DPPH و ABTS والفولتية الدورية أن كلا النباتين المدروسين يمتلكان أنشطة مضادة للأكسدة. أظهرت دراسة تأثير مضادات التآكل أن المستخلصات تظهر نشاطاً مثبطاً كبيراً. أدى تحليل منحنيات الامتزاز إلى فهم أفضل لآلية التفاعل بين الجزيئات النشطة و سطح المعدن، وتتناسب البيانات التجريبية مع نموذج فرومكين، الذي يشير إلى تفاعلات كهروستاتيكية بين جزيئات المثبط و سطح المعدن والامتصاص من النوع الفيزيائي.