

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITE KASDI MERBAH- OUARGLA

FACULTE DES MATHÉMATIQUES ET SCIENCES DE LA MATIÈRE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

DOCTEUR EN SCIENCES

SPÉCIALITÉ : Chimie

OPTION : Chimie organique

PAR : Aissa TOUNSI

**Evaluation de l'activité antioxydante et de l'effet
anticorrosif des extraits phénoliques de plantes locales
(*Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla*)**

Soutenu publiquement le 23/01/2020 devant le jury composé de :

M. Mohamed HADJADJ	Professeur	Université Kasdi Merbah- Ouargla	Président
M. Touhami LANEZ	Professeur	Université d'El Oued	Examineur
M. Lazhar BECHKI	Professeur	Université de Ghardaïa	Examineur
M ^{lle} . Zehour RAHMANI	MCA	Université Kasdi Merbah- Ouargla	Examineur
M. Mokhtar SAIDI	Professeur	Université Kasdi Merbah- Ouargla	Directeur de thèse
M. Mohamed YOUSFI	Professeur	Université Amar Telidji- Laghouat	Co-directeur de thèse

Dédicace

En hommage à la mémoire de mon cher père

À ma très chère mère

À ma chère épouse

À mes frères, mes sœurs et ma famille

À tous mes collègues et amis

À tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon DIEU qui nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail, en espérant qu'il sera utile de porter quelque chose à la science.

Ce travail de thèse a été effectué au sein de Laboratoire de Recherche des Sciences Fondamentales à l'université Amar Telidji de Laghouat et au laboratoire d'électrochimie de l'Université de Kasdi Merbah de Ouargla.

Tout d'abord Je remercie très chaleureusement monsieur Mohamed YOUSFI Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat et monsieur Mokhtar SAIDI Professeur à l'université de Kasdi Merbah de Ouargla d'avoir accepté de diriger ce travail, ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont apporté et pour leur intérêt constant qu'ils m'ont cessé d'accorder à l'orientation et à la réalisation de cette thèse. Qu'ils trouvent ici mes sentiments de gratitude.

Je tiens par ailleurs à témoigner toute ma reconnaissance à monsieur Mohamed HADJADJ, Professeur à l'université de Ouargla qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je remercie également les membres de jury, M. Touhami LANEZ, professeur à l'université d'El Oued, M. Lazhar BECHKI, professeur à l'université de Ghardaïa et Mlle. Zehour RAHMANI, maître de conférences à l'université de Ouargla pour le temps qu'ils ont bien voulu consacrer à lire et à juger le travail en tant que examinateurs de ma thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à monsieur Omar DJERIDANE Professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, son soutien et ses lectures attentives. Je lui en suis très reconnaissant de m'avoir aidé à surmonter les conditions difficiles que j'ai affrontées afin de finaliser ce mémoire.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mlle Messaouda DAKMOUCHE Maître de Conférences à l'université de Kasdi Merbah de Ouargla, pour leur précieuse aide dans la réalisation des essais électrochimique à son laboratoire.

Finalement, je remercie toutes les personnes que je n'ai pas pu citer leurs noms ici, et qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

RESUME

Ce travail s'articule autour de deux axes. L'un porte sur la valorisation phytochimique de *Plantago ciliata* et *Thymelaea microphylla*, deux plantes médicinales de la région de Laghouat et l'autre sur la mise en évidence de l'activité anticorrosive des extraits de ces plantes.

La capacité antioxydante des extraits des parties aériennes de *Plantago ciliata* et *Thymelaea microphylla*, a été étudiée. L'estimation quantitative des polyphénols totaux et des flavonoïdes a révélé que *Thymelaea microphylla* présente des teneurs élevées en phénols totaux ($12.33 \pm 0.01 - 4.35 \pm 0.04$ mg EAG/g) et en flavonoïdes ($5.2 \pm 0.08 - 1.09 \pm 0.05$ mg ECa/g) comparativement au *Plantago ciliata*. Cependant, les bonnes teneurs en phénols totaux et en flavonoïdes ont été obtenues par le système méthanol /eau (80/20). Le pouvoir antiradicalaire mesuré par le test au DPPH a montré que l'extrait PM3 a exposé un effet antioxydant très important comparativement aux antioxydants de références (BHA, Vit C et vit E) avec une valeur d'EC₅₀ égale à 3.50 ± 0.05 mg/l. Par contre, tous les extraits testés ont dévoilé des pouvoirs réducteurs mesurés par le test au PPM supérieurs aux antioxydants de références.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des extraits PM3 et TM3 sur la corrosion de l'acier XC52 en milieu acide HCl 1M. Les résultats obtenus par la méthode de perte de masse ont prouvé que l'efficacité inhibitrice de ces composés varie d'un composé à un autre. Le maximum d'efficacité obtenue par l'extrait PM3 est 53,57 % à une concentration de 5 ppm, et 58,91 % pour l'extrait TM3 à 5 ppm. De plus, l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits par la méthode de Tafel, a prouvé que l'extrait PM3 est le plus efficace à la concentration de 20 ppm avec une efficacité inhibitrice égale à 60,58 %. Concernant la méthode d'impédance, on a trouvé que le rendement inhibiteur augmente avec la concentration des extraits qui atteint la valeur 83,07% à 25ppm pour l'extrait PM3 et 79,46% à 20ppm pour l'extrait TM3. Les deux inhibiteurs étudiés ont montré que l'adsorption sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Mots clés : *Plantago ciliata*; *Thymelaea microphylla*; Polyphénols; capacité antioxydante; inhibiteur de corrosion; acier XC52; adsorption.

ABSTARCT

This work is structured around two axes. The first part is focused on the phytochemical characterization of two medicinal plants in the Laghouat region: *Plantago ciliata* and *Thymelaea microphylla*, and the second one is concentrated in the anti-corrosive effect of these plants extracts.

The antioxidant capacity of aerial parts extracts of *Plantago ciliata* and *Thymelaea microphylla* has been studied. The quantitative estimation of total phenolics and flavonoids revealed that *Thymelaea microphylla* had the highest total phenolic content (12.33 ± 0.01 - 4.35 ± 0.04 mg GAE / g) and flavonoids (5.2 ± 0.08 - 1.09 ± 0.05 mg CaE / g) when compared to *Plantago ciliata* extracts. However, the highest total phenolic and flavonoids contents were obtained using methanol/water (80/20) as extraction solvent system. The antiradical power measured by the DPPH assay showed that PM3 extract exhibited significantly higher antioxidant effect when compared with standard antioxidants (BHA, Vit. C and Vit. E) with an EC₅₀ value equal to 3.50 ± 0.05 mg / l. On the other hand, all tested extracts revealed reducing powers measured by the PPM method higher than standard antioxidants.

The second part of this work was focused to the evaluation of the inhibitory effect of PM3 and TM3 extracts on the corrosion of XC52 steel in 1M HCl acid medium. The results of mass loss for the corrosion inhibition proved that the maximum efficiency obtained by the PM3 extract was 53.57% at a concentration of 5 ppm, and 58.91% for the TM3 extract at 5 ppm. In addition, the inhibitory efficacy of the extracts by the Tafel method proved that PM3 extract is the most effective at the concentration of 20 ppm with an inhibitory efficiency equal to 60.58%. In the impedance method, the inhibitory yield increases with the concentration of the extracts which reaches the value of 83.07% at 25 ppm for the PM3 extract and 79.46% at 20 ppm for the TM3 extract. Finally, the adsorption of the inhibitors (PM3 and TM3) from HCl solution on the steel surface obeys the Langmuir adsorption isotherm.

Keywords: *Plantago ciliata*; *Thymelaea microphylla*; Polyphenols; Antioxidant capacity; corrosion inhibitor; XC52 steel; adsorption.

ملخص

يتمحور هذا العمل حول موضوعين، الأول حول تقدير الفعالية المضادة للأوكسدة لمستخلصات نبتتين من ولاية الاغواط *Plantago ciliata* و *Thymelaea microphylla*، أما الثاني فحول دراسة الفعالية التثبيطية لهذه المستخلصات ضد تآكل الفولاذ XC52 في وسط حمضي (1M) HCl.

من خلال النتائج المتحصل عليها يظهر لنا جليا وجود المركبات الفينولية بكميات متفاوتة في الجزء الهوائي من النبتتين المدروستين، فالنتائج بينت ان نبتة *Thymelaea microphylla* بها الكمية الأكبر من المركبات الفينولية، حيث تراوحت كمية هذه الأخيرة بين $(0.01 \pm 12.33 - 0.04 \pm 4.35)$ مغ مكافئ لحمض الغاليك)، بينما كانت كمية الفلافونويدات تتراوح بين $(0.08 \pm 5.2 - 0.05 \pm 1.09)$ مغ مكافئ للكاتشين). تم الحصول على النسب الأكبر من مجموع الفينولات وفلافونيدات بواسطة الوسط الميثانول / الماء (20/80). بينت نتائج تقدير الفعالية المضادة للأوكسدة باستعمال اختبار DPPH أن مستخلص PM3 له تأثير مضاد للأوكسدة كبير مقارنة بالمستخلصات الأخرى و بمضادات الاكسدة المرجعية (BHA, فيتامين C و فيتامين E)، بقيمة EC_{50} تساوي 0.05 ± 3.5 مغ/ل. من ناحية أخرى، كشفت جميع المستخلصات عن فعالية مضادة للأوكسدة باستعمال اختبار PPM أكبر من مضادات الأوكسدة المرجعية.

تم تخصيص الجزء الثاني من هذا العمل لتقييم القدرة التثبيطية لمستخلصين هما PM3 و TM3 على تآكل الفولاذ XC52 في وسط حمضي (1M) HCl بثلاثة طرق: طريقة فقدان الكتلة و طريقتين كهروكيميائيتين منحنيات الاستقطابية والممانعة الكهروكيميائية. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة طريقة فقدان الكتلة أن الكفاءة المثبطة لهذه المركبات تختلف من مركب إلى آخر. أقصى كفاءة تم الحصول عليها من خلاصة PM3 هي 53.57% بتركيز 5ppm، و 58.91% لمستخلص TM3 عند 5ppm أيضا. بالإضافة إلى ذلك، أثبتت دراسة الفعالية المثبطة للمستخلصين باستخدام طريقة تافل أن مستخلص الـ PM3 هو الأكثر فعالية عند تركيز 20ppm مع كفاءة مثبطة تعادل 60.58%. وفيما يتعلق بطريقة الممانعة، فقد لاحظنا أن زيادة التثبيط تزيد بزيادة تركيز المستخلصين حيث وصلت إلى 83.07% عند 25ppm لمستخلص PM3 و 79.46% عند 20ppm لمستخلص TM3. في الأخير وجدنا أن المستخلصين امتزا على سطح الفولاذ وفق إمتزاز Langmuir.

الكلمات المفتاحية: *Thymelaea microphylla*, *Plantago ciliata*, البوليفينول، مركبات الفلافونويد، القدرة المضادة للأوكسدة، مثبط التآكل، الفولاذ XC52، امتزاز.

Table des matières

Liste des tableaux	i
Liste des figures	iii
Liste des abréviations et symboles	viii
Introduction générale	1

Partie .I. Synthèse bibliographique

Chapitre .I. Le Stress oxydatif et la capacité antioxydante

I.1.	Plantes médicinales et phytothérapie	4
I.2.	Stress oxydatif	5
I.2.1.	Définition	5
I.2.2.	Les radicaux libres	6
I.2.3.	Les espèces réactives de l'oxygène (EOR ou ROS)	6
I.2.4.	Conséquence du stress oxydatif	7
I.3.	Les antioxydants	8
I.3.1.	Définition	8
I.3.2.	Les antioxydants endogènes	8
I.3.3.	Les antioxydants exogènes	9
I.3.3.1.	Antioxydants synthétiques	9
I.3.3.2.	Antioxydants naturels	9
I.4.	Mécanisme d'action des antioxydants	20
I.5.	Les méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante <i>in vitro</i>	20

Chapitre .II. Corrosion, Inhibiteurs et Méthodes électrochimiques

II.1.	Introduction	22
II.2.	Facteurs de la corrosion	23
II.3.	Lutte contre la corrosion	24
II.3.1.	Applications de revêtements	24
II.3.2.	Emploi d'alliage passivable	24
II.3.3.	Utilisation des inhibiteurs	25
II.3.3.1.	Définition	25
II.3.3.2.	Classification des inhibiteurs	25
II.4.	Inhibition de la corrosion en milieu acide	30

II.5.	Type d'adsorption	31
II.5.1.	Adsorption physique	31
II.5.2.	Adsorption chimique	31
II.6.	Les méthodes d'évaluation de la corrosion	33
II.6.1.	Méthode gravimétrique	33
II.6.2.	Méthodes électrochimiques	33
II.6.2.1.	Méthode stationnaire (courbe de polarisation)	34
II.6.2.2.	Méthode transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	36

Partie .II. Partie Expérimentale

Chapitre .III. Matériel et méthodes

III.1.	Matériels	40
III.1.1.	Matériel végétal	40
III.1.1.1.	<i>Plantago ciliata</i> (Desf)	40
III.1.1.2.	<i>Thymelaea microphylla</i> (Coss. et Dur)	42
III.2.	Extraction et analyse quantitative	44
III.2.1.	Méthodes d'extraction	44
III.2.1.1.	Choix des solvants	44
III.2.1.2.	Préparation des extraits	44
III.2.2.	Analyse quantitative des composés phénoliques	45
III.2.2.1.	Dosage des phénols totaux	45
III.2.2.2.	Dosage des flavonoïdes	46
III.3.	Méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante	46
III.3.1.	Test de DPPH	47
III.3.2.	Test de phosphomolybdate (PPM)	49
III.4.	Analyse statistique	50
III.5.	Méthodes d'évaluation de la corrosion	51
III.5.1.	Conditions expérimentales	51
III.5.2.	Méthode gravimétrique	52
III.5.3.	Méthodes électrochimiques	53
III.5.3.1.	Méthode stationnaire (courbes de polarisation)	53
III.5.3.2.	Méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique)	54
III.5.4.	L'isotherme d'adsorption	55

Chapitre .IV. Résultats et Discussion

IV.1.	Rendements des extractions	58
IV.2.	Quantification des composées phénoliques	61
IV.2.1.	Corrélation entre la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes	66
IV.3.	Evaluation de la capacité antioxydante	68
IV.3.1.	Corrélation	74
IV.3.1.1.	Corrélation entre la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH	74
IV.3.1.2.	Corrélation entre la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM	77
IV.3.1.3.	Corrélation entre les deux tests chimiques utilisés	80
IV.4.	Interprétation des résultats obtenus par Analyse en Composante Principale (ACP)	82
IV.5.	Méthodes d'évaluation de la corrosion	85
IV.5.1.	Méthode gravimétrique	85
IV.5.2.	Etude électrochimique	86
IV.5.2.1.	Méthode stationnaire (courbes de polarisation)	86
IV.5.2.2.	Méthode transitoire (Spectroscopie d'impédance électrochimique)	90
IV.5.3.	Effet de la concentration	93
IV.5.4.	Isothermes d'adsorption	94
IV.5.4.1.	Energie libre d'adsorption	97
	Conclusion générale	99
	Références bibliographiques	102
	Annexes	119

Tableau 1	Quelques espèces réactives de l’oxygène	7
Tableau 2	Structure des tocophérols	9
Tableau 3	Les principales classes de composés phénoliques	12
Tableau 4	Principaux acides hydroxybenzoïques	13
Tableau 5	Principaux acides hydroxycinnamiques	14
Tableau 6	Principaux types de coumarines	14
Tableau 7	Principaux facteurs qui intervenant dans les différents phénomènes de corrosion	24
Tableau 8	Les milieux corrosifs utilisés	51
Tableau 9	Concentration et rendement d’extraction des extraits phénoliques	58
Tableau 10	Teneur en phénols totaux et en flavonoïdes dans les plantes étudiées	63
Tableau 11	Valeurs des EC ₅₀ et TAC des différents extraits phénoliques	69
Tableau 12	Matrice de corrélation globale (Coefficient de corrélation de Pearson)	82
Tableau 13	Résultats gravimétriques pour différentes concentrations des inhibiteurs (A et B) pour la corrosion de l’acier dans HCl 1M	85
Tableau 14	Les paramètres électrochimiques et l’efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs A et B pour la corrosion de l’acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation	88
Tableau 15	Les paramètres électrochimiques et l’efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs A et B pour la corrosion de l’acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d’impédance électrochimique	91
Tableau 16	La valeur de coefficient R ² des modèles d’adsorption l’acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs A et B	97
Tableau 17	Les paramètres (K _{ads} et ΔG ^o _{ads}) d’adsorption pour différentes concentrations	98
Tableau 18	Les produits chimiques et les réactifs utilisés	131
Tableau 19	Appareils et instruments utilisés	131

Tableau 20	Composition chimique de d'acier (% massique)	133
Tableau 21	Les photos de l'électrode de travail qui associées par ses courbes de polarisation	134
Tableau 22	Les photos de l'électrode de travail qui associées par ses courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique	135

Figure 1	Déséquilibre entre oxydants et antioxydants	6
Figure 2	Acide Ascorbique	10
Figure 3	Exemples de carotène et xanthophylle	11
Figure 4	Structure de base de flavonoïde	15
Figure 5	Structure Chimique des flavonols	16
Figure 6	Structure de flavones	16
Figure 7	Structure de molécule de flavanone	16
Figure 8	Structure d'Isoflavone	17
Figure 9	Structures d'anthocyanes	17
Figure 10	Réaction des flavonoxy avec les EOR	18
Figure 11	Flavonoïdes et leurs sites proposés pour la chélation des ions métalliques	18
Figure 12	Structure des flavan-3-ol	19
Figure 13	Classement des inhibiteurs de corrosion	26
Figure 14	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte	27
Figure 15	Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	28
Figure 16	Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux	30
Figure 17	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	33
Figure 18	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	35
Figure 19	Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	37

Figure 20	Détermination de la résistance de transfert par spectroscopie d'impédance électrochimique : (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent	39
Figure 21	Photo de <i>Plantago ciliata</i> dans leur aire naturelle	41
Figure 22	Photo de <i>Thymelaea microphylla</i> dans leur aire naturelle	43
Figure 23	Courbes cinétiques représentant la variation de la densité optique en fonction du temps dans le test de DPPH	47
Figure 24	Réduction du radical libre DPPH	48
Figure 25	Courbes cinétiques de la variation de l'absorbance en fonction du temps dans le test du PPM	50
Figure 26	Rendement d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de deux plantes étudiés	59
Figure 27	Rendement d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de deux systèmes de solvants étudiés	60
Figure 28	Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des phénols totaux	61
Figure 29	Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes	62
Figure 30	Teneurs moyennes en phénols totaux et en flavonoïdes des composés phénoliques de plante <i>Plantago ciliata</i>	66
Figure 31	Teneurs moyennes en phénols totaux et en flavonoïdes des composés phénoliques de plante <i>Thymelia microphylla</i>	66
Figure 32	Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes de plante <i>Plantago ciliata</i>	67
Figure 33	Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes de plante <i>Thymelia microphylla</i>	67
Figure 34	Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes dans les plantes étudiées	68
Figure 35	Comparaison entre les valeurs d'EC ₅₀ (Test de DPPH) dans les différents extraits étudiés	71
Figure 36	Comparaison entre les valeurs d'EC ₅₀ (Test de PPM) dans les différents extraits étudiés	72

Figure 37	Comparaison entre les deux tests chimiques utilisés dans la plante <i>Plantago ciliata</i>	73
Figure 38	Comparaison entre les deux tests chimiques utilisés dans la plante <i>Thymelia microphylla</i>	74
Figure 39	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits méthanoliques de plante <i>Plantago ciliata</i>	75
Figure 40	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits méthanoliques de plante <i>Thymelia microphylla</i>	75
Figure 41	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits acétoniques de plante <i>Plantago ciliata</i>	76
Figure 42	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits acétoniques de plante <i>Thymelia microphylla</i>	76
Figure 43	Courbes de corrélation entre les valeurs EC ₅₀ (Test de DPPH) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante <i>Plantago ciliata</i>	77
Figure 44	Courbes de corrélation entre les valeurs EC ₅₀ (Test de DPPH) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante <i>Thymelia microphylla</i>	77
Figure 45	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits méthanoliques de plante <i>Plantago ciliata</i>	78
Figure 46	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits méthanoliques de plante <i>Thymelia microphylla</i>	78
Figure 47	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits acétoniques de plante <i>Plantago ciliata</i>	79
Figure 48	Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits acétoniques de plante <i>Thymelia microphylla</i>	79

Figure 49	Courbes de corrélation entre les valeurs EC ₅₀ (Test de PPM) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante <i>Plantago ciliata</i>	80
Figure 50	Courbes de corrélation entre les valeurs EC ₅₀ (Test de PPM) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante <i>Thymelia microphylla</i>	80
Figure 51	Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans la plante <i>Plantago ciliata</i>	81
Figure 52	Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans la plante <i>Thymelia microphylla</i>	81
Figure 53	Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans les différents extraits étudiés	81
Figure 54	Distribution des variables révélées à partir de l'ACP de 20 extraits étudiés	83
Figure 55	Les courbes de polarisation de l'acier XC 52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs	87
Figure 56	Les courbes de Tafel de l'acier XC 52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs	87
Figure 57	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs	91
Figure 58	Circuit électrique équivalent (CEE)	93
Figure 59	Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des concentrations dans une solution HCl 1M	93
Figure 60	Les isothermes d'adsorption de l'acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur A	95
Figure 61	Les isothermes d'adsorption de l'acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur B	96
Figure 62	Courbes représentant la variation des pourcentages d'inhibition en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante <i>Plantago ciliata</i> dans le test de DPPH	119
Figure 63	Courbes représentant la variation des pourcentages d'inhibition en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante <i>Thymelia microphylla</i> dans le test de DPPH	121
Figure 64	Activité antioxydante des standards dans le test de DPPH	123

Figure 65	Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante <i>Plantago ciliata</i> dans le test de PPM	125
Figure 66	Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante <i>Thymelia microphylla</i> dans le test de PPM	127
Figure 67	Activité antioxydante des standards dans le test du PPM	129
Figure 68	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation	132
Figure 69	Montage électrochimique	132

AAO	Activité antioxydante
OMS	Organisation mondiale de la Santé
BHA	Butylhydroxyanisole
Vit C	Vitamine C (Acide ascorbique)
Vit E	Vitamine E (α -tocophérol)
DPPH	1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle
PPM	Phosphomolybdate
Mo	Molybdène
I%	Pourcentage d'inhibition
EC ₅₀	Concentration efficace pour réduire 50% des radicaux libres
R ²	Coefficient de corrélation
ERO	Espèces réactives de l'oxygène
EI	Efficacité inhibitrice
HCl	Acide chlorhydrique
C _{inh}	Concentration d'inhibiteur
ppm	Partie par million
E _{corr}	Potentiel de la corrosion
I	Intensité de courant
i _{corr}	Densité du courant de corrosion
Δm	Différence de masse du substrat immergé
S	Surface
ECS	Electrode au calomel saturé (Electrode de référence)
EA	Electrode auxiliaire
ET	Electrode de travail
mV	Millivolt
B _a	Le coefficient anodique de Tafel
B _c	Le coefficient cathodique de Tafel
CEE	Circuit électrique équivalent
C _{dc}	Capacité de la double couche sans addition de l'inhibiteur
C _{dc} ^{inh}	Capacité de la double couche avec addition de l'inhibiteur
<i>f</i>	Fréquence de perturbation en Hz
°C	Degré Celsius

NACE	Nation Association of Corrosion Engineers
R_e	Résistance de l'électrolyte
R_p	Résistance de polarisation
R_t	Résistance de transfert de charges
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
V_0	Vitesse de corrosion sans addition de l'inhibiteur
V_{inh}	Vitesse de corrosion avec addition de l'inhibiteur
X52	Acier au carbone
$Z(\omega)$	L'impédance
Z_i	Partie imaginaire de l'impédance
Z_r	Partie réelle de l'impédance
α	Coefficient de transfert de charge
η_a	Surtension anodique
η_c	Surtension cathodique
θ	Taux de recouvrement
Hz	Hertz
UV	Ultraviolet
λ_{max}	Longueur d'onde maximal d'absorbance

Introduction générale

Depuis l'antiquité, les produits naturels, notamment ceux d'origine végétale ont toujours été une source importante d'agents thérapeutiques. Environ 25-30% de tous les médicaments disponibles pour le traitement des maladies sont dérivés des produits naturels (des plantes, des animaux, des bactéries et des champignons) ou sont des dérivés de produits naturels (*Boldi AM., 2004 ; Djeridane A et al., 2010*).

Selon l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) en 2008, plus de 80% de la population mondiale repose sur la médecine traditionnelle pour leurs besoins de soins de santé primaires (*Vital PG et al, 2009*). Presque toutes les cultures et les civilisations de l'Antiquité à nos jours ont dépendu entièrement ou partiellement de la phytothérapie en raison de leur efficacité, l'accessibilité, la disponibilité, la faible toxicité et d'acceptabilité (*Akharaiyi FC et al., 2010 ; Djeridane A et al., 2010*).

Les plantes médicinales sont importantes pour la recherche pharmacologique et l'élaboration des médicaments, non seulement lorsque les constituants des plantes sont utilisés directement comme agents thérapeutiques, mais aussi comme matières premières pour la synthèse de médicaments ou comme modèles pour les composés pharmacologiquement actifs (*Ameenah GF., 2006*). Ces plantes médicinales renferment de nombreux principes actifs où certains sont issus du métabolisme secondaire. A cet effet, les métabolites secondaires font l'objet de nombreuses recherches. Ceci est notamment le cas des polyphénols végétaux est surtout les flavonoïdes qui sont largement utilisés en thérapeutique comme des agents préventifs de plusieurs maladies associées au stress oxydant (*Djeridane A et al., 2007*).

En effet, En retrouve des antioxydants dans toutes les plantes, ils sont qualifiés de métabolites secondaires. Ces composés présentent plusieurs propriétés pharmacologiques, parmi lesquelles, nous citerons les propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires, vasodilatatrices, anti-cancérigènes, anti-thrombotiques, anti-athérogéniques, anti-pyrétiques, analgésiques, etc. (*Gómez-Caravaca AM et al., 2006 ; Muanda NF et al., 2009*).

L'Algérie est considérée parmi les pays connus pour leur diversité taxonomique vu sa position biogéographique privilégiée et son étendu entre la Méditerranée et l'Afrique sub-saharienne (*Djeridane A et al., 2015*). Ce potentiel de plantes médicinales comporte des milliers d'espèces présentant divers intérêts et constituent un axe de recherche scientifique, plus particulièrement dans le domaine des substances naturelles bioactives (*Mekhelfi T et al., 2016*).

En plus de leurs propriétés antioxydantes, un autre intérêt est porté aussi à l'utilisation de ces plantes comme source d'inhibiteur de la corrosion. Ces inhibiteurs sont utilisés pour empêcher ou retarder la corrosion des métaux (*Khoudali S et al., 2014*). Ce phénomène de corrosion représente un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. Il affecte les installations de plusieurs secteurs (industrie, transport, énergie, bâtiments, etc.). Et peut coûter des milliards de dollars chaque année (*Hazwan Hussin M et al., 2011*). La plupart des composés synthétiques utilisés comme inhibiteurs, présentent une bonne action anticorrosion. Mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres vivants et l'environnement (*Ostovari A et al., 2009*). Plusieurs recherches, montrent que l'utilisation des extraits de plantes pour la protection des métaux permet d'atteindre des taux d'efficacité élevés (*Ben Hmamou D et al., 2012 ; Archana S et al., 2012*). Sachant que ces produits sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs verts. L'utilisation de ces derniers, peut se montrer efficace dans différents milieux (acide, neutre et basique), ce qui pourrait permettre dans un avenir plus ou moins proche de substituer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement (*Khoudali S et al., 2014*).

Les deux plantes sahariennes utilisées dans cette recherche sont récoltées de la région de laghouat, elles sont de diverses familles botaniques douées de différentes caractéristiques, après la connaissance et l'identification de ces deux plantes (*Plantago ciliata* et *Thymelaea microphylla*), nous avons cherché si les extraits phénoliques de ces plantes possèdent le pouvoir inhibiteur ou non.

Ainsi, ce manuscrit est divisé en deux parties, la première est consacrée à la recherche bibliographique, elle est constituée de deux chapitres : dont les connaissances de base sur le stress oxydatif, ses complications pathologiques et les systèmes de défenses antioxydants, endogènes et exogènes seront abordés dans le premier chapitre. Dans le deuxième chapitre seront définis le phénomène de la corrosion, les inhibiteurs et leur classement et quelques connaissances de bases sur les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail.

La partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres, le premier (3^{ème} chapitre) présentera les matériels et les méthodes utilisées pour la réalisation de ce travail.

Tandis que le quatrième chapitre discutera les résultats obtenus dans cette étude, à savoir :

- Extraction et quantification des composés phénoliques des plantes étudiées par macération douce dans deux systèmes de solvants.
- Evaluation de la capacité antioxydante de ces extraits par deux méthodes chimiques *in vitro* (tests de : DPPH, PPM).
- L'action inhibitrice a été évaluée à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation, et spectroscopie d'impédance) et par la méthode de perte de masse.

A la fin de cette thèse, nous avons largement explicité une conclusion générale où nous avons récapitulé les principaux résultats de notre travail.

Partie I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

**Le stress oxydatif et
la capacité
antioxydante**

I.1. Plantes médicinales et phytothérapie

De nos jours, un grand nombre de plantes aromatiques et médicinales possède des propriétés biologiques très importantes qui trouvent de nombreuses applications dans divers domaines à savoir en médecine, pharmacie, cosmétologie et l'agriculture (*Tiwari S., 2008*).

La définition d'une plante médicinale est très simple. En fait il s'agit d'une plante qui est utilisée pour prévenir, soigner ou soulager divers maux. Les plantes médicinales sont des drogues végétales dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses (*Farnsworth NR et al., 1986 ; Elqaj M et al., 2007*).

La Phytothérapie, du mot grec "*Phuton*" plante et "*Therapeia*" traitement, signifie traitement par les plantes. Durant des milliers d'années, la phytothérapie a constitué la principale source de remèdes contre de nombreuses maladies. Aujourd'hui, elle est abondamment utilisée avec succès dans le monde par des millions d'êtres humains pour qui la médecine occidentale reste en grande partie inaccessible. L'action de la phytothérapie sur l'organisme dépend de la composition des plantes. Depuis le XVIIIe siècle, au cours duquel des savants ont commencé à extraire et à isoler les substances chimiques qu'elles contiennent, on considère les plantes et leurs effets en fonction de leurs principes actifs (*Djeridane A et al., 2007*).

Tous les organes d'une plante médicinale ne sont pas forcément actifs ; suivant les espèces, on utilise les fleurs, les feuilles, les fruits, les tiges, les écorces ou les racines. L'époque et le moment de la cueillette ont une grande influence sur l'activité thérapeutique, car les phénomènes biochimiques qui ont lieu dans les cellules végétales dépendent de la photosynthèse et de phénomènes hormonaux qui dépendent du rythme solaire.

Les plantes synthétisent une gamme très vaste de composés organiques qui sont traditionnellement considérés comme métabolites primaires et secondaires, bien que les limites précises entre les deux groupes puissent, dans certains cas, être un peu ambiguës (*Alan C et al., 2006*). Les métabolites primaires sont les composés qui ont des rôles essentiels liés à la photosynthèse, la respiration et la croissance et le développement. Il s'agit notamment des phytostérols, des lipides acylés, des nucléotides, des acides aminés et les acides organiques.

Les autres composés photochimiques, dont beaucoup s'accumulent en concentrations étonnamment élevées chez certaines espèces (huiles essentielles polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes etc.), sont considérés comme des métabolites secondaires. Ceux-ci ont des structures diverses et nombreuses et sont répartis entre un nombre très limité d'espèces dans le règne végétal. Le nombre de structures décrites dépasse 100 000 et le nombre réel dans la nature est

certainement beaucoup plus élevé parce que jusqu'à présent, seulement 20-30% des plantes ont été étudiées en photochimie (*Wink M., 2010*).

Les métabolites secondaires sont également d'un intérêt en raison de leur utilisation comme colorants, fibres, colles, huiles, cires, agents aromatisants, des médicaments et des parfums, et ils sont considérés comme des sources potentielles de nouveaux médicaments naturels, des antibiotiques, insecticides et les herbicides (*Croteau R et al., 2000 ; Dewick PM., 2009*).

Ces dernières années, le rôle de certains métabolites secondaires comme conservateur des produits alimentaires est devenu un domaine de plus en plus important de la recherche en nutrition humaine. En outre, Ils peuvent avoir des effets favorables dans la prévention de cancers et de nombreuses maladies chroniques, tels que les maladies cardiovasculaires et le diabète de type II, qui touchent les populations à une fréquence croissante et inquiétante.

I.2. Stress oxydatif

I.2.1. Définition

Le terme général de stress oxydatif est utilisé pour décrire une situation de dommages causés par les EROs (Les Espèces Réactives de l'Oxygène). Le stress oxydant résulte d'un déséquilibre entre, d'une part, les molécules pro-oxydantes (producteurs de radicaux libres) particulièrement les espèces radicalaires réactives dérivées de l'oxygène (Radical hydroxyle OH^\bullet , anion superoxyde O_2^\bullet , ...) et, d'autre part, les espèces antioxydantes (Figure 1).

Les radicaux libres sont produits par divers mécanismes physiologiques car ils sont utiles pour l'organisme à dose raisonnable ; mais la production peut devenir excessive ou résulter de phénomènes toxiques exogènes et l'organisme va devoir se protéger de ces excès par différents systèmes antioxydants. Dans ces circonstances normales, on dit que la balance antioxydants/pro-oxydants est en équilibre. Si tel n'est pas le cas, que ce soit par déficit en antioxydants ou par suite d'une surproduction énorme de radicaux, l'excès de ces radicaux est appelé « stress oxydant » (la balance oxydant/antioxydant est déséquilibrée) (*Favier., 2003 ; Perkins AV., 2006 ; Guichardant M et al., 2006 ; Christophe P et al., 2011 ; Papazian L et al., 2008*). Ce déséquilibre peut avoir diverses origines, telle que l'exposition aux radiations ionisantes (exposition importante au soleil, radioactivité artificielle ou naturelle), la pollution, le contact avec certains pesticides et solvants, la consommation de tabac et d'alcool (*Poirier J et al., 2004 ; Massy Z et al., 2006 ; Chatard JC et al., 2004 ; Médart J., 2009*). Il est la cause principale de

nombreuses maladies, tels que : cancer, athéroscléroses et aussi les maladies dégénératives (*Moure A et al., 2001*).

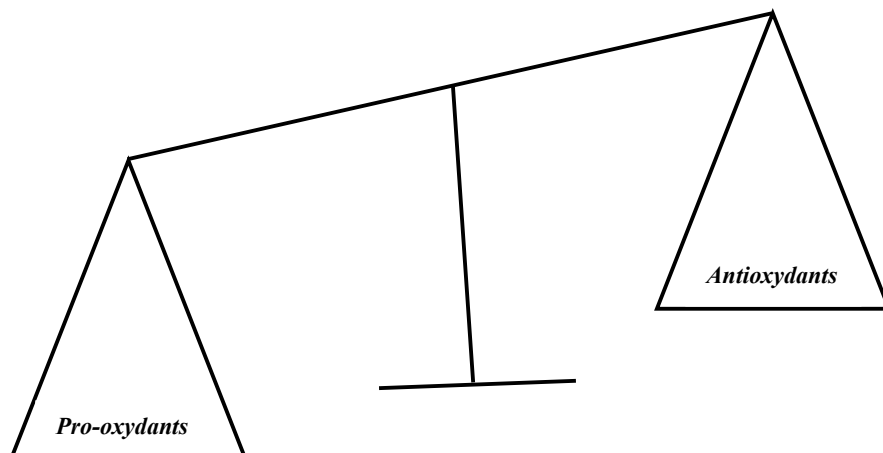


Figure .1. Déséquilibre entre oxydants et antioxydants

I.2.2. Les radicaux libres

L'oxygène est un élément essentiel pour les organismes multicellulaires parce qu'il permet de produire de l'énergie en oxydant de la matière organique. Mais nos cellules convertissent une partie de cet oxygène en métabolites toxiques : les radicaux libres organiques (*Hubert R., 1998*).

Un radical libre est une espèce chimique, molécule, morceau de molécule ou simple atome, capable d'avoir une existence indépendante « libre », contenant un ou plusieurs électrons célibataires (électrons non appariés). Ces radicaux peuvent se former par transferts mono-électroniques ou par scission homolytique de liaison covalente. Cela lui confère une grande réactivité donc une demi-vie très courte. En effet, ce radical libre aura toujours tendance à remplir son orbitale en captant un électron pour devenir plus stable : il va donc se réduire en oxydant un autre composé (*Goudable J et al., 1997*).

I.2.3. Les espèces réactives de l'oxygène (EOR ou ROS)

Les espèces réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species, ROS) sont de petites molécules radicalaires ou non, dérivées de l'oxygène, et particulièrement réactives car oxydantes et toxiques (*Morel F et al., 2015*).

Tableau.1. Quelques espèces réactives de l'oxygène (*Bartosz G., 2003*)

Appellation Radicaux de l'oxygène	Symbole	Appellation Dérivés de l'oxygène (non-radicaux)	Symbole
Anion superoxyde	$O_2^{\bullet-}$	Hydroperoxyde	ROOH
Radical hydroxyle	OH^{\bullet}	Acide hypochlorique	HOCl
Radical hydroperoxyde	HOO^{\bullet}	Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2
Radical peroxyde	ROO^{\bullet}	Peroxynitrite	$ONOO^-$
Radical alkoxyde	RO^{\bullet}	Oxygène singulet	1O_2
Radical oxyde nitrique	NO^{\bullet}		

Il ne faut pas penser que tous les radicaux de l'oxygène sont extrêmement réactifs, cette réactivité est très variable selon la nature du radical oxydant (*Favier A et al., 2003*).



I.2.4. Conséquence du stress oxydatif

La production excessive de radicaux libres provoque des lésions directes de molécules biologiques (oxydation de l'ADN, des protéines, des lipides, des glucides) (*Favier A et al., 2003 ; Jacob L., 2007*).

Cette oxydation provoque des dommages sur tout l'organisme, accélérant le vieillissement (maladies cardiovasculaires et neuro-dégénératives, cancer, diabète...) (*Pincemail J et al., 2003*) et la dégradation des cellules et des tissus (*Bonnet C et al., 2010*).

I.3. Les antioxydants

I.3.1. Définition

On désigne par antioxydant toute substance qui, lorsqu'elle est présente en faible concentration comparée à celle du substrat oxydable, retarde ou prévient de manière significative l'oxydation de ce substrat (*Grzegorz B., 2003*).

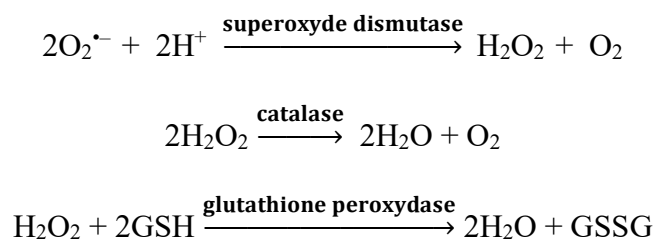
Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS (*Fiorucci S et al., 2006*). Les Antioxydants ont un grand choix d'utilisations dans l'industrie. Ils sont les plus utilisés généralement comme conservateurs et suppléments.

Les antioxydants sont des agents redox qui réagissent avec les oxydants et stoppent ou ralentissent le processus d'oxydation, et ainsi régulent l'équilibre redox cellulaire. Par conséquent, le concept d'une thérapie à l'aide d'antioxydants, dans le but de renforcer les défenses antioxydantes endogènes pour une protection plus efficace contre le stress oxydant, représente un enjeu thérapeutique important d'intérêt scientifique et public. En effet, plusieurs études démontrent que la défense antioxydante peut être soit diminuée ou compromise dans certaines conditions pathophysiologiques.

Les antioxydants peuvent être classés de diverses façons. Les antioxydants endogènes, et exogènes. Et nous consacrerons une plus large discussion aux antioxydants exogènes : les antioxydants phénoliques naturels.

I.3.2. Les antioxydants endogènes

La cellule est pourvue d'enzymes antioxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. Cette ligne de défense est constituée de superoxyde dismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) (*Favier A et al., 2006*). Ces enzymes antioxydantes permettent l'élimination des radicaux libres primaires, selon les réactions suivantes :



I.3.3. Les antioxydants exogènes

I.3.3.1. Antioxydants synthétiques

Cette famille de substances antioxydantes est relativement limitée, puisqu'elle correspond à des corps étrangers au milieu (synthétiques) (*Barlow SM et al., 1990*).

Les principaux antioxydants synthétiques autorisés dans l'industrie alimentaire sont :

- Le Butylhydroxytoluène ou B.H.T. (E 321).
- Le Butylhydroxyanisole ou B.H.A. (E 320).
- L'acide isoascorbique (ou erythorbique) (E 315).

I.3.3.2. Antioxydants naturels

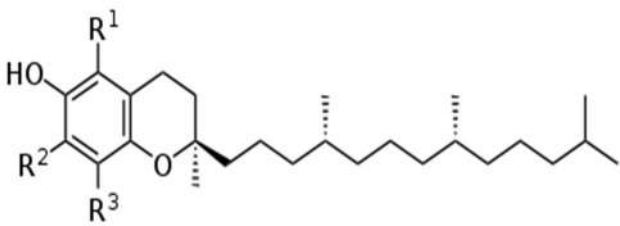
Ce sont ceux que nous consommons tous les jours dans notre régime alimentaire, notamment ceux contenus dans les fruits et légumes tels que l'acide ascorbique (AA, E300), les tocophérols (E306), les caroténoïdes et des composés phénoliques (*McCall et al., 1999*).

a. La vitamine E (α -tocophérol)

Dérivé phénolique liposoluble possède une activité antioxydante due à son groupement hydroxyle qui y est très active, ils regroupent quatre substances dont l'alpha-tocophérol aussi appelé Vitamine E est l'antioxydant majeur, la plus active biologiquement (*Wang X et al., 2006*).

Cette vitamine réagit avec les radicaux oxygénés lipidique en empêchant leur propagation (*Liebler DC et al., 1986*). Également est un puissant inhibiteur de la formation des nitrosamides, en captant l'acide nitreux.

Tableau .2. Structure des tocophérols

Substituants des tocophérols	R_1	R_2	R_3	Nom
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	α - Tocophérol
	CH ₃	H	CH ₃	β - Tocophérol
	H	CH ₃	CH ₃	γ - Tocophérol
	H	H	CH ₃	δ - Tocophérol

b. La vitamine C (Acide ascorbique)

Est un antioxydant majeur présent dans tous les organes. Excellent donneur d'électron l'anion ascorbate AH^- piège les radicaux et donne un radicale ascorbyle A^- , il peut capter à la fois les radicaux hydroxyles, superoxydes et peroxydes (*Lindquist S et al., 1988*).

La vitamine C représentée par la figure 2, sensible à la chaleur, aux ultraviolets et à l'oxygène. Après ingestion, elle passe rapidement dans le sang puis diffuse de façon variable dans tous les tissus. Un apport quotidien minimal d'origine alimentaire est donc nécessaire, celui-ci provient essentiellement des fruits et légumes frais (*Naidu K A et al., 2003*).

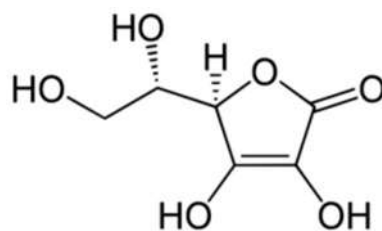


Figure .2. Acide Ascorbique

Elle est un antioxydant puissant hydrosoluble, capable de piéger / neutraliser à des concentrations très faibles les espèces réactives de l'oxygène (*Carr A et al., 1999*). Elle est un réducteur susceptible de limiter la peroxydation lipidique et intervient dans la régénération des autres antioxydants tels que les α -tocophérol (*Halliwell B et al., 1986 ; Arteel GE et al., 2001*).

Son activité antioxydante peut s'exercer de trois manières :

- Il peut agir comme capteur d'oxygène.
- Il peut agir comme donneur d'hydrogène aux antioxydants phénoliques, après que ceux-ci aient cédé de leur au cours de la réaction en chaîne d'autoxydation.
- Il peut agir comme synergiste, particulièrement avec le tocophérol.

c. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes (Car) sont des pigments issus des plantes et microorganismes, et sont regroupés en deux grandes familles : les carotènes et les xanthophylles (Figure 3). On en dénombre environ 600 présents dans la nature. La capacité antioxydante de ceux-ci est liée à leur longue chaîne polyénique qui leur permet de réagir avec les radicaux ROO^* , HO^* , O_2^* , R^* par simple addition électrophile et transfert d'électron. Ils permettent, en particulier, de neutraliser l'oxygène singulet (*Valko M et al., 2006*).

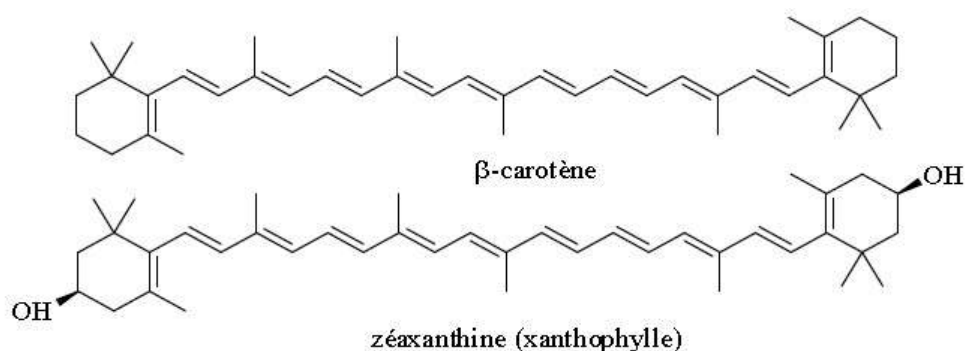
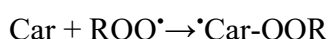
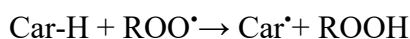
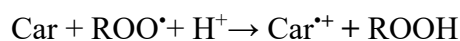


Figure .3. Exemples de carotène et xanthophylle

Mécanismes traduisant la capacité antioxydante des caroténoïdes, cas des ROO•



d. Les antioxydants phénoliques

Plusieurs milliers de composés phénoliques ont été caractérisés jusqu'à aujourd'hui. Bien qu'étant très diversifiés, ils ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques, portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles (*Macheix JJ et al., 2005*).

Les composés phénoliques ou les polyphénols sont des métabolites secondaires largement répandues dans le règne végétal étant trouvé dans tous les fruits et les légumes. Ces composés sont présents dans toutes les parties des plantes mais avec une répartition quantitative qui varient entre les différents tissus. Plus de 8000 structures ont été identifiées (*Waksmundzka-Hajnos M et al., 2011*).

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes (Tableau3) qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C₆ à des formes très polymérisées), ensuite par le degré de modifications de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation, de méthylation...), enfin par les liaisons possibles de ces molécules de bases avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, autres métabolites secondaires pouvant être ou non des composés phénoliques (*Macheix JJ et al., 2005*)).

Tableau .3. Les principales classes de composés phénoliques (*Macheix JJ et al., 2005*)

Squelette carboné	Classe	Exemple	Origine
C ₆	Phénols simples	Catéchol	Nombreuses espèces
C ₆ -C ₁	Acides hydroxybenzoïques	p-hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C ₆ -C ₃	Acides hydroxycinnamiques	Acide caféique, férulique	Pomme de terre, pomme
	Coumarines	Scopolétine, esculétine	Citrus
C ₆ -C ₄	Naphtoquinokess	Juglone	Noix
C ₆ -C ₂ -C ₆	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
C ₆ -C ₃ -C ₆	Flavonoïdes		
	• Flavonols	Kaempférol, quercétine	Fruits, légumes, fleurs
	• Anthocyanes	Cyanidine, pélargonidine	Fleurs, fruits rouges
	• Flavanols	Catéchine, épicatechine	Pomme, raisin
	• Flavanones	Naringénine	Citrus
	Isoflavonoïdes	Daidzéine	Soja, pois
(C ₆ -C ₃) ₂	Lignanes	Pinorésinol	Pin
(C ₆ -C ₃) _n	Lignines		Bois, noyau de fruits
(C ₁₅) _n	Tannins		Raisin rouge, kaki

d.1. Classification des polyphénols

La classification des polyphénols est basée essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui lient ces noyaux. On peut distinguer deux catégories : les composés phénoliques simples et les composés phénoliques complexes (*Gibbs C R et al., 1976 ; Pascual-Reguera MI et al., 1997*).

d.1.1. Polyphénols simples

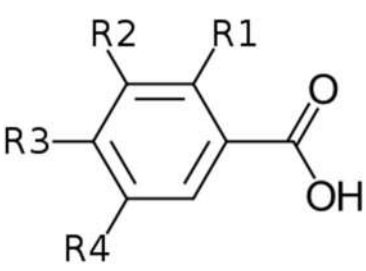
d.1.1.1. Acides phénoliques (non-flavonoïde)

Ce sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils sont représentés par deux sous-classes : les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque et de l'acide hydroxycinnamique (*Thompsen JC et al., 1984*).

➤ Acides hydroxybenzoïques

- Sont des dérivés de l'acide benzoïque
- Ont une structure générale de base de type (C₆-C₁)
- Existent souvent sous forme d'esters ou de glycosides
- Les acides hydroxybenzoïques les plus abondants sont répertoriés dans le tableau 4.

Tableau 4. Principaux acides hydroxybenzoïques (*Sarni-Manchado P et al., 2006*)

<i>Structure</i>	<i>R₁</i>	<i>R₂</i>	<i>R₃</i>	<i>R₄</i>	<i>Acides phénoliques</i>
	H	H	H	H	Acide benzoïque
	H	H	OH	H	Acide p hydroxy benzoïque
	H	OH	OH	H	<u>Acide protocatéchique</u>
	H	OCH ₃	OH	H	<u>Acide vanillique</u>
	H	OH	OH	OH	<u>Acide gallique</u>
	H	OCH ₃	OH	OCH ₃	<u>Acide syringique</u>
	OH	H	H	H	<u>Acide salicylique</u>
	OH	H	H	OH	<u>Acide gentisique</u>

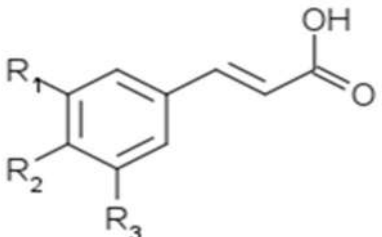
➤ Acides hydroxycinnamiques

- Dérivent de l'acide cinnamique
- Ont une structure générale de base de type (C₆-C₃)
- Existent souvent sous forme combinée avec des molécules organiques

- Les degrés d'hydroxylation et de méthylation du cycle benzénique, conduisent à une réactivité chimique importante de ces molécules, le tableau 5 représente les principaux acides hydroxycinnamiques

Les acides hydroxycinnamiques peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères (présence de la double liaison de la chaîne latérale) : cis (Z) et trans (E). Les formes trans sont les plus abondantes, car thermodynamiquement plus stables.

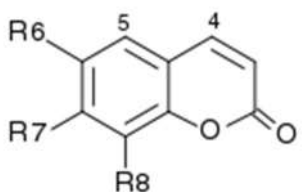
Tableau .5. Principaux acides hydroxycinnamiques (Sarni-Manchado P et al., 2006)

Structure	R ₁	R ₂	R ₃	Acides phénoliques
	H	H	H	Acide cinnamique
	H	OH	H	Acide p coumarique
	OH	OH	H	Acide caféique
	OCH ₃	OH	H	Acide férulique
	OCH ₃	OH	OCH ₃	Acide sinapique

➤ Coumarines

- Les coumarines dérivent des acides hydroxycinnamiques par cyclisation interne de la chaîne latérale.
- Les coumarines ont fréquemment un rôle écologique ou biologique

Tableau .6. Principaux types de coumarines (Macheix JJ et al., 2005)

Structure	R ₆	R ₇	R ₈	Acides phénoliques
	H	OH	H	<u>Ombelliférone</u>
	OH	OH	H	<u>Esculétol</u>
	OCH ₃	OH	H	<u>Scopolétol</u>
	OCH ₃	OH	OH	Fraxétol
	H	OH	OH	Daphnétol

d.1.1.2. Flavonoïdes

➤ Structure

Les flavonoïdes sont des composés polyphénoliques qui se produisent omniprésents en nourritures d'origine végétale. Plus de 4000 flavonoïdes différents ont été décrits (*Hollman PC et al., 1999*). Ils sont des composés largement répandus dans les végétaux et notamment dans (les fruits, les légumes, les graines ou encore les racines des plantes) (*Fiorucci S., 2006*).

Les flavonoïdes sont des composés possédant un squelette de base à quinze atomes de carbone, constitués de deux noyaux aromatiques et d'un hétérocycle central de type pyrane, formant une structure C₆-C₃-C₆ (Figure 4) (*Manthey J et al., 1998 ; Havsteen BH., 2002 ; Ghedira K., 2005*).

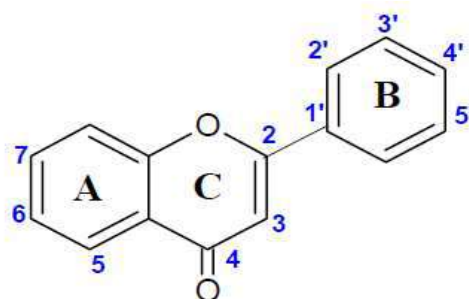


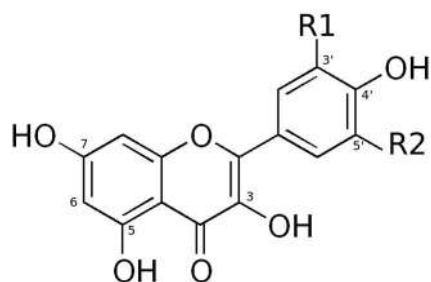
Figure .4. Structure de base de flavonoïde

Les flavonoïdes sont les polyphénols les plus abondants dans nos régimes. Ils peuvent être divisés en plusieurs classes : flavones, flavonols, isoflavones, anthocyanines, flavanols, proanthocyanidins et flavanones (*Scalbert A et al., 2000*).

Flavonols et flavones

80 % des flavonoïdes notamment les flavonols et les flavones constituent le groupe le plus abondant des composés phénoliques. Les flavones diffèrent seulement des flavonols en manquant d'une substitution 3-hydroxyl, ceci qui affecte leur absorption UV. Les flavones sont habituellement trouvées dans les plantes au lieu des flavonols et tandis que les flavonols sont abondants dans les angiospermes boisées, des flavones se produisent normalement dans les familles herbacées.

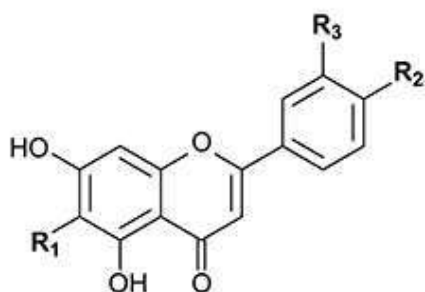
Les flavonols sont largement distribués dans les plantes et se produisent le plus souvent dans la combinaison. Les trois aglycones les plus communes sont kaempferole, quercétine et la myricétine (Figure 5).



	R ₁	R ₂
Isorhamnetine	OCH ₃	H
Kaempferol	H	H
Quercétine	OH	H
Myricétine	OH	OH

Figure .5. Structure Chimique des flavonols

Les flavones, sont rares dans les plantes et les plus communs sont Apigénine, Lutéoline etc. Les flavones sont connues pour se produire comme glycosidés.

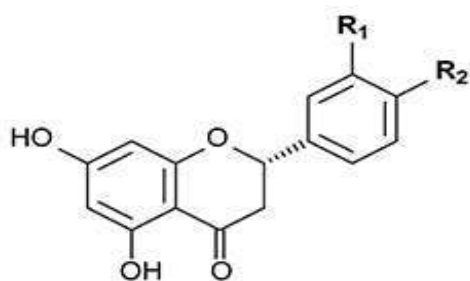


	R ₁	R ₂	R ₃
Apigénine	H	OH	H
Lutéoline	H	OH	OH
Baicaléine	OH	H	H
Chryisine	H	H	H

Figure .6. Structure de flavones

Flavanones

Les flavanones sont les composés sans couleur et représentent un groupe de flavonoïdes plutôt négligé. Ils sont caractérisés par l'absence de la double liaison dans la position 2-3 et sont isomériques avec des chalcones.



	R ₁	R ₂
Eriodictyol	OH	OH
Héspéretine	OH	OCH ₃
Naringénine	H	OH

Figure .7. Structure de molécule de flavanone

Isoflavone

Les isoflavones sont considérées comme des dérivés des flavones, elles représentent une sous-classe importante et très distinctive des flavonoïdes (*Bouheroum M et al., 2009*). Contrairement à la plupart des autres flavonoïdes, les isoflavones sont caractérisées par la présence d'un cycle B fixé à C3 plutôt que la position C2 (Figure 8). Ils ont une distribution très limitée dans le règne végétal (*Fraga C G et al., 2009*).

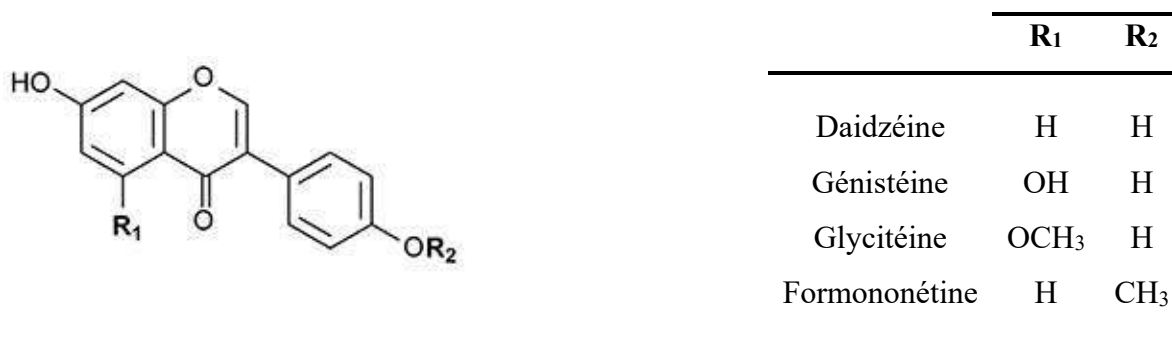


Figure .8. Structure d'Isoflavone

Les anthocyanes

Les anthocyanes sont des pigments hydrosolubles présents dans la plupart des espèces (*Kong JM et al., 2003*). Ces pigments sont des dérivés du cation 2-phénylbenzopyrylium plus communément appelé cation flavylium (Figure 9). Ils sont accumulés dans les vacuoles cellulaires (*Kerio LC et al., 2012*) et ils sont responsable des couleurs rouges, violettes et bleues dans les fruits, les légumes, les fleurs et les graines, mais aussi jouent un rôle important dans la physiologie végétale comme attracteurs des insectes et dans la dispersion des graines (*Shipp J et al., 2010*).

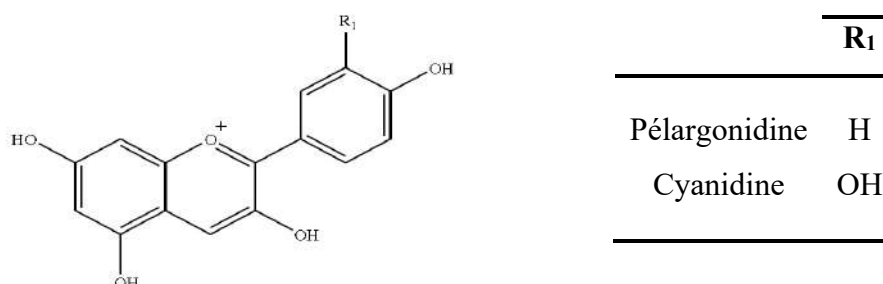


Figure .9. Structures d'anthocyanes

Les anthocyanes sont stabilisés dans les plantes par des interactions avec des acides aminés, des tanins, des 4-oxo-flavonoïdes (*Vierling E et al., 2008*).

➤ Propriétés

Les flavonoïdes peuvent agir de différentes façons dans les processus de régulation du stress oxydant (*Peterson J et al., 1998 ; Di Carlo G et al., 1999 ; Cotelle N., 2001*), à titre d'exemple : par capture directe des espèces réactives de l'oxygène, par chélation de métaux de transition comme le fer et par inhibition de l'activité de certaines enzymes responsables de la production d'ROS.

Piégeage des radicaux libres

Les flavonoïdes possèdent une structure chimique aromatique permettant une délocalisation électronique importante, donc une stabilisation de leurs formes radicalaires. À cause de leur faible potentiel redox (*Javanovic SV et al., 1994*), les flavonoïdes (Flav-OH) sont thermodynamiquement capables de réduire les radicaux libres oxydants (R^\bullet) comme le superoxyde, le radical peroxy, le radical alkoxy et le OH^\bullet par transfert d'hydrogène.

Le radical flavonoxy (Fl-O $^\bullet$) peut réagir avec un autre radical libre pour former une structure quinone stable (*McCord JM., 1995*).

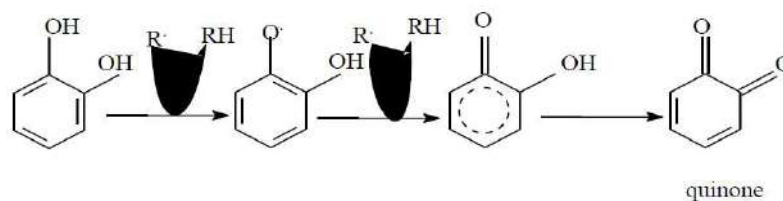


Figure .10. Réaction des flavonoxy avec les EOR

Chélation des ions métalliques

Les ions du fer (Fe^{2+}) et du cuivre (Cu^{2+}) sont essentiels pour certaines fonctions physiologiques, mais ils sont aussi responsables de la production du radical hydroxyle.

Les flavonoïdes sont considérés comme de bons chélateurs de ces ions métalliques (*Morris CJ et al., 1995 ; Brown J E et al., 1998*).

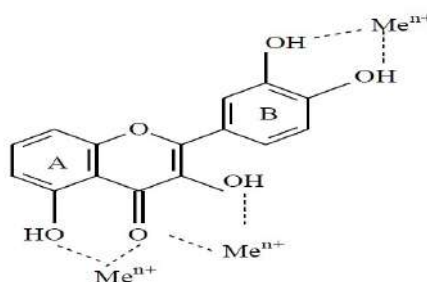


Figure .11. Flavonoïdes et leurs sites proposés pour la chélation des ions métalliques (*Pietta PG., 2000*)

I.4. Mécanisme d'action des antioxydants

Un antioxydant est dit primaire ou vrai, quand il réagit avec des radicaux lipidiques et les transforme en produits plus stables, interrompant ainsi la chaîne de propagation oxydative. Ce type d'antioxydant constitue la catégorie principale et la plus décrite dans la littérature. Les principaux antioxydants primaires sont de nature phénolique.

Il est secondaire ou préventif, qui diminue la vitesse d'initiation par autres mécanismes, par exemple en chélatant les métaux, en piégeant l'oxygène ou en absorbant les radiations UV. Par ailleurs, il existe des substances qui peuvent agir en synergie avec les antioxydants que nous venons de définir. Ceux-ci, sont appelés antioxydants synergistes et possèdent des mécanismes d'action qui leur sont propres (*Gordon MH., 1990*).

I.5. Les méthodes d'évaluation de la capacité antioxydante *in vitro*

Les méthodes d'évaluation du pouvoir antioxydant peuvent être qualitatives ou quantitatives. Les méthodes qualitatives, utilisées pour repérer la capacité antioxydante de composés, sont relativement peu nombreuses et font intervenir en général, la coloration ou la décoloration d'un réactif spécifique en présence d'agents antioxydants. Une des méthodes utilisées pour la détection d'antioxydants est la chromatographie sur couche mince (CCM), qui donne naissance à des réactions colorées en présence de tels composés (*Li Peiwu et al., 1999*).

Une autre méthode a été proposée par (*Glavind J et al., 1967*) qui combine la méthode précédente avec la détection visuelle pour l'évaluation de l'activité de balayage de radical libre des fractions antioxydantes en employant le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH[•]).

En ce qui concerne l'évaluation quantitative de la capacité antioxydante, beaucoup de méthodes peuvent être appliquées pour estimer directement la capacité antioxydante. La génération de radical libre est liée avec l'oxydation dans les aliments et les systèmes biologiques. Les méthodes principales comportent, le balayage des radicaux de superoxyde (O₂[•]) ; le balayage de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ; le balayage d'acide hypochloreux (HOCl) (*Sanchez-Moreno C et al., 2002*) ; le balayage du radical d'hydroxyle (HO[•]) ou le balayage du radical du peroxyde (ROO[•]). Parmi ces méthodes, nous citons :

- La méthode DPPH : Le composé chimique 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (α , α -diphényl- β -picrylhydrazyl) (la méthode du radical DPPH) fut l'un des premiers radicaux libres utilisés pour étudier la relation structure activité antioxydant des composés phénoliques (*Blois MS., 1958 ; Brand-Williams W et al., 1995*). La réduction du radical DPPH par un antioxydant peut être suivie par spectrophotométrie UV visible, en mesurant la diminution

de l'absorbance à 517nm provoquée par la présence des extraits phénoliques. Le DPPH est initialement violet, se décolore lorsque l'électron célibataire s'apparie. Cette décoloration est représentative de la capacité des composés phénoliques à piéger ces radicaux libres indépendamment de toutes activités enzymatiques. Ce test permet alors d'obtenir des informations sur le pouvoir antiradicalaire direct de différentes substances phénoliques des extraits (*Molyneux P., 2004*).

- La méthode FRAP : (capacité réductrices ferriques d'antioxydants) Le pouvoir réducteur d'un extrait est associé à son pouvoir antioxydant. Cette technique a été développée pour mesurer la capacité des extraits testés à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}). En effet le Fe^{3+} participe à la formation du radical hydroxyle par la réaction de Fenton. Le pouvoir réducteur a été déterminé suivant la méthode préconisée par (*Oyaizu M., 1986*).
- La méthode d'ABTS : (le balayage du radical cation 2,2-azinobis-3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) (*Duthie GG et al., 1991*). Le résultat est en générale exprimé en TEAC (capacité antioxydante équivalente de Trolox) (*Miller NJ et al., 1993*).
- Test d'inhibition de blanchissement du β -carotène : la capacité antioxydante de l'extrait est mesurée selon la méthode de (*Tepe B et al., 2005*). L'oxydation de l'acide linoléique génère des radicaux peroxydes, ces radicaux libres vont par la suite oxyder le β -carotène entraînant ainsi la disparition de sa couleur rouge, qui est suivie par spectrométrie à 470 nm. Cependant la présence d'un antioxydant pourrait neutraliser les radicaux libres dérivés de l'acide linoléique et donc prévenir l'oxydation et le blanchissement de β -carotène. Dans ce test la capacité antioxydante est déterminée en mesurant l'inhibition de la dégradation oxydative du β -carotène (décoloration) par les produits d'oxydation de l'acide linoléique (*Benmansour N., 2016*).
- La méthode de DMPD : (le balayage du radical N, N'-p-di-méthylque-phénylènediamine) (*Li C et al., 1994*).
- La méthode d'ORAC (capacité d'absorbance du radical de l'oxygène) (*Cao G et al., 1993*).
- La méthode TOSC (Capacité du piégeage des oxy-radicaux totaux) (*Winston GW et al., 1998*).
- La méthode TRAP (Paramètre du piégeage du radical total) (*Wayner DD et al., 1985*).
- La méthode photochémiluminescence (PCL) (*Magin D V et al., 2002 ; Popov I et al., 1987*).

Chapitre II

**Corrosion, inhibiteurs et
méthodes
électrochimiques**

II.1. Introduction

La corrosion peut être définie comme étant la dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques (l'influence de son milieu environnant). C'est un phénomène naturel qui tend à faire évoluer les métaux et les alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant (*Nesic S et al., 1997*). La corrosion peut affecter de nombreuses structures particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers, qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les principales formes de la corrosion sont :

- **Corrosion généralisée ou uniforme** : On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

- **Corrosion localisée** : Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau (*Fontana MG., 1987*), et qui englobe plusieurs types :
 - La corrosion galvanique, appelée aussi corrosion bimétallique. Ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact.
 - La corrosion par aération différentielle (ou cavernueuse ou sous dépôts) qui est souvent observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
 - La corrosion par piqures est produite par certains anions complexant, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par des films d'oxyde mince. Elle induit des cavités de quelques micromètres de diamètre à quelques millimètres à l'intérieur du matériau.
 - La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains, principalement pour les alliages.
 - La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide des fluides.

- La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (*Aghzzaf AA., 2014*).

Il est à noter que d'autres classifications peuvent être adoptées selon la nature de la réaction mise en jeu. On peut distinguer alors, trois types de corrosion :

- **Corrosion chimique** : Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...etc.
- **Corrosion bactérienne** (biochimique) : Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion (*Boulkroune M., 2014*).
- **Corrosion électrochimique** : La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.

La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



II.2. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (*Nesic S et al., 1997*) :

Tableau .7. Principaux facteurs qui intervenant dans les différents phénomènes de corrosion

Milieu d'attaque	Nature du métal
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Impuretés • pH, Température, pression • Présence des particules solides • Présence des bactéries 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition chimique du métal • Procédés d'élaborations • Impuretés • Eléments d'addition • Traitement thermiques
Conditions d'emploi	Temps d'expositions
<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Moyens de protection • Condition d'entretien 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement des matériaux • Variations des conditions opératoires (température) • Formation de dépôts de corrosion

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu.

II.3. Lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes :

II.3.1. Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit :

- revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- des oxydes protecteurs.

II.3.2. Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

II.3.3. Utilisation des inhibiteurs

II.3.3.1. Définition

Selon (NACE) Nation Association of Corrosion Engineers, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (*Norman H et al., 1973*).

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et en fonction de la température et des concentrations utilisées. Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela il doit :

- Diminuer la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physicochimiques du milieu ou du métal.
- Etre stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- Etre soluble et dispersible dans le milieu.
- Etre efficace à faible concentration.
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux. (*AFGC., 2003 ; Boulkroune M., 2014*).

II.3.3.2. Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Par domaine d'application (à partir de la nature des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Par les mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle), (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel), (adsorption et/ou formation d'un film, élimination de l'agent corrosif, etc.) (*Landolt D., 2003*).

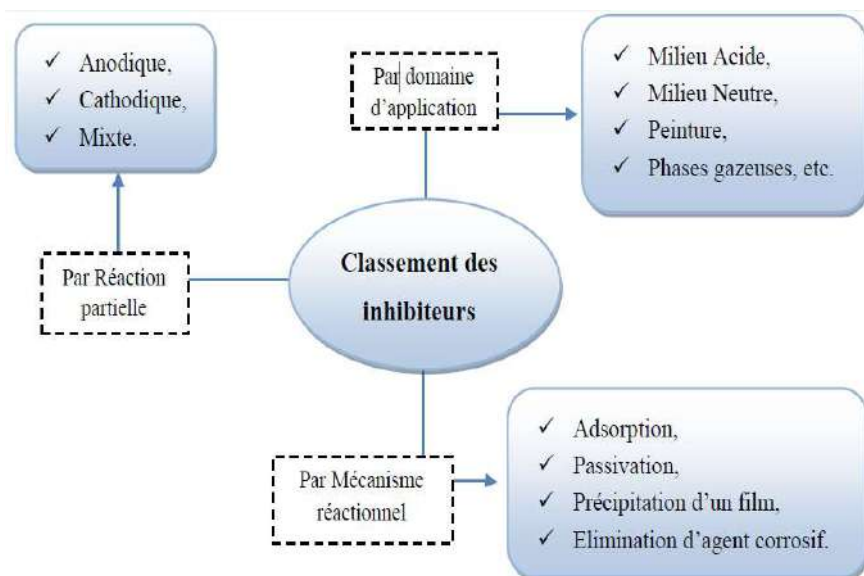


Figure .13. Classement des inhibiteurs de corrosion

II.3.3.2.a. Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application : En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques, jouent également un rôle important. Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Ces types de composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Par ailleurs, on emploie couramment des composés hygroscopiques (silica-gel), pour diminuer l'humidité de l'air dans les emballages et éviter ainsi la corrosion atmosphérique (*Bentiss F et al., 2005 ; Landolt D., 2003*).

II.3.3.2.b. Selon leur influence sur les réactions partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs ;

- Les inhibiteurs anodiques (passivateurs) : utilisés dans les solutions peux acides, ils forment, ou facilitent la formation, des films passifs. Mais lorsque leur concentration n'est

pas suffisante, une corrosion par piqures peut avoir lieu (*Papavinasam S., 2011*). Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique (dissolution du métal) et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

- Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel cathodique (réduction du solvant) et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (*Landolt D., 2003*).

- Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion (*Bentiss F et al., 2005*), presque 80% des inhibiteurs ne peuvent être classés ni anodiques, ni cathodiques, pour cela ils sont nommés mixtes (*Papavinasam S., 2011*).

La figure suivante montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler–Volmer.

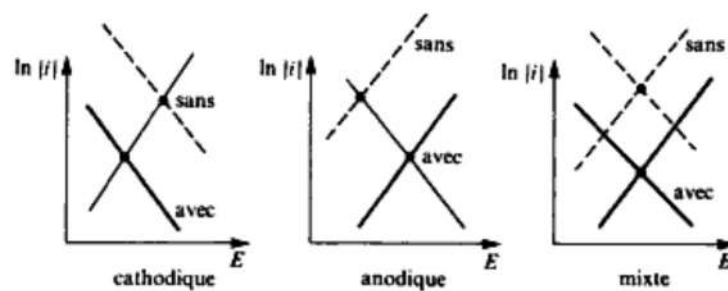


Figure .14. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte (*Landolt D., 2003*)

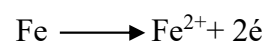
- Mécanismes d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

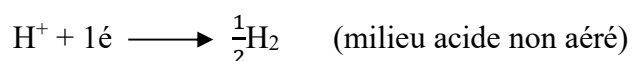
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



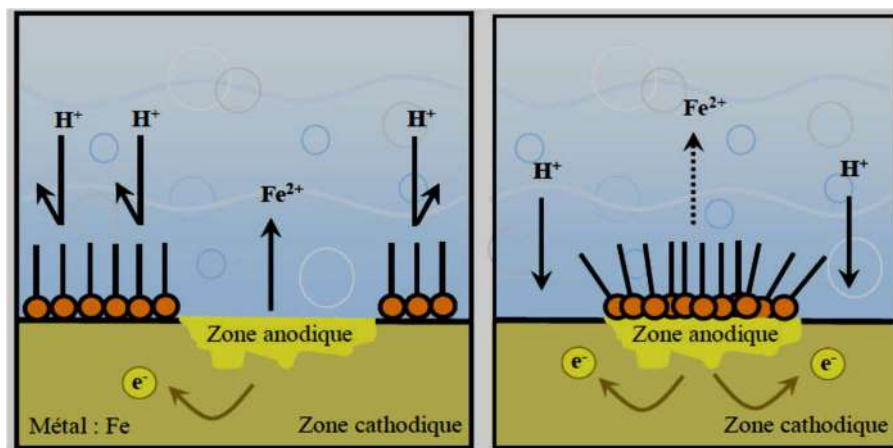
Ou $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{é} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (milieu acide aéré)

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (Figure 15) (Serghini Idrissi M., 2016).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

-L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial, le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).

-La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



a- Blocage des sites cathodiques

b- Blocage des sites anodiques

Figure .15. Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

- Mécanismes d'action interracial

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits d'interphase. Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

II.3.3.2.c. Mécanismes d'inhibition

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation (*Landolt D et al., 2003 ; Srisuwan N., 2008*).

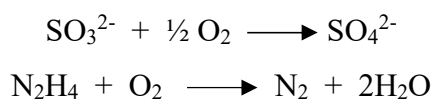
D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par :

- adsorption ;
- passivation ;
- précipitation ;
- élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs provoquent une passivation spontanée, en diminuant la vitesse de corrosion. Des agents tampons augmentent le pH près de la surface, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas. D'autres provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibition par élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfate de sodium ou d'hydrazine, ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

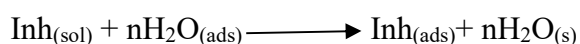


Sans s'attaquer à l'oxydant, l'élimination de l'humidité par un agent de dessiccation placé dans un emballage constitue une autre méthode pour réduire l'agressivité du milieu (*Landolt D., 2003 ; Bentiss F et al., 1999*).

II.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (Figure 16). D'après (*Bockris et al., 1967 ; Xianghong Li et al., 2009*) l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que les forces d'interaction entre la surface du métal et celle-ci sont plus fortes que les forces d'interaction entre le métal et les molécules d'eau (*Landolt D., 2003*).

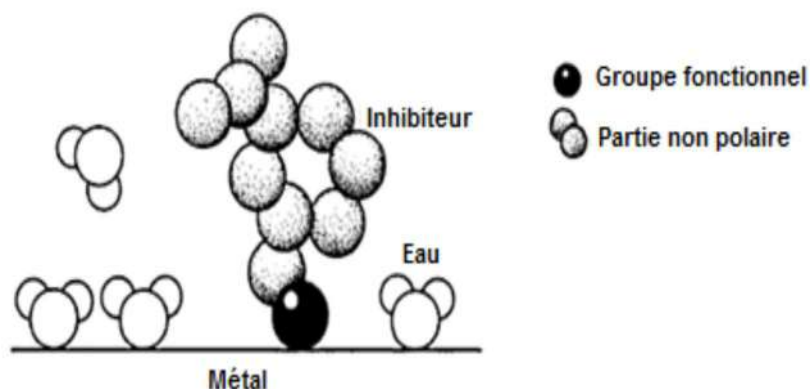


Figure .16. Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux

II.5. Type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte (*Selles C et al., 2012*).

II.5.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée (*Antropov LI, 1962*).

Quoique les espèces adsorbées physiquement se condensent rapidement sur le métal, elles sont facilement enlevées de la surface (désorption), par élévation de la température, par abaissement de la pression ou par lavage énergique de la surface (*Selles C et al., 2012*).

II.5.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables (*Hackerman N et al., 1954 ; Hamani H., 2015*). La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels (*McCafferty E et al., 1990 ; Trabanelli G., 1987*).

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$

En outre, Les composés organiques insaturés sont capables de former des liaisons avec les atomes métalliques et préférentiellement quand la surface métallique est chargée positivement. Ainsi, l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide revient à la présence d'électrons π .

Quant aux composés organiques multifonctionnels, ils s'adsorbent à la surface par l'intermédiaire de ses différents centres actifs en formant des chélates ou des ponts

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-\text{NH}_2$ (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{PO}_3^{2-}$ (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure 17).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage) (*Bentiss F et al., 1999 ; Lebrini M et al., 2005*).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution.
- L'influence exercée par le poids moléculaire.
- L'importance de la configuration moléculaire. (*Bentiss F et al., 1999 ; Lebrini M et al., 2005 ; Ouici HB et al., 2013*).

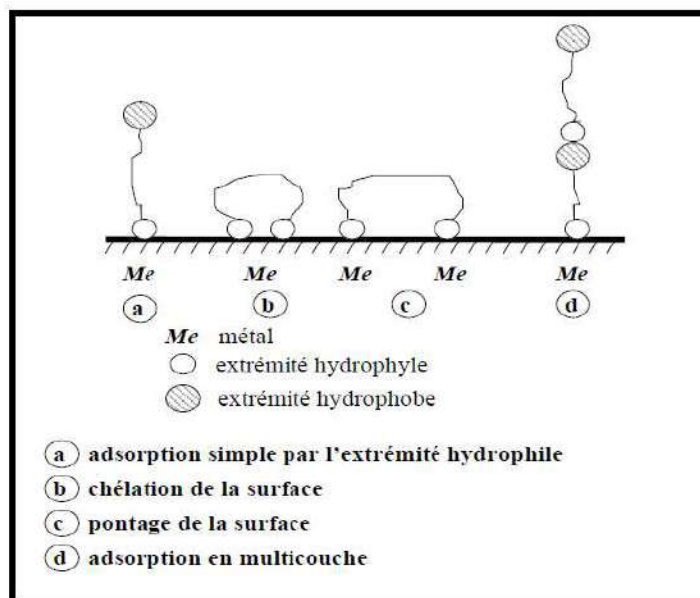


Figure .17. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

II.6. Méthodes d'évaluation de la corrosion

Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

II.6.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante (*Fiala A et al., 2007*).

II.6.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes non-stationnaires dites transitoires (*Bentiss F et al., 1999*).

II.6.2.1. Méthode stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution (*Rossiter WB et al., 1986*).

- Courbe de polarisation (mode potentiostatique)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre- électrode (voir l'annexe 3). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie (*Bentiss F et al., 1999*).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique (*Bentiss F et al., 1999 ; Lebrini M et al., 2005*).

Trois régimes cinétiques peuvent être définis :

- Régime d'activation pur ou de transfert de charges : la vitesse de transport de masse est infiniment rapide devant la vitesse de transfert électronique hétérogène. La vitesse globale de la réaction est déterminée par la vitesse de transfert interfacial d'électrons. Le corollaire de ce régime est une absence de gradient de concentration au voisinage de l'électrode. Ce régime prévaut particulièrement lors de l'oxydation du matériau d'électrode ou pour l'oxydation et la réduction du solvant.
- Régime de diffusion pur : la vitesse de transport de masse est très faible devant la vitesse de transfert électronique.
- Régime mixte (activation + diffusion) : la vitesse de transport de matière est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert électronique hétérogène (*Christophe C., 2010*).

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure 18).

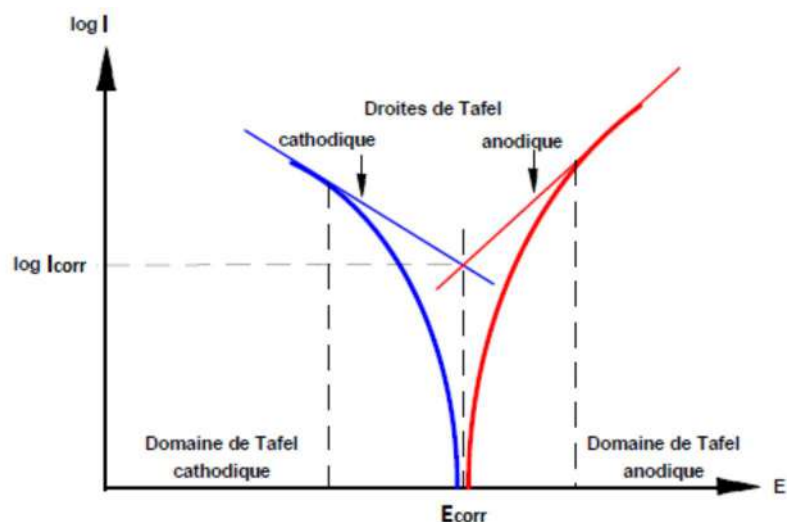


Figure.18. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

(Lebrini M et al., 2005)

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c} \eta\right) \right)$$

Où i_a et i_c sont les courants partiels anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303xRT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{2.303xRT}{(1-\alpha)nF}$$

F étant la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Les techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques

caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique spectroscopique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

II.6.2.2. Méthode transitoire : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique) (*Bentiss F et al., 1999*).

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu (*Faustin M., 2013 ; Boulkroune M., 2014*).

- **Principe**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice (*Khan S et al., 2002*). Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, ...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique (*Tazi S et al., 2016*).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (Figure 19) (*Assouli B., 2002*).

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. La perturbation suit l'équation :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Avec ω : la pulsation du signal $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1})

f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation ne doit pas dépasser environ 10 mV. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle \emptyset par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \emptyset)$$

\emptyset : l'angle de déphasage.

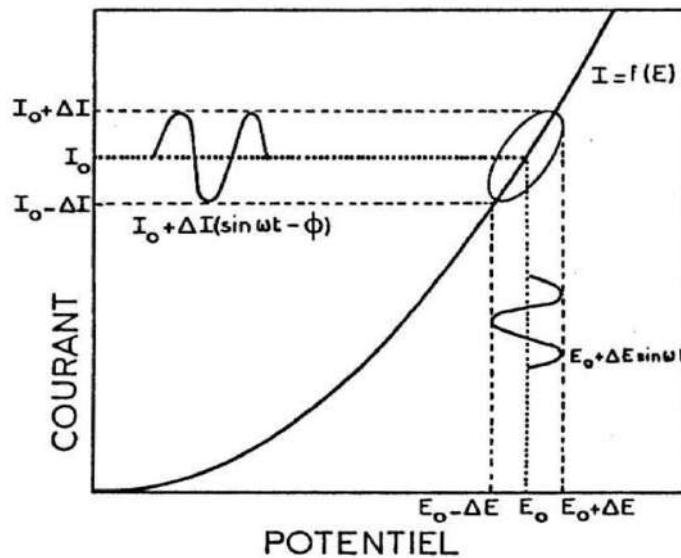


Figure .19. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale
(Nakarín S., 2008 ; Hegazy MA., 2009)

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée : (Boukroune M., 2014)

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \emptyset)}} = |Z| e^{j\emptyset}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase \emptyset . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\emptyset(\omega)}$$

$$\text{Ou } Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega)$$

Avec : $j = \sqrt{-1}$

$|Z|$ étant le module de l'impédance,

\emptyset L'angle de déphasage,

Z_{re} Partie réelle de l'impédance,

Z_{im} Partie imaginaire de l'impédance.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2 \quad \text{et} \quad \varnothing = \tan^{-1} (Z_{im}/Z_{re})$$

Ou

$$Z_{re} = |Z| \cos \varnothing \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin \varnothing$$

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{re}(\omega)$. Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log |Z(\omega)|$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. L'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail / électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}) (*Boukroune M., 2014*).

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal / électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (*Benchekroun K., 1990*).

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{re} + j Z_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme (*Diard JP et al., 1996 ; Landolt D., 2003*).

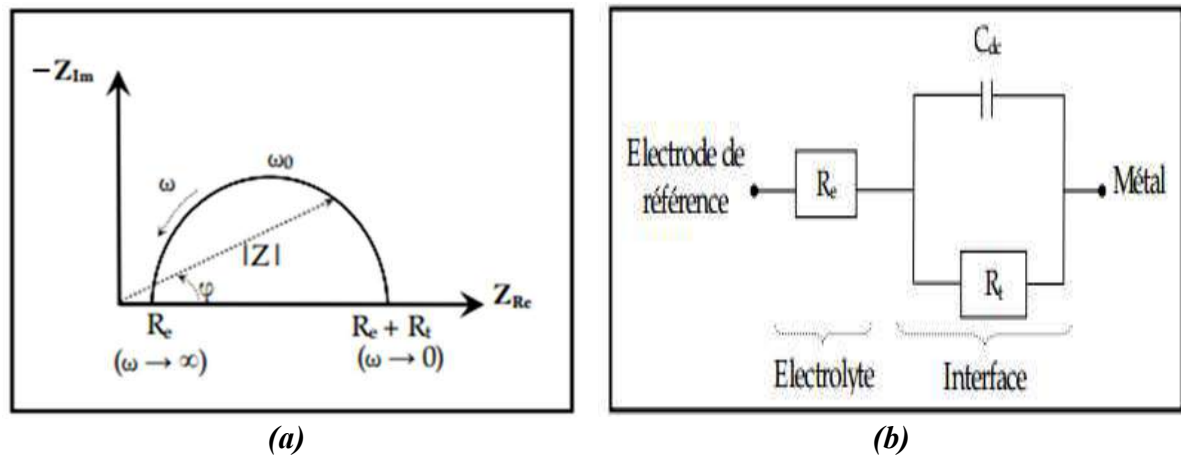


Figure .20. Détermination de la résistance de transfert par spectroscopie d'impédance Electrochimique : (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences et la résistance de transfert de charges (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle basse fréquence avec l'axe des réels ($R_e (Z)$).

La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation : (*Amin MA et al., 2010*).

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_t}$$

Avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist (la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle).

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique (*Tazi S et al., 2016 ; Hamani H., 2015*).

Partie II

Partie expérimentale

Chapitre III

Matériel et méthodes

III.1. Matériels

III.1.1. Matériel végétal

Les deux plantes *Lelma* (Figure 21) et *Methnane* (Figure 22) sont récoltées dans la région de Hamda à 15 km du centre-ville de la willaya de Laghouat au mois de Mars 2015. Les différentes données (nom local, utilisations médicinales, parties des plantes utilisées, méthode de préparation...) ont été obtenues des habitants ayant la connaissance des propriétés curatives de ces plantes.

Dans notre travail, deux plantes médicinales locales ont été investiguées.

III.1.1.1. *Plantago ciliata* (Desf)

➤ Classification

Plantago ciliata est une espèce endémique à l'Afrique du Nord, elle est connue localement sous le nom " *Lelma* ".

- Règne : *Plantae*
- Classe : *Magnoliopsida*
- Famille : *Plantaginaceae*
- Genre : *Plantago*
- Espèce : *Plantago ciliata*
- Nom français : Le cadeau du nègre

➤ Description botanique

C'est une plante herbacée annuelle, de petite taille ne dépassant guère les 15 cm, de hauteur et de couleur grisâtre. Feuilles lancéolées, très allongées, très velues et nombreuses, poussant en rosette à la base de la plante.

Les fleurs naissant de cette rosette, sont petites et verdâtres. Les épis sont cylindriques et très laineux (*Lakhdari F et al., 2010*).

Habitat : sur les sols sableux et gravillonnaires, dans les dépressions et lits d'oued.

Parties utilisées : parties aériennes (fleurs) (*Djeridane A et al., 2007*).

➤ Utilisation en médecine traditionnelle

Elle est utilisée comme cicatrisante des blessures et pour le traitement des inflammations de la gorge et des ulcères (*Chehema A., 2006*).

Également, elle est indiquée pour abaisser le taux de sucre chez les diabétiques (Djeridane A et al., 2007).



Figure .21. Photo de *Plantago ciliata* dans leur aire naturelle

III.1.1.2. *Thymelaea microphylla* (Coss. et Dur)

➤ Classification

Les *Thymelaeaceae* sont une petite famille de dicotylédones composée d'environ 1200 espèces réparties en 67 genres, Les membres de cette famille sont répandus dans les zones tropicales et tempérées de la planète, particulièrement en Afrique, et sont absents seulement dans les régions aux climats les plus froids (Borris RP et al., 1988 ; Mekhelfi T et al., 2016).

Thymelaea microphylla est une espèce endémique à l'Afrique du Nord, elle est connue localement sous le nom "Methnane".

- Règne : *Plantae*
- Classe : *Eudicotyledonae*
- Famille : *Thymelaeaceae*
- Genre : *Thymelaea*
- Espèce : *T. microphylla* (Coss. et Dur)
- Nom français : Passerine

➤ Description botanique

C'est un arbrisseau dioïque à rameaux effilés canescents. Les feuilles son très petites (1-4 mm) ovoïdes, éparses et distantes sur les rameaux. Les fleurs glomérulées par 2-5 à l'aisselle des feuilles et bien plus longues qu'elles jaunâtres à lobes très courts (Quezel P et al., 1963). Cette espèce endémique est commune sur les Hauts Plateaux et dans l'Atlas saharien et dans le nord du Sahara ; elle pousse surtout dans les pâturages arides et désertiques (Ait Youssef M., 2006).

➤ Utilisation en médecine traditionnelle

Cette espèce s'avère être très utilisée pour lutter contre le mal de vessie et des reins, le froid, les rhumatismes et le mal de dos. Elle est également préconisée pour le traitement des migraines et la fièvre et on l'utilise encore en cosmétologie pour les soins des cheveux (Djeridane A et al., 2007).



Figure .22. Photo de *Thymelaea microphylla* dans leur aire naturelle

III.2. Extraction et analyse quantitative

III.2.1. Méthodes d'extraction

III.2.1.1. Choix des solvants

Les polyphénols, font partie de la classe des molécules plutôt hydrosolubles, sont majoritairement extraits par des solvants de polarité moyenne à forte. Ainsi, les solvants qui ont été retenus pour notre étude sont-ils le méthanol et l'acétone qui présentent une polarité moyenne, et l'eau dont la polarité est la plus élevée. Des mélanges de solvants sont aussi utilisés, tels les mélanges méthanol/eau et acétone/eau, dont la polarité sera qualifiée d'intermédiaire et pour extraire les polyphénols de diverses polarités.

III.2.1.2. Préparation des extraits

Pour extraire les composés phénoliques, nous avons utilisé deux systèmes de solvants : (Méthanol/Eau) et (Acétone/Eau) avec plusieurs rapports (v/v). Nous avons utilisé la méthodologie d'extraction et de purification des composés phénoliques décrite par M.J.Amiot (*Amiot MJ et al., 1986*).

L'objectif de cette étape est de séparer les substances phénoliques de la poudre solide de la plante et de les faire passer en solution. Elle comporte trois sous étapes :

III.2.1.2.a. Macération : Après avoir sécher les plantes investiguées à l'obscurité, la partie aérienne est finement broyée. 3g de la poudre ainsi obtenue est macérée dans 100 ml d'un mélange hydro-alcoolique (méthanol/eau) pendant quarante-huit heures à température ambiante. L'extrait est filtré puis le résidu est repris pour une deuxième fois avec un volume de 50 ml du même mélange hydro-alcoolique pendant vingt-quatre heures à température ambiante. On obtient donc l'extrait hydro alcoolique brut. La même opération est faite avec le solvant hydro- acétonique (acétone/eau).

III.2.1.2.b. Dépigmentation : Après filtration, nous avons soumis le filtrat obtenu à une évaporation sous vide, à une température de 40°C (la fraction alcoolique et acétonique sont évaporées), puis la phase aqueuse restante de chaque extrait est lavée une ou plusieurs fois avec un demi-volume de l'hexane dans une ampoule à décanter afin d'éliminer toutes traces de composés apolaires (pigments, lipides, etc).

III.2.1.2.c. Purification : Afin de récupérer les composés phénoliques, on procède à une extraction liquide-liquide avec l'acétate d'éthyle (1/1 : V/V). Cette étape est répétée trois fois, afin de récupérer le maximum de phénols totaux en présence d'un mélange de deux solutions aqueuses de 20% de sulfate d'ammonium et de 2% d'acide orthophosphorique qui facilitent le passage des composés phénoliques vers la phase organique. Pour éliminer l'eau pouvant se trouver dans la phase organique, nous avons ajouté quelques grammes de sulfate de sodium anhydre

(Na_2SO_4). Cette phase est filtrée, afin d'éliminer les cristaux de Na_2SO_4 , formés avec l'eau.

La phase organique est évaporée, à sec, sous vide, à une température de 40°C. Le résidu est repris dans 10 ml de méthanol pur et conservé à 4°C donnant l'extrait phénolique purifié.

Les polyphénols étant surtout sensibles à l'oxydation et à la température, tous les échantillons ont été conservés à basse température, et à l'abri de la lumière dans des flacons en verre, jusqu'à utilisation.

III.2.2. Analyse quantitative des composés phénoliques

III.2.2.1. Dosage des phénols totaux

➤ Principe

Cette analyse permet d'avoir une estimation de la teneur en polyphénols de l'échantillon. Le dosage des phénols totaux a été effectué par une méthode adaptée de Singleton et Ross (*Singleton et al., 1965*) avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Qui est basée sur la réduction en milieu alcalin d'un mélange d'acide phosphotungstène $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ du réactif de Folin par les groupements oxydables des composés phénoliques, conduisant à la formation d'un produit de réduction de couleur bleue (oxydes métalliques $\text{W}_8\text{O}_{23}/\text{Mo}_8\text{O}_{23}$). Ces derniers présentent un maximum d'absorption à 760 nm dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'échantillon (*Georgé S et al., 2005*).

➤ Protocole

Les composés phénoliques totaux sont dosés de la manière suivante : 100 µl de chaque extrait sont ajoutés à 500 µl du réactif de Folin-Ciocalteu (10 fois dilué). Après 2 minutes d'incubation 2 ml d'une solution de carbonates de sodium (Na_2CO_3) à 5% sont ajoutées. Le mélange réactionnel est alors agité et incubé à la température ambiante pendant 30 minutes à l'abri de la lumière.

L'absorbance est ensuite mesurée à 760 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible contre un blanc (même solution précédente à l'exception de l'extrait phénolique). En parallèle, une courbe d'étalonnage de l'acide gallique est préalablement réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

III.2.2.2. Dosage des flavonoïdes

➤ Principe

Cette méthode est basée sur la complexation entre les flavonoïdes et le trichlorure d'aluminium (AlCl_3), en présence de nitrite de sodium et la soude (*Zhishen J et al., 1999 ; Dewanto V et al., 2002*), ce qui entraîne une formation d'un complexe rose détectable dans le visible dont son absorption maximale est enregistrée à 510 nm.

➤ Protocole

Dans une fiole jaugée de 10 ml, nous avons introduit 1ml de chaque extrait, 5 ml d'eau distillée et 0.3 ml de NaNO_2 (5%). Après 5 minutes, 0.6 ml d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10%) a été ajouté. 2 ml de NaOH de concentration 1M a été ajouté 5 minutes plus tard et alors le volume était ajusté à 10 ml avec de l'eau distillée. La solution est bien homogénéisée et l'absorbance a été mesurée immédiatement à 510 nm contre un blanc en employant le même spectrophotomètre pour le dosage précédent (*Djeridane A., 2008*).

La teneur en flavonoïdes dans les extraits est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage de la catéchine (flavonoïde de référence) choisie comme étalon est préalablement réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

III.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

Des nombreuses méthodes sont utilisées pour l'évaluation de l'activité antioxydante des composés phénoliques purs ou des extraits. La plupart de ces méthodes sont basées sur la coloration ou décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel (*Brand-Williams W et al., 1995*).

Dans notre étude, nous avons choisis le test du piégeage du radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH), c'est le test le plus fréquemment rencontré dans la littérature et le test du phosphomolybdate PPM qui est le test du pouvoir réducteur.

III.3.1. Test de DPPH

➤ Principe

La méthode de DPPH a été largement appliquée pour estimer l'activité antioxydante ces dernières années (*De Marino S et al., 2007 ; McCune L M et al., 2007 ; Klimczak I et al., 2007*), mais ses applications doivent être effectuées de telle façon que l'activité antioxydante soit liée à la structure de la molécule antioxydante. De même, dans le cas d'un mélange complexe, la présence présumée au moins d'un principe actif dans l'extrait devrait être identifiés pour pouvoir travailler en termes d'équivalences de la molécule de DPPH (*Djeridane A et al., 2010*).

1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH) est un radical stable qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde de 517 nm (*Molyneux P et al., 2004 ; Muanda N F et al., 2011*) et réduit à la forme d'hydrazine (non radical) en acceptant un atome d'hydrogène selon la figure 24 (*Nenadis N et al., 2002 ; Sendra J M et al., 2006 ; Liu H et al., 2008*). La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant est suivie par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance provoquée par la présence des extraits. Plusieurs facteurs influent sur le potentiel antioxydant et la cinétique de réduction, notamment les conditions de la réaction (temps, rapport antioxydant / DPPH, type de solvants, pH...).

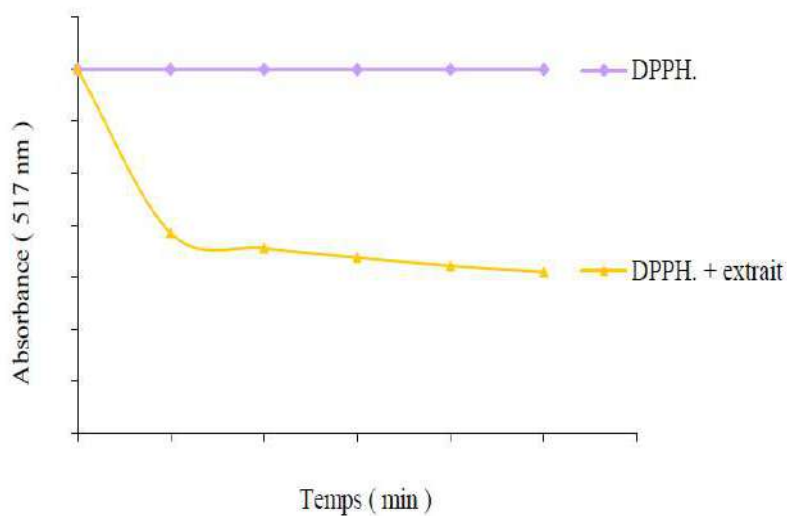


Figure .23. Courbes cinétiques représentant la variation de la densité optique en fonction du temps dans le test de DPPH

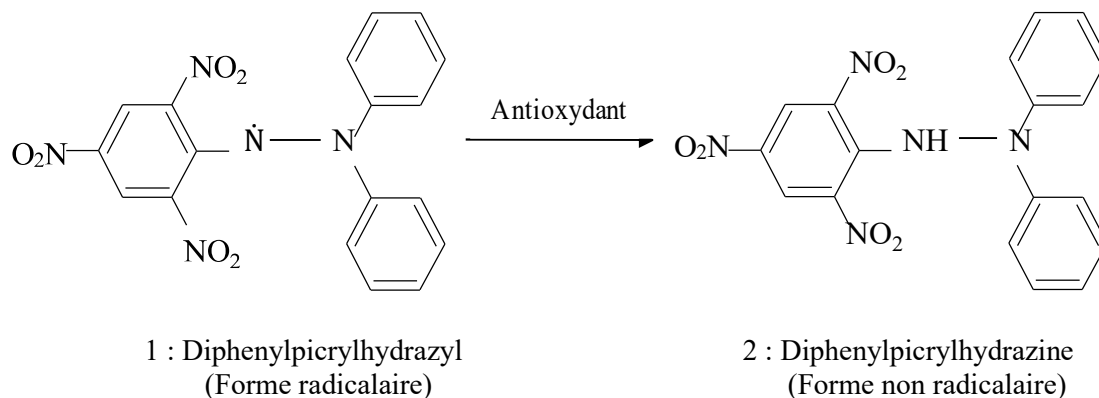


Figure .24. Réduction du radical libre DPPH

Le pouvoir d'inhibition est exprimé en %, et déterminé en appliquant l'équation suivante :

$$I (\%) = \left[1 - \left(\frac{A_1}{A_0} \right) \right] \times 100$$

I (%) : pouvoir d'inhibition en % (activité antiradicalaire).

A_0 : absorbance de la solution de DPPH en absence de l'extrait.

A_1 : absorbance de la solution de DPPH en présence de l'extrait testé.

Les valeurs EC_{50} présentent les concentrations d'inhibiteurs nécessaires pour diminuer 50% du taux des radicaux libres. Ce paramètre a été présenté par Brand-Williams et ses collaborateurs (*Brand-Williams W et al., 1995 ; Bondet V et al., 1997*).

Et Puisque les valeurs d' EC_{50} sont inversement proportionnelles à l'activité antioxydante, de ce fait, et pour des raisons de simplicité nous avons introduit le paramètre TAC qui représente la capacité antioxydante totale de l'extrait calculé à partir des valeurs d' EC_{50} , C'est-à-dire, plus les valeurs du TAC est grandes plus le pouvoir antiradicalaire des extraits est important. Le TAC (Total Antioxidant Capacity) qui représente l'inverse du EC_{50} ($1/ EC_{50}$).

➤ **Protocol**

Pour réaliser ce test, 1 ml de chaque extrait dilué dans le méthanol est additionné à 1ml d'une solution de DPPH (250 μ M) préparé dans le méthanol. Le mélange réactionnel a été secoué immédiatement, puis il est maintenu à l'obscurité pendant 30 minutes à une température ambiante pour que la réaction s'accomplisse. L'absorbance du milieu réactionnel a été mesurée à 517 nm contre un blanc qui ne contient que du méthanol.

Les mesures de densités optiques en présence de chaque solution d'extrait à différentes dilutions nous ont permis de calculer le paramètre EC_{50} (autrement appelé la valeur IC_{50}).

Nous avons également, testé l'acide ascorbique vitamine C, l' α -tocophérol vitamine E, et le BHA, pris comme antioxydants de référence afin de comparer les pouvoirs antioxydants de nos extraits. Les EC_{50} sont calculées graphiquement par les régressions linéaires des graphes tracés ; pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations des fractions testées et les standards (voir l'annexe 1).

III.3.2. Test de phosphomolybdate (PPM)

➤ Principe

Le test de PPM (Phosphomolybdate) est une variante du test de DPPH. Au cours de ce test, l'électron est transféré du composé réducteur (extrait-antioxydant) vers le complexe oxydant (PPM). Ce transfert dépend du potentiel redox, du pH du milieu et de la structure du composé antioxydant. Le test est basé sur la réduction du molybdène (VI) au Molybdate (V). Cette réduction se matérialise par la formation d'un complexe verdâtre (phosphate/ Mo (V)) à un pH acide, ayant un maximum d'absorption à 695 nm (*Prieto P et al., 1999*). On mesure l'évolution de la coloration du complexe molybdène V en présence d'antioxydant (Figure 25).

➤ Protocole

Ce test a pour but d'évaluer le statut antioxydant, par la mesure du pouvoir réducteur des extraits dans une réaction colorimétriques d'oxydoréduction. En effet, 1 ml de chaque extrait dilué est ajouté à 1 ml du réactif phosphomolybdique (28 mM de phosphate de sodium, 4 mM de molybdate d'ammonium et 0,6 M d'acide sulfurique), puis le mélange est placé dans un bain marie à une température de 70 °C pendant 90 min. Après refroidissement, l'absorbance est mesurée à 695 nm contre un blanc contenant du méthanol à la place de l'extrait (*Benalia M., 2016*).

L'activité antioxydante des extraits est estimée en premier temps en pourcentage d'inhibition puis l'efficacité antioxydante des extraits est déterminée ensuite par le calcul de la concentration nécessaire réduire 50% de la quantité du molybdate VI (Mo^{6+}) initialement introduite (EC_{50}).

Nous avons également, mesuré le pouvoir réducteur pour vitamine C, vitamine E, et le BHA, pris comme d'antioxydant de référence. (Voir l'annexe 2).

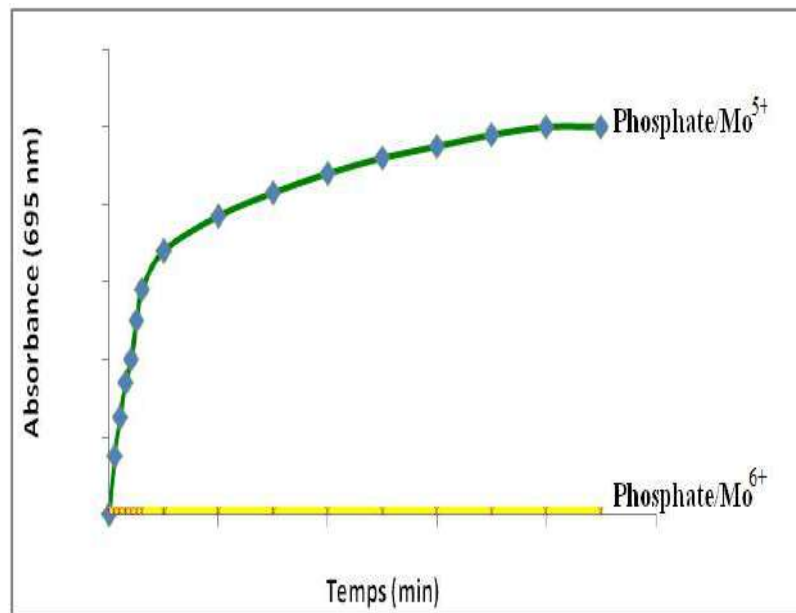


Figure .25. Courbes cinétiques de la variation de l'absorbance en fonction du temps dans le test du PPM

III.4. Analyse statistique

Les résultats des tests effectués sont exprimés en moyenne \pm SD d'analyses en trois à quatre essais. Les valeurs de EC_{50} (Concentration d'inhibition à 50%) sont calculées par la méthode de régression linéaire à partir de la courbe [% inhibition = f (concentrations)]. L'analyse en composantes principales (ACP) permet de déterminer les paramètres les plus significatifs pour différencier entre les extraits analysés en termes de capacité antioxydante et teneurs en phénols totaux et flavonoïdes.

III.5. Méthodes d'évaluation de la corrosion

L'influence de la concentration sur les processus de corrosion en l'absence et en présence des inhibiteurs a été étudiée par des mesures de la perte de masse. Également, une étude électrochimique sur le pouvoir de ces inhibiteurs a été réalisée en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

III.5.1. Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone X52 dont la composition chimique et la méthode de polissage sont montrées dans l'annexe 3. Le milieu corrosif est constitué par une solution acide chlorhydrique de concentration 1M qui a été préparé à partir de l'acide concentré (37%) de densité 1,18.

Différents composés synthétiques organiques et inorganiques ont été utilisés comme inhibiteurs pour protéger les métaux contre la corrosion. Cependant, ils sont coûteux et présentent des effets dangereux. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation d'inhibiteurs dits inhibiteurs verts. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs écologiques (*Selles C et al., 2012*). Les inhibiteurs utilisés dans ce test sont : les extraits phénoliques PM3 (inhibiteur A) et TM3 (inhibiteur B).

Dans le cadre de cette étude, les inhibiteurs sont ajoutés dans une gamme de concentration comprise entre 5 ppm et 25 ppm en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M). Tous les essais ont été effectués à la température ambiante. Les composés étudiés sont peu solubles dans les solutions acides. Afin de surmonter cette difficulté, nous les avons dissolu dans des petites quantités d'éthanol (12%).

Tableau .8. Les milieux corrosifs utilisés

Sans inhibiteur : Acide chlorhydrique (1M) + Ethanol (12%) (blanc)

Avec inhibiteur : (Blanc) + quantité du composé A ou B

III.5.2. Méthode gravimétrique

➤ Principe

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant le temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante (*Lebrini M., 2005*).

➤ Protocole

Après le découpage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées par une polisseuse ; en utilisant de papiers abrasifs à différents degrés de granulation : (400 à 2000). En même temps un jet d'eau assure le refroidissement de l'acier pour éviter de gâcher la surface de l'électrode. Après lavage à l'eau, l'échantillon d'acier est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air avant utilisation (*Lebrini M., 2005*).

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 2 cm x 1.5 cm x 0.5 cm, immergés dans HCl 1 M, sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs, est déterminée après 30 min d'immersion, à une gamme de température allant de 25 à 50 °C à l'aide d'un bain thermostaté et à l'air atmosphérique. Les valeurs de la vitesse de corrosion V_{corr} et de l'efficacité inhibitrice EI% sont estimées par les formules suivantes :

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où

$\Delta m = (m_i - m_f)$ étant la perte de masse exprimée en (g), S étant la surface du substrat (mm^2) et t le temps de séjour du substrat dans la solution.

$$EI(\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} \times 100$$

Où

V_0 et V_{inh} Représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.5.3. Méthodes électrochimiques

- La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier au carbone X52 comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (EA) et une électrode au calomel $\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{KCl}$ saturé (ECS) comme électrode de référence. L'électrolyte est une solution acide chlorhydrique (1M) à température ambiante. Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est un potentiostat-galvanostat PGZ 301 de type VOLTALAB et de marque Radiomètre, piloté par un logiciel Volta Master 4 (version 3.04). Toutes les réactions ont été effectuées à une température moyenne de 25 °C (*Dakmouche M et al., 2009*).

III.5.3.1. Méthode stationnaire (courbes de polarisation)

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine.

L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier, est introduite dans un porte échantillon disposé face à la contre électrode de platine. L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface.

Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS), qui est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 30 mV/mn, de -600 mV jusqu'à -430 mV vs ECS.

Avant les traces de ces courbes (cathodiques puis anodiques), le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 mn (potentiel d'abandon) ; les mesures peuvent alors être effectuées.

N.B : Le potentiel a été balayé à partir des potentiels les plus cathodiques puis vers les potentiels anodiques pour éviter la pollution de l'électrolyte par le fer dissous.

Le trace des courbes intensité-potential permet la détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), les pentes de Tafel cathodique et anodique (bc et ba) et l'efficacité d'inhibition EI (%) pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu HCl.

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir des relations suivantes :

$$EI (\%) = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100$$

Où i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ Représentent respectivement les courants de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

III.5.3.2. Méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) bien établie est un outil puissant à l'étude de la corrosion, les propriétés de surface, la cinétique de l'électrode et l'information sur le mécanisme peut être obtenue à partir des diagrammes d'impédance.

Les mesures d'impédance adapté au potentiel de corrosion E_{corr} , dans un domaine de fréquence [100 kHz (HF), 20 mHz (BF)] avec une onde sinusoïdale d'amplitude de 10mv crête à crête, de temps d'émersion 30min pour différentes concentrations d'inhibiteurs.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion (E_{corr}), nous accédons aux résistances de transfert de charge (R_t), aux capacités de la double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

- ✓ R_t est calculée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels ; soit le diamètre de la boucle capacitive.
- ✓ Les valeurs de C_{dl} sont déterminées à l'apex de la boucle par utilisation de la relation :

$$2 \pi f_{\text{max}} R_t C_{\text{dl}} = 1$$

Où f_{max} est la fréquence à laquelle $-\text{Im}(Z)$ est maximale (*Amin MA et al., 2010*).

L'efficacité inhibitrice est calculée par les relations suivantes :

$$EI (\%) = \frac{C_{\text{dl}} - C_{\text{dl}}^{\text{inh}}}{C_{\text{dl}}} \times 100$$

Avec :

C_{dl} : Capacité de la double couche sans addition de l'inhibiteur.

$C_{\text{dl}}^{\text{inh}}$: Capacité de la double couche avec addition de l'inhibiteur.

$$EI (\%) = \frac{R_t^{\text{inh}} - R_t}{R_t^{\text{inh}}} \times 100$$

Où R_t^{inh} et R_t Représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges R_t , sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Haruyama et Tsuru (*Tsuru T et al., 1978*).

III.5.4. L'isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non – uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site (*Yaunyuuan F et al., 2007*).

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption. Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et Flory Huggins.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites (N_0). Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante (*Landolt D., 2003*). La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1-\theta$), sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} (1 - \theta) C_{\text{inh}}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées (N_i) :

$$V_{\text{dés}} = K_{\text{dés}} \theta$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{\text{ads}} (1 - \theta) C_{\text{inh}} = K_{\text{dés}} \theta$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} C_{inh} = KC_{inh}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

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

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption).

Le taux de recouvrement de la surface du métal (θ), qui représente le nombre de sites d'adsorption effectivement occupés de la surface (N_i), rapporté au nombre total de sites (N_0) par unité de surface.

$$\theta = \frac{N_i}{N_0} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}}$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} Représentent respectivement les courants de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Et d'après l'équation (1), on a trouvé l'équation suivante :

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

Le tracé des valeurs de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de C_{inh} , nous permet de voir si nos extraits suivent l'isotherme de Langmuir lors leur déposition sur la surface de l'électrode de travail ou non (*Landolt D., 2003*).

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que ceux de Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et Flory Huggins permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations suivante :

$$\text{Temkin : } \text{Exp}(-2a\theta) = KC_{inh}$$

$$\text{Frumkin : } \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$

$$\text{Freundlich : } \text{Log}(\theta) = \log K + n \log C_{inh}$$

$$\text{El-Alwado : } \text{Log}\left(\frac{\theta}{(1-\theta)^c}\right) = \log K + \log C_{inh}$$

$$\text{Flory Huggins : } \text{Log}\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log xK + x \log(1-\theta)$$

Le réaménagement de ces relations donne :

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

$$\text{Frumkin : } \text{Ln } \frac{C(1-\theta)}{\theta} = -\text{Ln } K - 2a\theta$$

$$\text{Freundlich : } \text{Log } (\theta) = \text{log } K + n \text{log } C_{\text{inh}}$$

$$\text{El-Alwado : } \text{Log } \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \text{log } K + \text{log } C_{\text{inh}}$$

$$\text{Flory Huggins : } \text{Log } \left(\frac{\theta}{C} \right) = \text{log } xK + x \text{log } (1-\theta)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

K désigne le coefficient d'adsorption,

C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption. Pour parvenir, les différentes isothermes citées ci-dessus ont été testées.

Le choix de l'isotherme convenable est basé sur la valeur du coefficient de corrélation linéaire.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Rendements des extractions

L'extraction des composés phénoliques des deux plantes étudiées par de différentes fractions méthanoliques et acétoniques, nous a permis de déterminer la concentration du résidu sec et le rendement de chaque extrait par rapport à la masse initiale des plantes ainsi que la couleur et l'aspect (Tableau 9).

Dans un souci de simplification nous avons utilisé des codes pour nos extraits.

Tableau .9. Concentration et rendement d'extraction des extraits phénoliques

Rapport	<i>Plantago ciliata</i>		<i>Thymelia microphylla</i>	
	Code de l'extrait	Rendement d'extraction (%)	Code de l'extrait	Rendement d'extraction (%)
(60/40)	PM1	2.66	TM1	5.3
(70/30)	PM2	2.94	TM2	4.9
(80/20)	PM3	4.03	TM3	7.35
(90/10)	PM4	3.86	TM4	4.5
(100/0)	PM5	2.58	TM5	2.5
(60/40)	PA1	2.13	TA1	4.06
(70/30)	PA2	2.88	TA2	5.02
(80/20)	PA3	2.11	TA3	4.25
(90/10)	PA4	1.56	TA4	2.82
(100/0)	PA5	0.79	TA5	1.94

PM : extrait (méthanol / Eau) de plante *Plantago ciliata*

PA : extrait (acétone / Eau) de plante *Plantago ciliata*

TM : extrait (méthanol /Eau) de plante *Thymelia microphylla*

TA : extrait (acétone /Eau) de plante *Thymelia microphylla*

1, 2, 3, 4, et 5 : les rapports de solvants (60/40), (70/30), (80/20), (90/10) et (100/0) respectivement.

Concernant les extraits nous remarquons qu'il présente un aspect visqueux de couleur vert d'olive pour la plante *Plantago ciliata*, et sous forme de poudre de couleur verte pour *Thymelia microphylla*.

D'après les résultats obtenus dans les tableaux au-dessus, nous remarquons que les rendements des extraits du système d'extraction (MeOH/Eau) varient de 2.5 à 7.35% où il est constatable que la plus importante quantité du résidu sec a été trouvée dans l'échantillon TM3 comparativement aux autres échantillons et de 0.79 à 5.02 % pour les extraits du système d'extraction (Acétone/Eau) dont l'extrait de l'échantillon TA2 représente le rendement le plus élevé par rapport les autres. En revanche, le rendement le plus faible a été enregistré pour l'extrait PA5. Donc, concernant les pourcentages d'extraction dans les deux solvants méthanol et acétone, on remarque que le rendement d'extraction le plus important correspond au méthanol et notamment dans le cas du système (MeOH/H₂O : 80/20 : V/V). Ceci, pourrait être expliqué par la nature des composés phénoliques de notre matière végétale. Ceci est clair dans la figure 26 qui représente la variation de rendement dans les différents extraits étudiés.

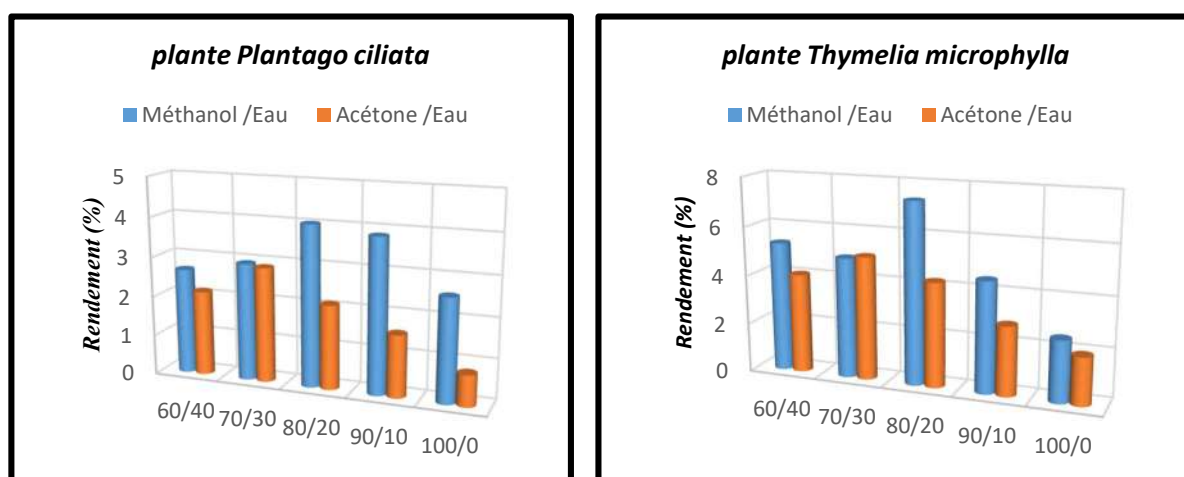


Figure.26. Rendement d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de deux plantes étudiées

Du point de vue comparative, l'ensemble des extraits phénoliques de plante *Thymelia microphylla* ont des rendements supérieurs par rapport à la deuxième plante (Figure 27).

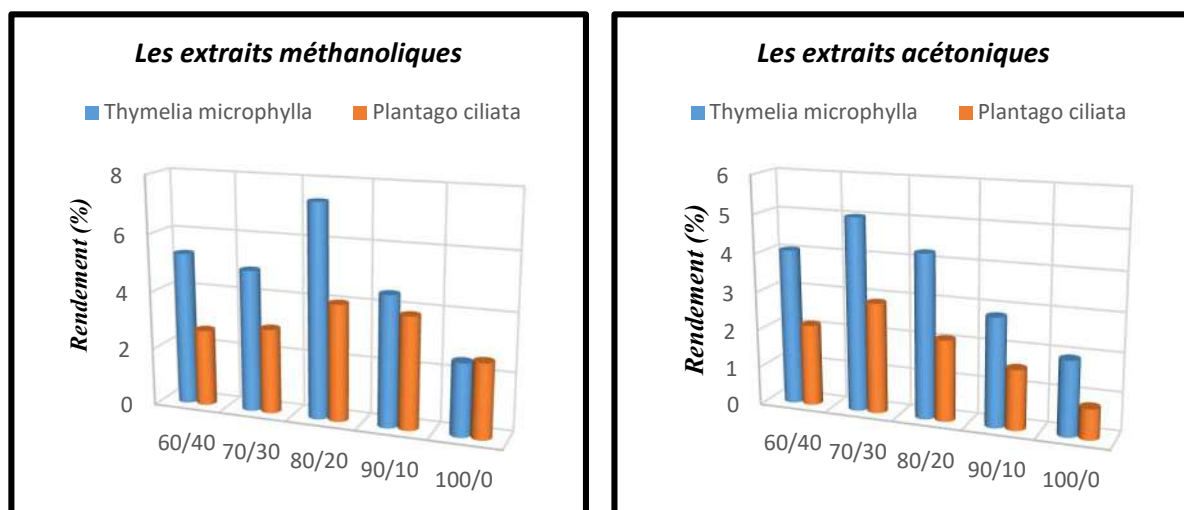


Figure.27. Rendement d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de deux systèmes de solvants étudiés

Les rendements de nos extraits sont supérieurs comparables avec d'autres études effectuées avec un mélange d'extraction hydro-méthanolique (8/2 v/v) sur la plante *Thymelia microphylla* réalisé par (Mekhelfi T et al., 2016), les résultats sont les suivants (0.18 à 1.27 %). En outre, l'étude de (Benarous K et al., 2007), réalisée sur la plante *Plantago ciliata* a montré que Le rendement est presque identique par rapport ce présent travail (2 %). Toutefois, il est difficile de comparer ces résultats avec ceux de la bibliographie, car le rendement n'est que relative et semble être lié aux propriétés génétiques des plantes ainsi qu'à l'origine géographique, aux conditions et à la durée de stockage de la récolte et aussi aux méthodes d'extraction appliquées. En plus de ces aspects quantitatifs, quel que soit la méthode d'extraction appliquée elle doit tenir compte de la qualité d'extrait, autrement dit de la bio-activité de ces principes actifs.

Dans la présente étude, la méthode de macération à température ambiante pendant une dizaine d'heures permet d'améliorer le processus d'extraction et de minimiser l'effet de chaleur sur les composés thermosensibles de l'extrait tout en préservant la bio-activité de ses constituants (Benalia M et al., 2015).

IV.2. Quantification des composés phénoliques

Afin de caractériser les extraits préparés à partir des deux plantes étudiées, un dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes a été effectué. La raison principale pour le choix de ces substances réside dans le fait que la majorité des propriétés antioxydantes des matières végétales sont attribuées à ces substances.

La méthode de dosages des polyphénols totaux est celle de Singleton-Rossi en utilisant le réactif Folin-Ciocalteu. L'acide gallique a été utilisé comme phénol standard. Cette courbe (Figure 28) nous aide à calculer les teneurs en phénols totaux exprimés en mg équivalent en acide gallique (GAE) par un gramme de matière végétale sèche (MS) : (mg GAE/g MS).

Les concentrations des polyphénols totaux sont calculées à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec l'acide gallique ($y = 3.303x + 0.026$).

Ces résultats ont permis de donner des estimations sur les quantités des polyphénols totaux contenus dans les extraits (fractions méthanoliques et fractions acétoniques).

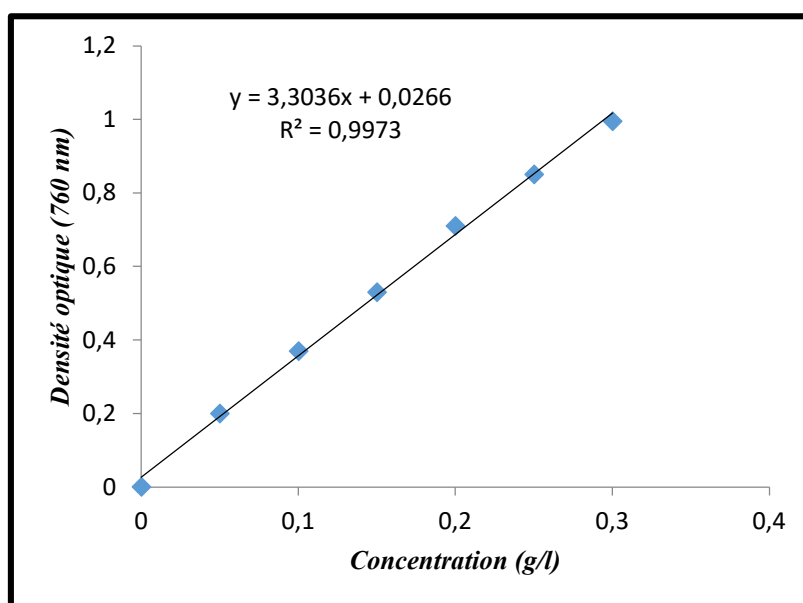


Figure .28. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des phénols totaux

Le dosage des flavonoïdes a été réalisé selon la méthode au trichlorure d'aluminium en utilisant la catéchine comme standard.

Cette courbe (Figure 29) nous aide à calculer les teneurs en flavonoïdes exprimés en mg équivalent en catéchine (CaE) par un gramme de matière végétale sèche (MS) : (mg CaE/g

MS). Les concentrations des flavonoïdes sont calculées à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec la catéchine ($y = 2.708x + 0,002$).

Ces résultats ont permis de donner des estimations sur les quantités des flavonoïdes contenus dans les extraits (fractions méthanoliques et fractions acétoniques).

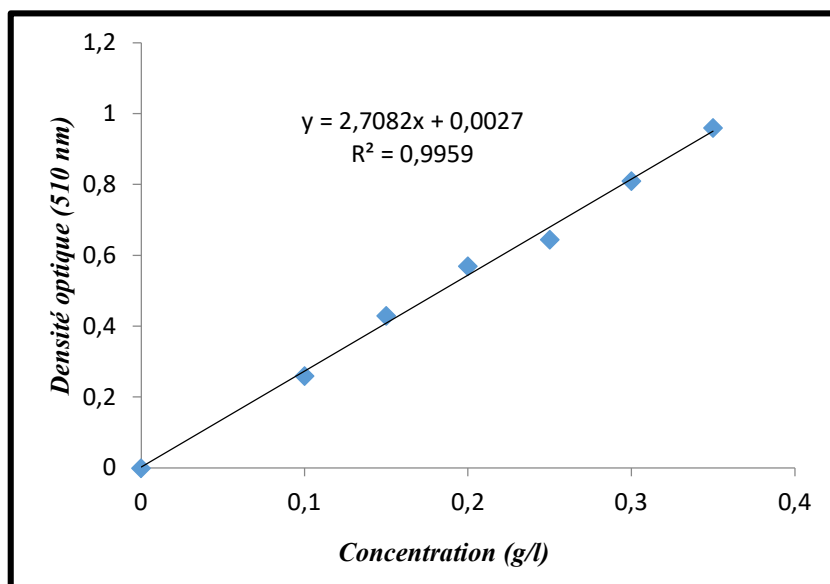


Figure .29. Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes

A cet effet, nous avons choisi dans notre étude deux mélanges hydro-méthanolique et hydro-acétonique avec plusieurs rapports en volume puis une purification par l'acétate d'éthyle qui un bon solvant pour l'extraction des composés phénoliques. Ce choix de cette méthodologie est basé sur une littérature indiquant l'utilisation de ce type de solvants pour extraire les composés phénoliques ayant des activités importantes (*Conforti F et al., 2007 ; Chirinos R et al., 2007 ; Boussoussa H et al., 2014*). Tous les essais ont été réalisés en triplicatas au minimum pour chaque extrait.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10.

Tableau .10. Teneur en phénols totaux et en flavonoïdes dans les plantes étudiées

Code de l'extrait	Teneur en Phénols Totaux (mg AG/g MS)	Teneur en flavonoïdes (mg Ca/g MS)	Pourcentage des flavonoïdes (%)
<i>Plantago ciliata</i>			
PM1	1.95±0.09	1.81±0.01	92.82
PM2	2.11±0.07	1.97±0.03	93.36
PM3	2.32±0.03	2.19±0.06	94.39
PM4	2.21±0.05	2.03±0.02	91.85
PM5	1.66±0.06	1.41±0.09	84.94
PA1	1.82±0.03	1.21±0.04	66.48
PA2	1.97±0.04	1.43±0.09	72.58
PA3	1.77±0.08	1.19±0.01	67.23
PA4	1.55±0.07	1.08±0.06	69.67
PA5	1.3±0.01	0.91±0.05	69.94
<i>Thymelia microphylla</i>			
TM1	09.37±0.06	2.22±0.07	23.72
TM2	11.41±0.04	4.01±0.06	35.2
TM3	12.33±0.01	5.2±0.08	42.2
TM4	10.31±0.03	2.9±0.09	28.12
TM5	8.24±0.04	2.02±0.05	24.51
TA1	7.53±0.01	2.31±0.07	30.67
TA2	9.93±0.08	3.84±0.02	38.67
TA3	8.28±0.06	2.98±0.07	36.00
TA4	6.44±0.09	2.31±0.06	35.86
TA5	4.35±0.04	1.09±0.05	25.05

MS : matière végétale sèche

La solubilité des polyphénols dépend principalement du nombre de groupements hydroxyles, de poids moléculaire et de la longueur de la chaîne carbonique de squelette de base (*Mohammedi Z et al., 2011*). Nous constatons que la quantité en phénols totaux est très variable d'un extrait à l'autre et qu'il n'existe aucun sens de variation en fonction de la proportion du solvant. On remarque d'après les résultats consignés dans les tableaux ci-dessus que la quantité des phénols totaux dans les extraits méthanoliques est supérieure à celle de la quantité de phénols totaux dans les extraits acétoniques. On peut constater que les teneurs de ces composés pour les extraits méthanoliques varient entre 1.66 ± 0.06 et 12.33 ± 0.01 mg GAE/g de la matière sèche et pour les extraits acétoniques, les valeurs sont comprises entre 1.3 ± 0.01 et 9.93 ± 0.08 mg GAE / g de la matière sèche. Le taux de composé phénolique le plus élevé a été détecté dans l'extrait TM3, tandis que, la teneur la plus basse est remarqué dans l'extrait PA5. On peut noter ici que la plante *Thymelia microphylla* présente une quantité en phénols totaux la plus importante que la deuxième plante. En outre, nous avons enregistré que les extraits qui ont donné les rendements les plus importants en résidu sec (Tableau 9) ont offert aussi des teneurs importantes en phénols totaux.

La comparaison des teneurs en polyphénols totaux avec celles rapportées par la bibliographie, montre qu'elles sont très proches. En effet, une étude réalisée par (*Djeridane A et al., 2007*), a montré que la teneur en polyphénols totaux de plante *Plantago ciliata* est de ($02,41 \pm 0.03$ mg GAE/g MS) et pour *Thymelia microphylla* est de ($10,80 \pm 0.02$ mg GAE/g MS).

Cependant, une telle extraction par le méthanol et l'acétone ne donne pas que les polyphénols mais probablement d'autres substances non phénoliques telles que les sucres, les protéines et les pigments qui peuvent interférer pendant le dosage des phénols totaux par le réactif du Folin-Ciocalteu. Parce que, la faible spécificité du réactif de Folin-Ciocalteu est l'inconvénient principal du dosage colorimétrique. En effet, le réactif est simple à mettre en œuvre et extrêmement sensible à la réduction de tous les groupes d'hydroxyles non seulement ceux des composés phénoliques, ce qui mène à avoir un taux phénolique apparent élevé (*Vuorela S, 2005 ; Gomez-Caravaca AM et al., 2006 ; Attarde D L et al., 2010 ; Benalia M et al., 2015*).

Le réactif de Folin-Ciocalteu a été choisi pour le dosage des polyphénols pour certaines raisons. Tout d'abord, c'est une technique qui satisfait aux critères de faisabilité et de reproductibilité vue la disponibilité du réactif de Folin-Ciocalteu et la standardisation de la méthode. En fin, c'est un test largement pratiqué dans les laboratoires de recherche d'antioxydants alimentaires à travers le monde (*Nagavani V et al., 2010*).

Il faut noter ici que les valeurs obtenues des teneurs en composés phénoliques totaux ne reflètent pas les quantités réelles de ces substances dans les plantes investiguées, car il y a plusieurs facteurs qui influent sur le rendement d'extraction : la variété, les conditions de croissance, la saison de maturité, l'origine géographique, la fertilité du sol, les conditions de stockage et le choix du solvant (*Shahdadi F et al., 2015; Mrabet A et al., 2016; Amiour SD et al., 2016*), et la température ainsi que le mode d'extraction (*Dopico-García MS et al., 2007; Hayouni EA et al., 2007; Silva EM et al., 2007; Spigno G et al., 2007*).

Dans notre travail, le dosage du contenu en flavonoïdes a été déterminé spectrophotométriquement par la méthode du chlorure d'aluminium qui est utilisée spécifiquement pour la quantification des flavones et flavonols (*Kosalec I et al., 2004*). Par conséquent, les résultats obtenus ne dévoilent pas les quantités des flavonoïdes totales exactes dans les plantes investiguées.

Les valeurs des quantités de flavonoïdes obtenues sont comprises entre 1.41 ± 0.09 et 5.2 ± 0.08 mg CaE/g de la matière sèche pour les extraits méthanoliques et varie entre 0.91 ± 0.05 et 3.84 ± 0.02 mg CaE/g de la matière sèche pour les extraits acétoniques. Ces valeurs sont relativement intéressantes par rapport à d'autres résultats obtenus à travers des études réalisées sur le contenu en composés flavonoïdiques de nos plantes par (*Djeridane A., 2008*). Les résultats sont les suivants (02.30 ± 0.01 mg CaE/g MS) pour *Plantago ciliata* et (02.00 ± 0.04 mg CaE/g MS) pour *Thymelia microphylla*.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus montre clairement que l'extrait PM3 dans la plante *Plantago ciliata* est plus riche en flavonoïdes que les autres extraits (94.39%). Pour les extraits de ces deux plantes, on a remarqué que la quantité des flavonoïdes dans les extraits Méthanoliques est supérieure à celle dans les extraits Acétoniques. Et également, on constate que la plante *Plantago ciliata* exhibe des teneurs en flavonoïde supérieure à celles de la plante *Thymelia microphylla*. A l'issue de cette étude, on peut déduire alors, que presque toutes ces plantes avec plusieurs rapports des solvants sont en possession d'un matériel riche en flavonoïdes. Ainsi, on peut déduire que l'analyse des polyphénols par les méthodes spectroscopiques nous offre une bonne idée sur l'identification quantitative de ces composés.

Pour une meilleure représentation nous présentons nos résultats dans les histogrammes ci-dessous (30 et 31). Nous présentons alors les différentes valeurs du contenu en phénols totaux et en flavonoïdes pour chaque extrait. Il est clair à partir de ces histogrammes que les quantités des phénols totaux et les flavonoïdes varient dans le même sens.

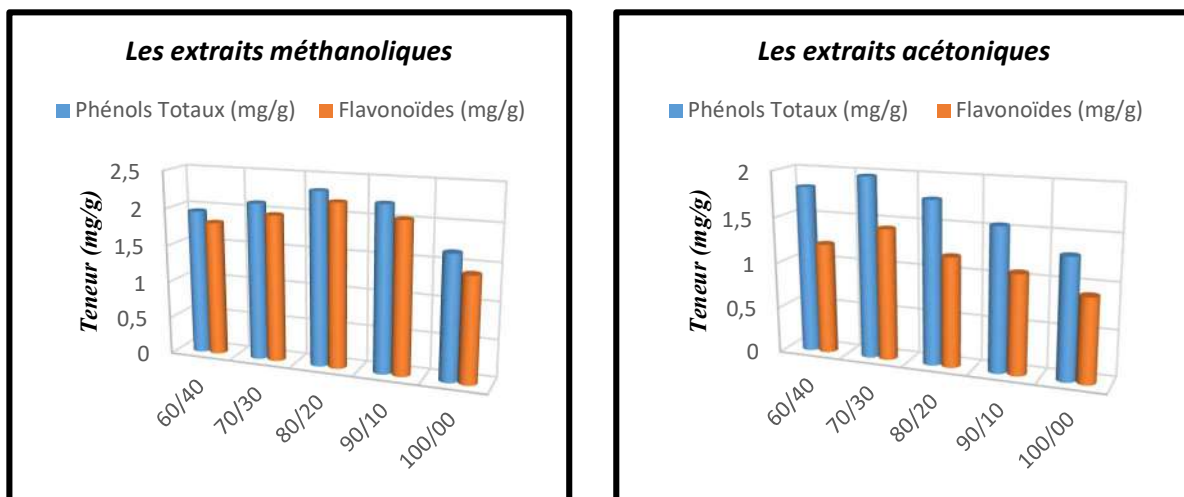


Figure.30. Teneurs moyennes en phénols totaux et en flavonoïdes des composés phénoliques de plante *Plantago ciliata*

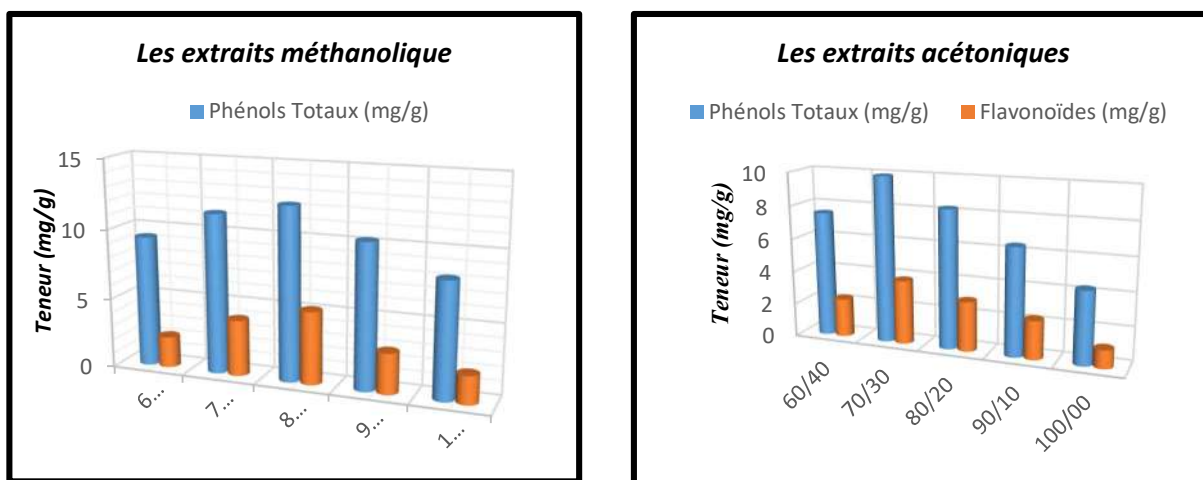


Figure .31. Teneurs moyennes en phénols totaux et en flavonoïdes des composés phénoliques de plante *Thymelia microphylla*

IV.2.1. Corrélation entre la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes

On a tenté de chercher une corrélation entre la teneur en phénols totaux des extraits méthanolique et acétoniques et la teneur en flavonoïdes.

Nous avons représenté la variation de la teneur des polyphénols totaux en fonction de la teneur en flavonoïdes (Figures 32 et 33). D’après ces graphes ci-dessous, il est clair qu’il existe une très bonne corrélation positive entre la teneur en phénols totaux et le taux des flavonoïdes ($R^2 > 0.92$). Ces résultats peuvent être traduit par le fait que la quantité des flavonoïdes varie proportionnellement avec tout le contenu en polyphénols d’un échantillon à un autre et que les

plantes étudiées renferment en général un matériel polyphénolique riche en composés flavonoïdiques, c'est-à-dire les composés flavonoïdiques représentent les composés majoritaires des polyphénols totaux.

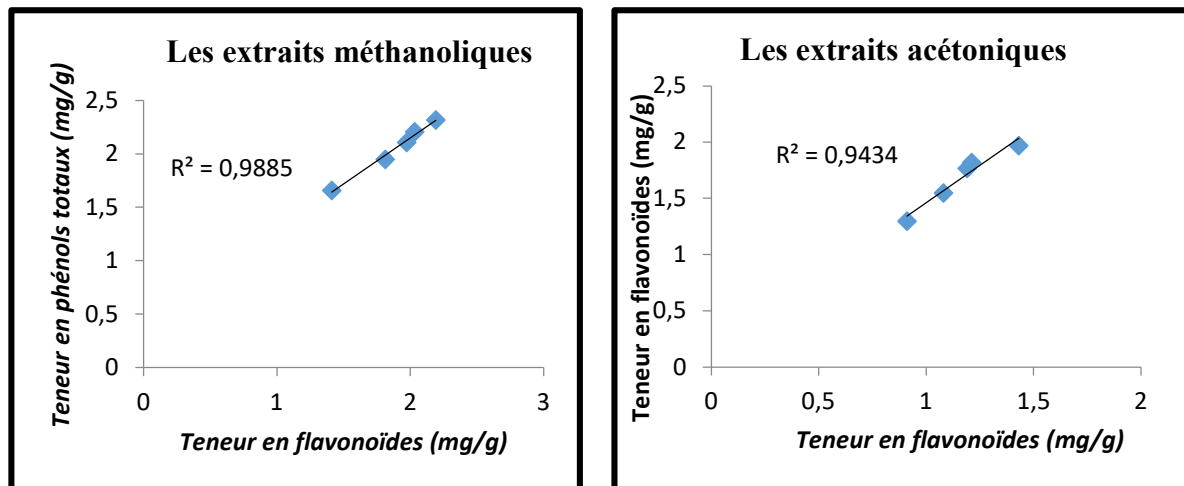


Figure.32. Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes de plante *Plantago ciliata*

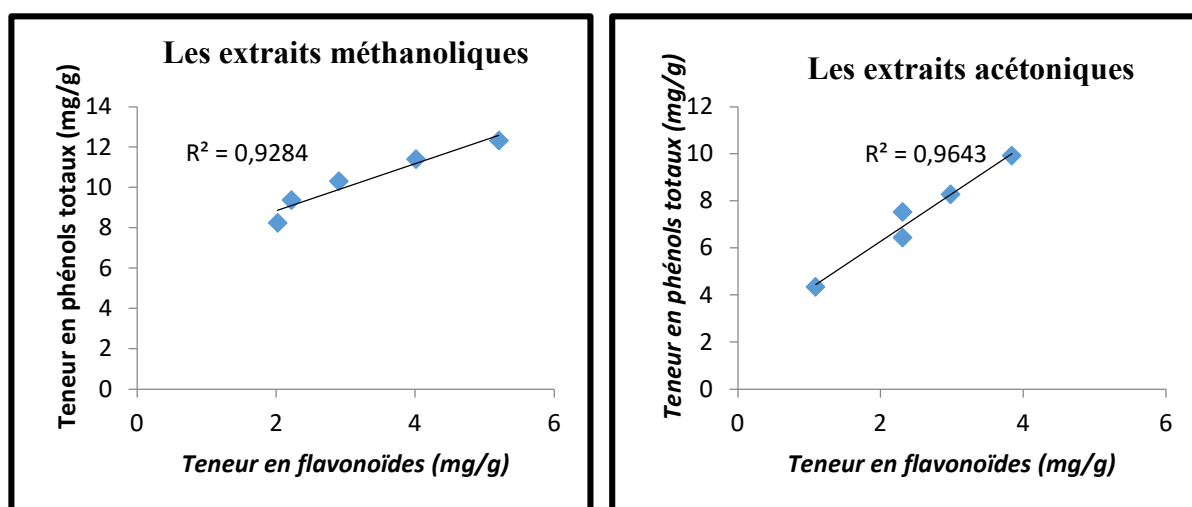


Figure .33. Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes de plante *Thymelia microphylla*

En revanche, nous avons tracé les courbes représentant la variation entre la teneur en phénols totaux des extraits méthanolique et acétoniques en fonction la teneur en flavonoïdes de deux plantes étudiées. Ces tracés reflètent l'existence d'une corrélation positive avec des coefficients de corrélations ($R^2 = 0,88$) pour les extraits acétoniques et ($R^2 = 0,62$) pour les extraits méthanoliques (Figure 34).

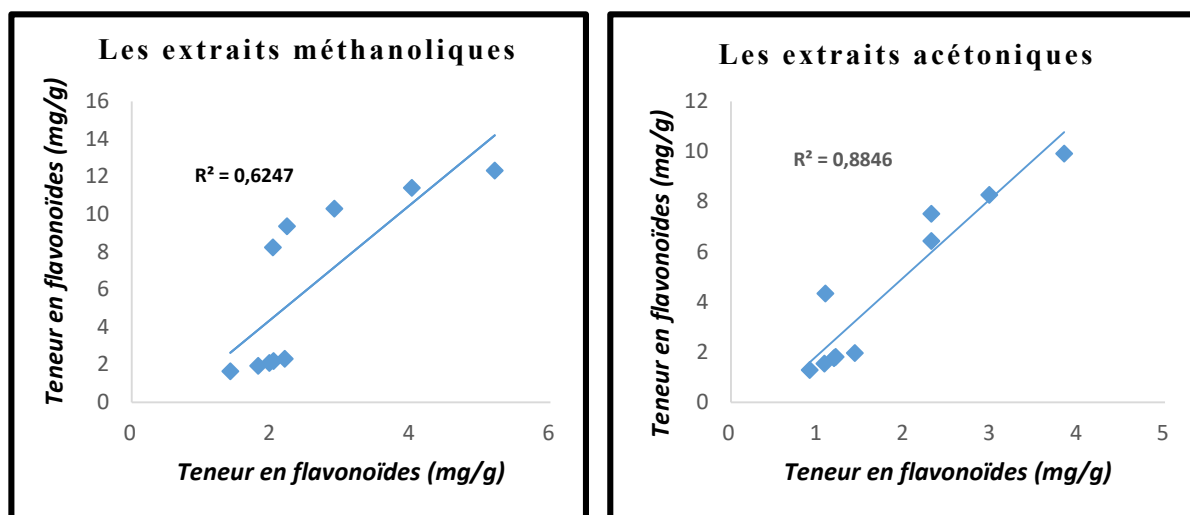


Figure .34. Variation de la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes dans les plantes étudiées

IV.3. Evaluation de la capacité antioxydante

Il existe une grande diversité de méthodes physico-chimiques pour évaluer la capacité antioxydante des extraits naturels. La mise en évidence de la capacité antioxydante de nos extraits, a été réalisée par deux tests *in vitro*, le test de DPPH et le test du PPM. Et comme il n'existe pas de mesure absolue et significative de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent comparés par rapport aux antioxydants de référence.

Afin de déterminer les valeurs de EC_{50} de chaque extrait, nous avons établi les courbes de la variation du pouvoir d'inhibition (I%) en fonction de la concentration en phénols totaux (voir l'annexe 1). Les valeurs de EC_{50} sont déterminées graphiquement par régression linéaire.

Les résultats de la capacité antioxydante déterminée à l'aide du test de DPPH et du test de PPM exprimés en valeurs EC_{50} et en TAC (Total Antioxidant Capacity) qui représente l'inverse du EC_{50} ($1/EC_{50}$) sont représentés dans le tableau 11.

Tous les essais ont été réalisés en triplicatas au minimum pour chaque extrait.

Tableau .11. Valeurs des EC₅₀ et TAC des différents extraits phénoliques

Code de l'extrait	EC ₅₀ (mg/l) DPPH	TAC (l/mg) DPPH	EC ₅₀ (mg/l) PPM	TAC (l/mg) PPM
<i>Plantago ciliata</i>				
PM1	5.82±0.08	0.172	7.25±0.02	0.138
PM2	4.71±0.02	0.212	9.08±0.05	0.110
PM3	3.50±0.05	0.286	9.7±0.06	0.103
PM4	6.42±0.03	0.156	11.5±0.04	0.087
PM5	7.53±0.07	0.133	12.11±0.07	0.082
PA1	9.41±0.09	0.106	11.75±0.02	0.085
PA2	7.36±0.07	0.136	8.7±0.03	0.115
PA3	7.85±0.06	0.127	12.09±0.01	0.083
PA4	10.00±0.05	0.100	12.1±0.02	0.083
PA5	10.31±0.05	0.097	14.35±0.04	0.069
<i>Thymelia microphylla</i>				
TM1	8.44±0.07	0.118	12.31±0.09	0.081
TM2	8.02±0.03	0.125	13.32±0.07	0.075
TM3	5.96±0.03	0.168	9.06±0.05	0.110
TM4	10.59±0.05	0.094	12.81±0.04	0.078
TM5	12.38±0.02	0.081	17.23±0.05	0.058
TA1	22.8±0.06	0.044	27.05±0.06	0.037
TA2	19.89±0.05	0.050	25.17±0.03	0.039
TA3	20.41±0.04	0.049	26.44±0.07	0.038
TA4	25.63±0.07	0.039	30.11±0.08	0.033
TA5	28.57±0.09	0.035	31.45±0.02	0.032
Vitamine C	9.04±0.03	0.111	73.43±0.05	0.014
Vitamine E	10.19±0.05	0.098	93.81±0.08	0.010
BHA	5.95±0.02	0.168	275.65±0.07	0.004

La méthode de DPPH est indépendante de la polarité de substrat. Cette méthode est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de DPPH en présence d'un antioxydant qui donne un hydrogène ou un électron. La forme non radicalaire DPPH-H est formée.

Alors et d'après les valeurs obtenues d'EC₅₀, on perçoit que les extraits phénoliques obtenus par la macération hydro-acétonique ont des activités antiradicalaires faibles que les extraits phénoliques obtenus par la macération hydro-méthanolique.

A la lumière des résultats obtenus, on peut remarquer que les extraits phénoliques des différents échantillons ont affiché un pouvoir antiradicalaire allant de 0.133 au 0.286 l/mg pour les extraits méthanoliques et entre 0.097 au 0.136 l/mg pour les extraits acétoniques de plante *Plantago ciliata*. Concernant la plante *Thymelia microphylla* le pouvoir antiradicalaire varie entre 0,081 au 0.168 l/mg pour les extraits méthanoliques et entre 0.035 au 0.05 l/mg pour les extraits acétoniques.

La valeur la plus élevée est observée pour l'extrait PM3. Tandis que, l'extrait TA5 a donné un statut antiradicalaire le plus faible. La comparaison de nos résultats avec ceux rapportés par la littérature montre que nos extraits se présentent comme des agents antioxydants relativement bons par rapport à d'autres études. En effet, (*Djeridane A., 2008*) ont testé la capacité antioxydante des extraits méthanoliques des plantes *Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla* avec un rapport du solvant (80/20 v/v), le TAC trouvé est de 0.294 et 0.05 l/mg respectivement. De même, (*Mekhelfi T et al., 2016*) ont évalué la capacité antioxydante de l'extrait méthanolique de plante *Thymelia microphylla*. Mais la purification a été fait par le chloroforme et l'éther de pétrole, l'EC₅₀ trouvé est 1,92 mg/ml et 8,91 mg/ml respectivement.

Comme il n'existe pas de mesure absolue de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent portés par rapport à un antioxydant de référence, et puisque l'acide ascorbique, l' α -tocophérol et le BHA sont connus pour leurs propriétés antioxydantes très importantes, ils sont donc utilisés comme contrôles positifs (*Traber Maret G et al., 2007 ; Kelen M et al., 2008 ; Takebayashi J et al., 2010*). Ces antioxydants sont utilisés comme des agents conservateurs dans les industries agroalimentaires. La capacité antiradicalaire de ces références a été calculée à partir des tracées figurant la variation de leurs taux d'inhibitions en fonction de leurs concentrations (Annexe 1). D'après les valeurs obtenues d'EC₅₀, nous avons constaté que le BHA se présente comme d'agent antioxydant relativement puissants presque deux fois plus efficace par rapport la vitamine C et E.

Et on remarque que tous les extraits méthanoliques présentent un pouvoir antiradicalaire proche que les antioxydants de référence, mais les extraits acétoniques sont moins efficaces surtout la plante *Thymelia microphylla*, par exemple l'extrait TA2 est moins efficace deux fois que la vitamine C et la vitamine E et quatre fois que le BHA. L'histogramme suivant représente la variation des valeurs d'EC₅₀ en fonction des extraits et standards investigués.

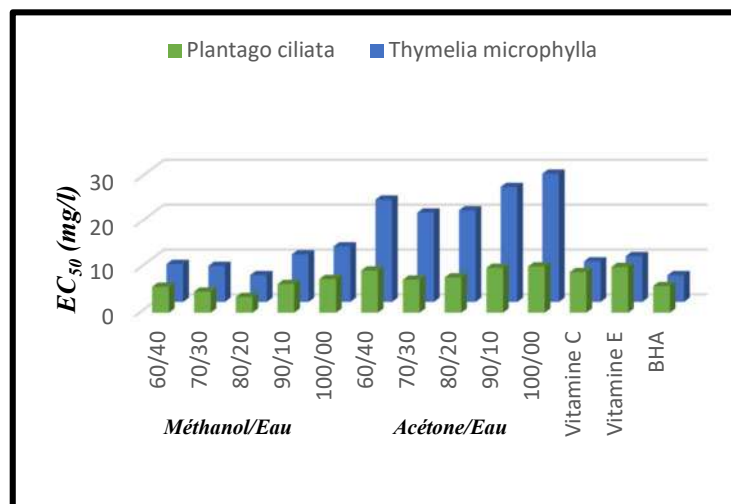


Figure .35. Comparaison entre les valeurs d'EC₅₀ (Test de DPPH) dans les différents extraits étudiés

D'après l'histogramme précédent, Nous remarquons que les extraits phénoliques de plante *Plantago ciliata* possèdent un pouvoir antiradicalaire plus fort que la plante *Thymelia microphylla*. Cette bonne dépendance, décrit que l'efficacité antiradicalaire des extraits varie proportionnelle avec le taux d'extraction des polyphénols. C'est-à-dire, plus la quantité des polyphénols obtenue est élevée plus la capacité antiradicalaire est importante. Une explication possible de ce résultat peut être liée, par le fait que les extraits possédant une capacité réductrice de DPPH importante peuvent renfermer que des molécules antioxydantes.

Dans le test de PPM, Le Pouvoir réducteur du molybdate phosphate est un essai direct qu'on l'emploie principalement pour mesurer les possibilités et la puissance des antioxydants non enzymatiques. L'acide ascorbique, l' α -tocophérol, et le BHA, ont été utilisés comme des antioxydants de référence. Les valeurs des activités antioxydantes totales sont calculées à partir des courbes figurant la variation du pourcentage de réduction des antioxydants en fonction de leurs concentrations exprimées en mg/l (Annexe 2). Les pentes retirées à partir de ces tracées, nous aide à déterminer EC₅₀. Ce paramètre est nécessaire pour estimer le pouvoir réducteur de nos extraits. Tous les essais ont été réalisés en triplicatas au minimum pour chaque extrait.

L'effet réducteur de nos extraits a été mis en évidence par une évaluation de leurs propriétés donatrice d'électrons pour passer l'ion molybdène de l'étage d'oxydation 6 (Mo⁶⁺) à un degré d'oxydation 5 (Mo⁵⁺). Les résultats de la capacité réductrice exprimés en EC₅₀, montrent clairement que les extraits méthanoliques ayant une capacité antioxydante supérieure à celle des extraits acétoniques. D'après ce test, il apparaît que ces extraits, présentent des propriétés antioxydantes intéressantes et plus particulièrement l'extrait phénolique PM1 plus

actif avec une EC_{50} de l'ordre 7.25 mg /l et un TAC de 0,138 (ayant un potentiel réducteur « donneur d'électrons » plus important). Par contre, la capacité antioxydante la plus faible a été affichée par l'extrait TA5 ($EC_{50} = 31.45$ mg/l, TAC = 0,032) (pouvoir réducteur moins faible), qui est 4 fois moins actif que l'extrait PM1. Ces résultats pourront être expliqués par l'existence des molécules ayant un potentiel réducteur donneur d'électrons.

On remarque que tous les extraits phénoliques testés présentent une capacité réductrice nettement supérieure à celles de la vitamine C, la vitamine E et le BHA prises comme des antioxydants de références. Par exemple l'extrait PM1 est 10 plus actif que la vitamine C, 13 fois plus actifs que la vitamine E et 38 fois plus actifs que le BHT. En effet, le bon effet de l'extrait PM1 est probablement attribué à leur richesse en composés phénoliques et en flavonoïdes. Ceci peut être expliqué par le fait que la capacité antioxydante est due principalement à la contribution des composés phénoliques.

L'histogramme suivant représente la variation des valeurs d' EC_{50} en fonction des extraits et standards investigués.

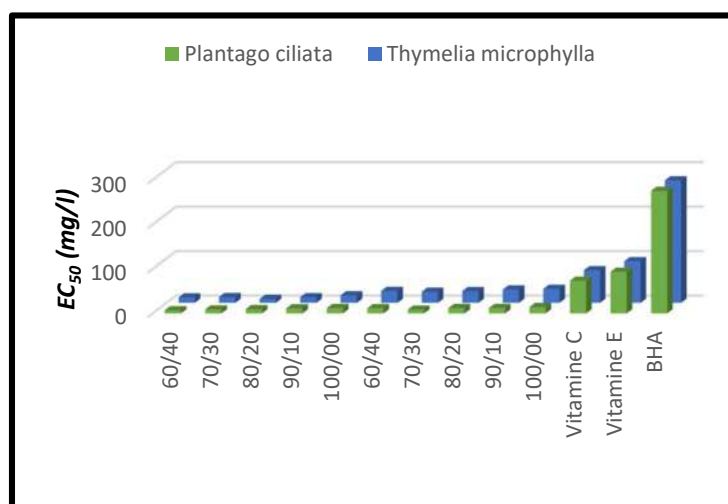


Figure .36. Comparaison entre les valeurs d' EC_{50} (Test de PPM) dans les différents extraits étudiés

D'après l'histogramme ci-dessus, on remarque que l'ensemble des extraits phénolique ont un pouvoir réducteur supérieurs par rapport à les antioxydants de référence.

Nous remarquons aussi que les extraits phénoliques de plante *Plantago ciliata* possèdent un pouvoir réducteur plus fort que la plante *Thymelia microphylla*. Cette bonne activité, décrit que l'efficacité réductrice des extraits varie proportionnelle avec le taux d'extraction des polyphénols. C'est-à-dire, plus la quantité des polyphénols obtenue est élevée plus la capacité

réductrice est importante. Suggérant qu'ils possèdent une capacité antioxydante tout en réduisant l'ion Mo^{6+} en ion Mo^{5+} .

- **Comparaison entre les deux tests utilisés**

D'après les histogrammes ci-dessous, il est clair que les pouvoirs antioxydant déterminé par le test du DPPH pour tous les extraits sont plus importants que celui obtenu à partir du test de PPM, ce qui prouve que ces extraits sont de bons agents antiradicalaires. De plus, cette augmentation de la capacité antioxydante, est probablement attribuée à une élévation du taux d'antioxydants donneurs de protons dans les extraits étudiés. Mais comparativement aux antioxydants de référence, on remarque que nos extraits sont plus réducteurs.

L'évaluation des propriétés antioxydantes par deux tests chimiques *in vitro* à savoir le test au DPPH et le test de PPM révèle que toutes ces plantes manifestent une intéressante capacité et plus particulièrement dans le balayage du radical DPPH.

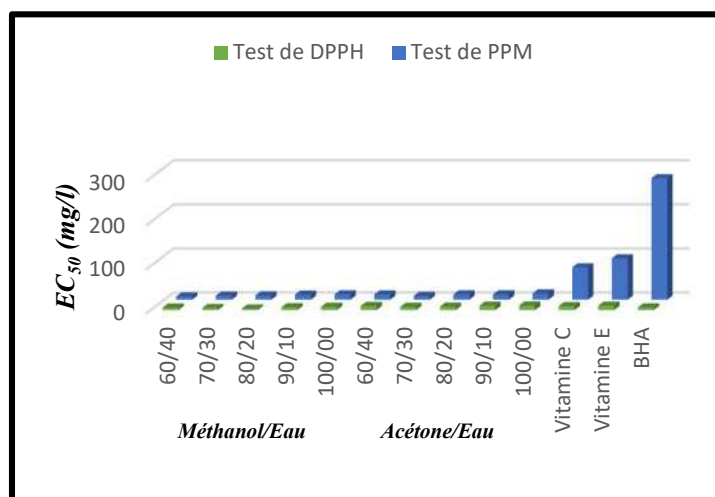


Figure .37. Comparaison entre les deux tests chimiques utilisés dans la plante *Plantago ciliata*

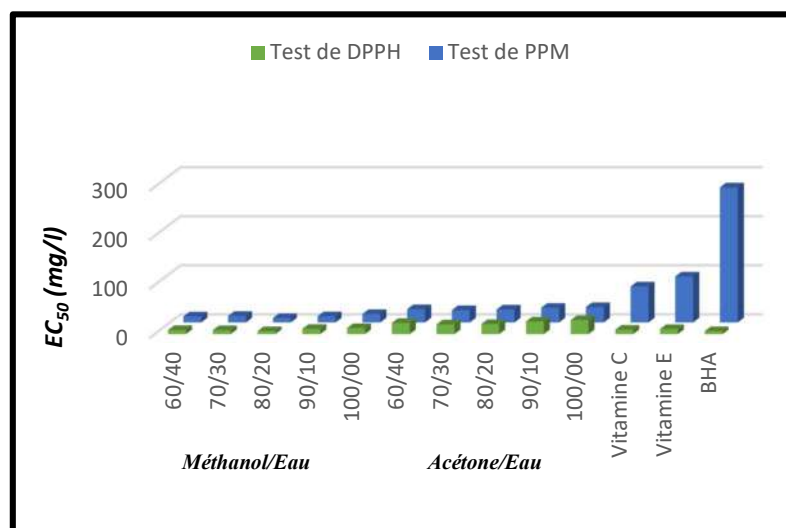


Figure .38. Comparaison entre les deux tests chimiques utilisé dans la plante *Thymelia microphylla*

IV.3.1. Corrélation

Afin de confirmer que la capacité antioxydante des extraits étudiés revient à leur richesse en composés phénolique, nous avons essayé de trouver une corrélation linéaire entre les valeurs de capacités antioxydantes calculées par les deux tests (le test de DPPH et le test de PPM) avec leur contenu en polyphénol totaux.

IV.3.1.1. Corrélation entre la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH

La capacité anti radicalaire est généralement liée à la quantité et à la nature des composés phénoliques présents dans les extraits. On a tenté de chercher une corrélation entre la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes des extraits méthanoliques et acétoniques et les valeurs d'EC₅₀. Ainsi, ces essais nous ont permis d'estimer la relation qui existe entre la capacité antioxydante des extraits avec leurs teneurs en composés phénoliques.

- Fractions méthanoliques

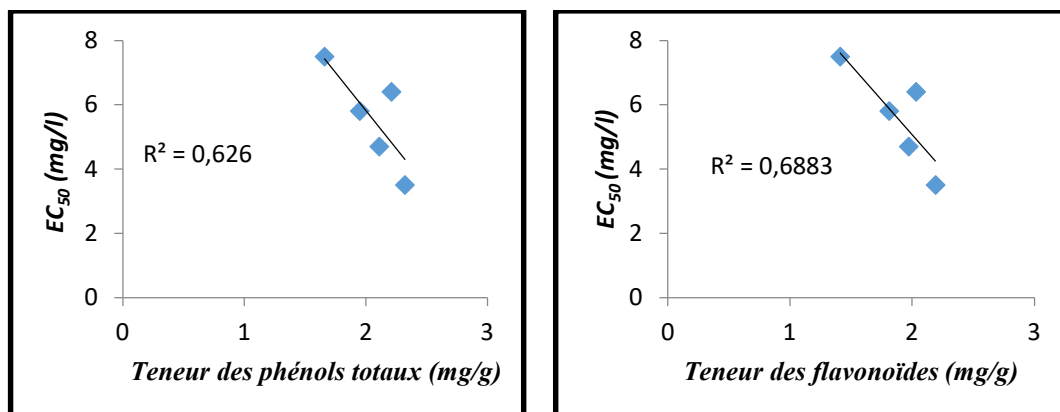


Figure .39. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits méthanoliques de plante *Plantago ciliata*

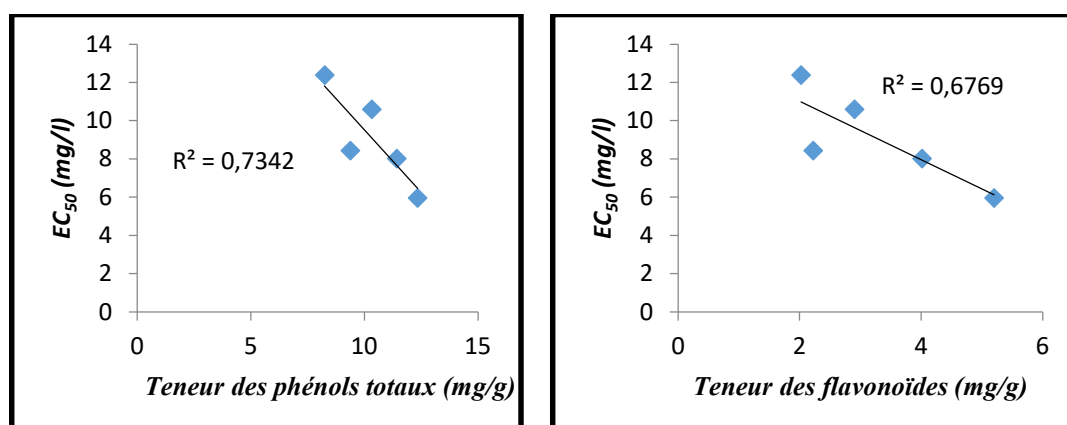


Figure .40. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits méthanoliques de plante *Thymelia microphylla*

D'après ces tracés, on observe une bonne corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et la teneur en flavonoïde contenu dans les fractions méthanoliques des différentes plantes étudiées (*Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla*) et l'activité antioxydante, mesurée par la méthode de test DPPH, avec les indices de corrélation $R^2 > 0.62$.

- Fractions acétoniques

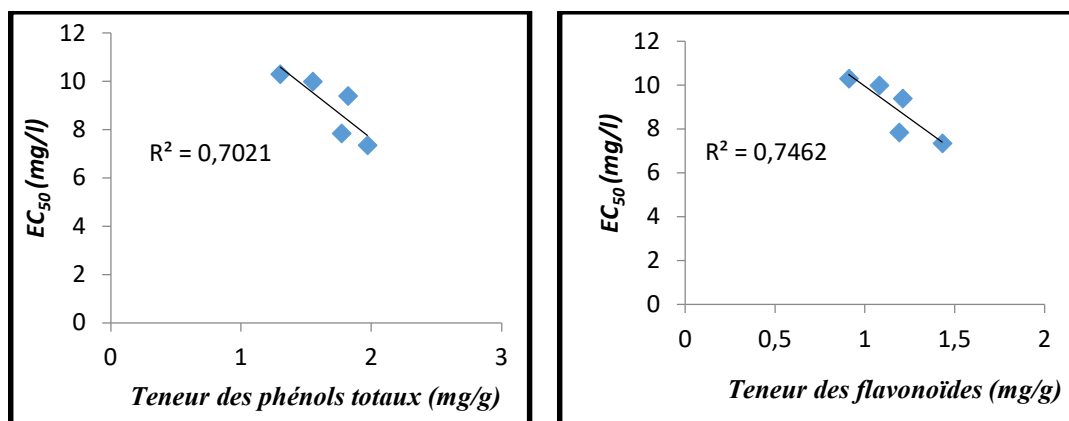


Figure .41. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits acétoniques de plante *Plantago ciliata*

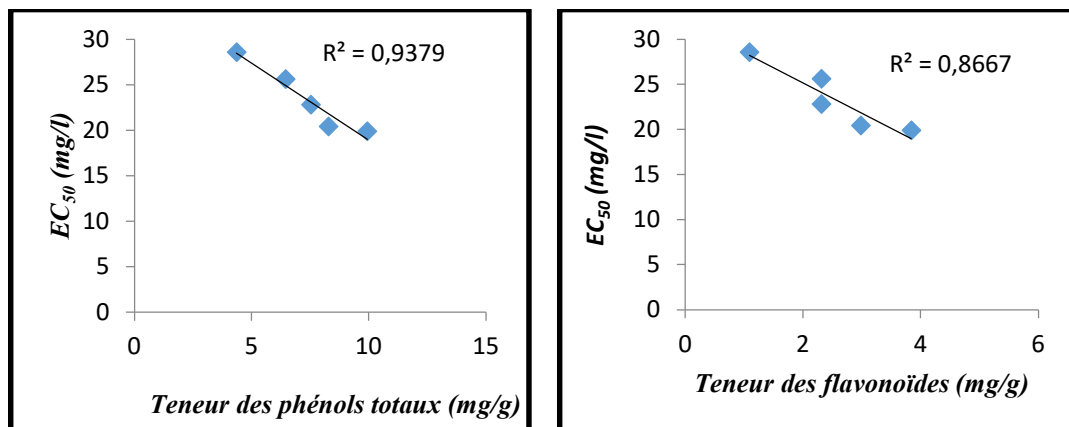


Figure .42. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test DPPH des extraits acétoniques de plante *Thymelia microphylla*

Ces traces reflètent l'existence d'une bonne corrélation entre la capacité antioxydante mesurée par la méthode du test DPPH, et les teneurs en phénols totaux et en flavonoïdes contenu dans les fractions acétoniques avec des coefficients de corrélations supérieurs à $R^2 > 0.70$.

- Les deux systèmes méthanoliques et acétoniques

En établissant la relation entre les teneurs en phénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité anti radicalaire des différents extraits méthanoliques et acétoniques de deux plantes.

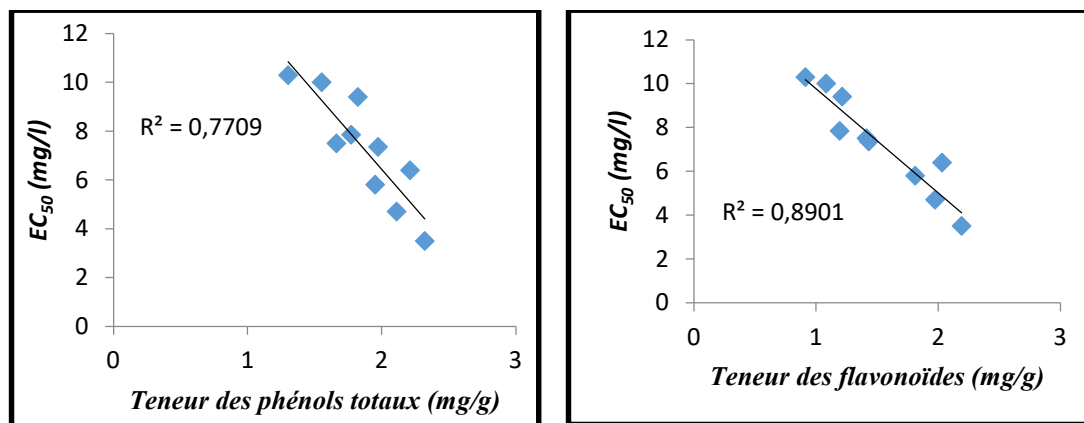


Figure .43. Courbes de corrélation entre les valeurs EC₅₀ (Test de DPPH) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante *Plantago ciliata*

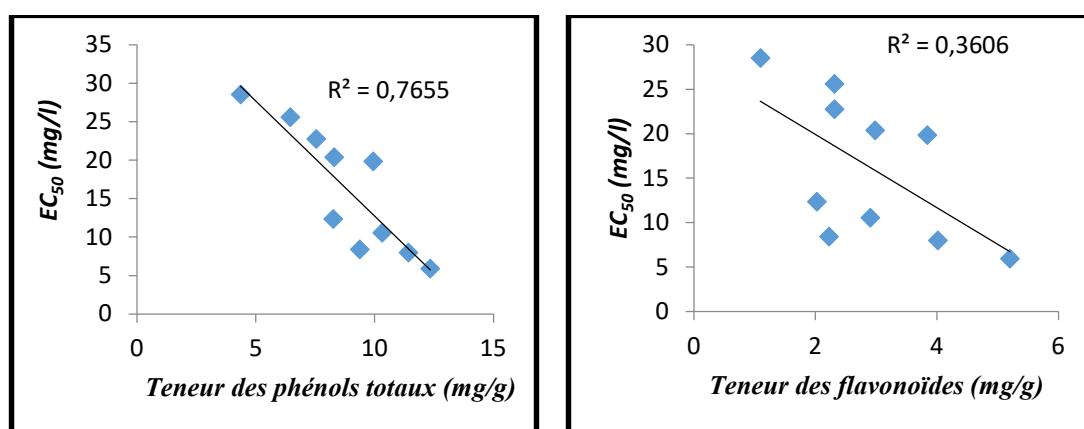


Figure .44. Courbes de corrélation entre les valeurs EC₅₀ (Test de DPPH) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante *Thymelia microphylla*

Les figures ci-dessus montrent que toutes les corrélations supérieures à 0.76 sauf pour les flavonoïdes de plante *Thymelia microphylla*, le coefficient de corrélation est faible ($R^2 = 0.36$)

IV.3.1.2. Corrélation entre la teneur en phénols totaux et la teneur en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM

Dans le cadre de confirmer la capacité antioxydante des composés phénoliques, on a essayé de trouver une concordance entre les teneurs en polyphénols et en flavonoïdes des extraits méthanoliques et acétoniques et les valeurs EC₅₀. Les figures ci-dessous représentent la variation du pourcentage du pouvoir d'inhibiteur en fonction du pourcentage de polyphénols et flavonoïdes.

- Fractions méthanoliques

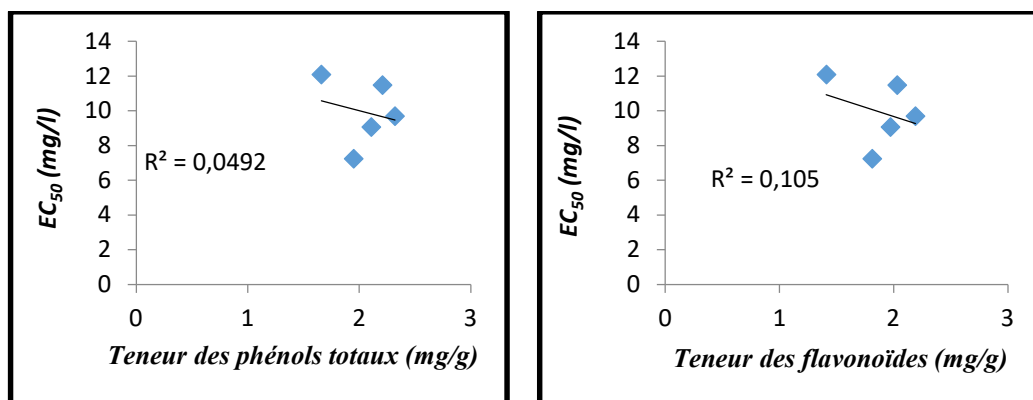


Figure .45. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits méthanoliques de plante *Plantago ciliata*

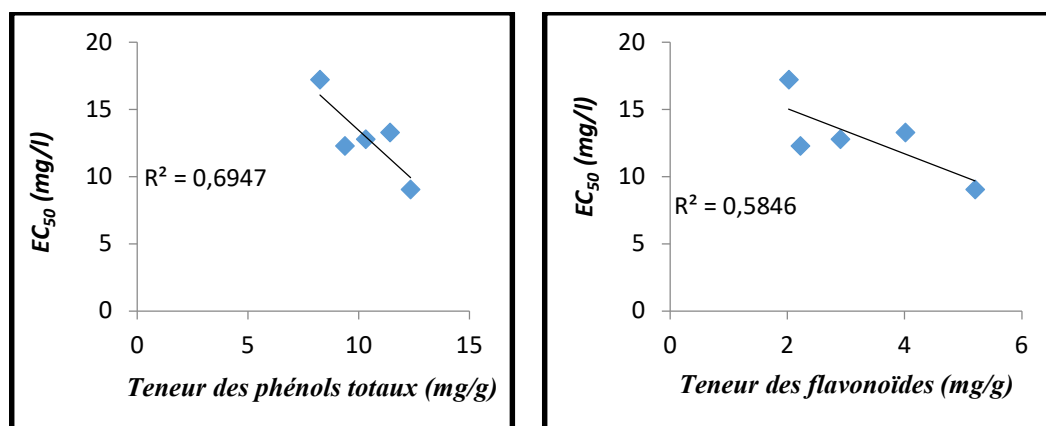


Figure .46. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits méthanoliques de plante *Thymelia microphylla*

On remarque, aucune dépendance n'a été trouvée entre le pouvoir réducteur exprimé en EC₅₀ et les teneurs en phénols totaux et flavonoïdes ($R^2 \leq 0,1$) pour les extraits méthanoliques de la plante *plantago ciliata*. Par contre, une bonne corrélation positive a été détectée ($R^2 > 0,58$) pour la plante *Thymelia microphylla*.

- Fractions acétoniques

D'après ces tracés, une corrélation très significative est observée entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes contenu dans les différentes plantes étudiées, avec les indices de corrélation $R^2 > 0,80$.

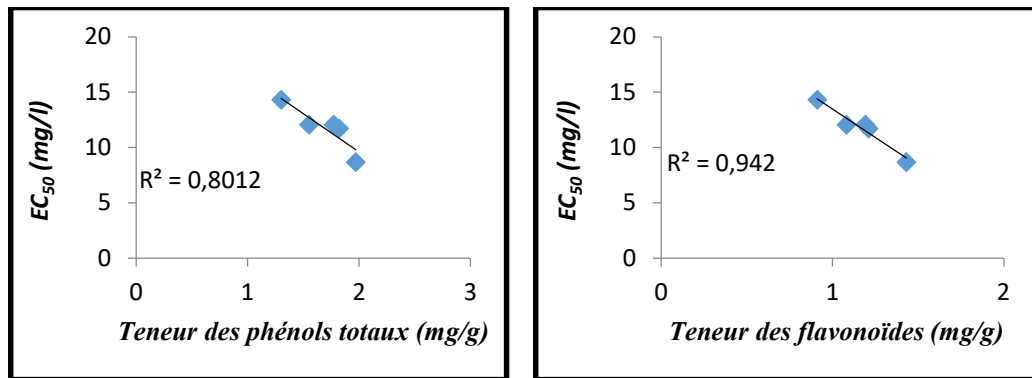


Figure .47. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits acétoniques de plante *Plantago ciliata*

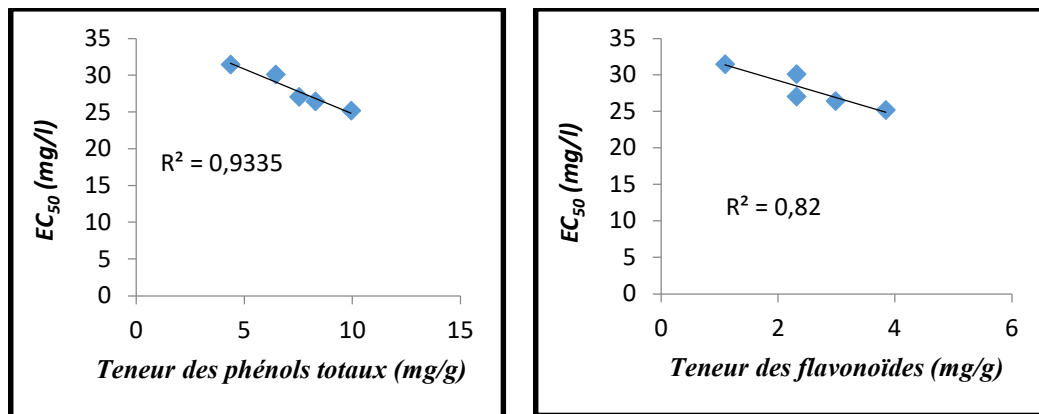


Figure .48. Corrélation entre la teneur en polyphénols totaux et en flavonoïdes avec la capacité antioxydante mesurée par le test PPM des extraits acétoniques de plante *Thymelia microphylla*

- Les deux systèmes méthanoliques et acétoniques

Les figures ci-dessous nous montre qu'il y a de corrélation supérieure à 0.71 pour les extraits méthanoliques de plante *Thymelia microphylla*. Par contre l'autre corrélations sont faibles.

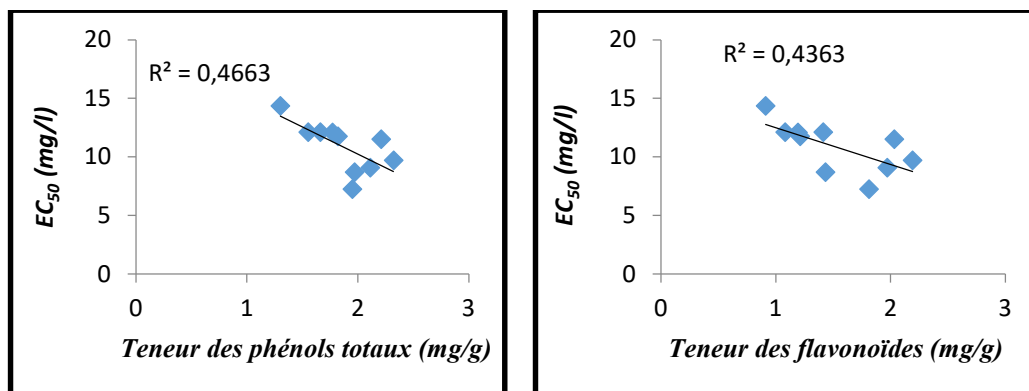


Figure .49. Courbes de corrélation entre les valeurs EC₅₀ (Test de PPM) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante *Plantago ciliata*

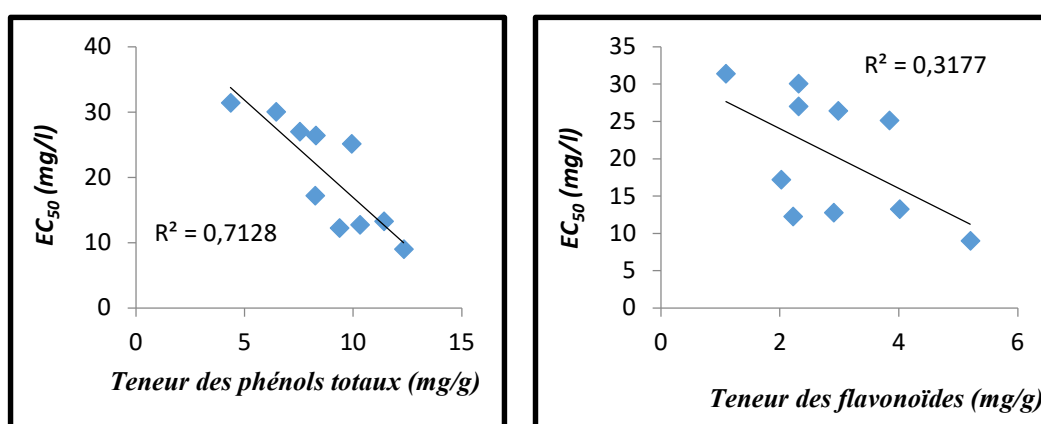


Figure .50. Courbes de corrélation entre les valeurs EC₅₀ (Test de PPM) et la teneur en phénols totaux et en flavonoïdes de plante *Thymelia microphylla*

IV.3.1.3. Corrélation entre les deux tests chimiques utilisés

D'autre côté, les résultats obtenus dans le présent travail indiquent l'existence d'une corrélation linéaire entre les capacités antioxydantes mesurées par les deux tests DPPH et PPM ($R^2 = 0.5$ et $R^2 = 0.98$) pour les plantes *plantago ciliata* et *thymelia microphylla* respectivement (Figures 51 et 52). Aussi, une très bonne corrélation a été observée pour tous les extraits étudiés ($R^2 = 0.96$) (Figure 53). Ce résultat suggère que les extraits étudiés ont fourni un pouvoir antiradicalaire et réducteur important.

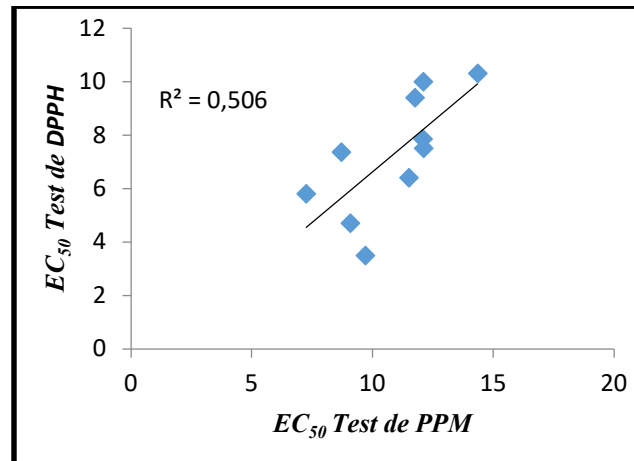


Figure .51. Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans la plante *Plantago ciliata*

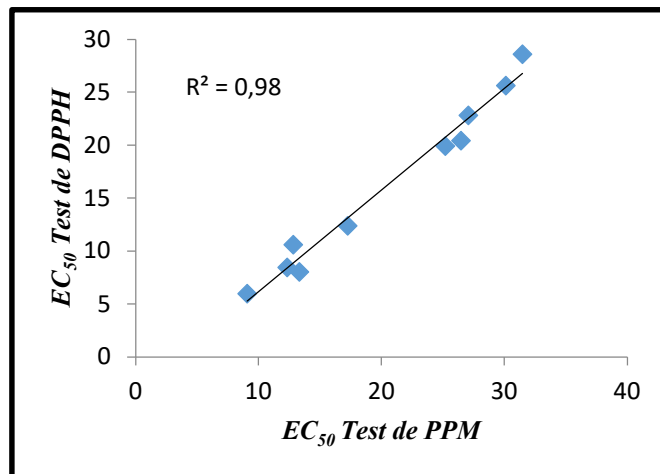


Figure .52. Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans la plante *Thymelia microphylla*

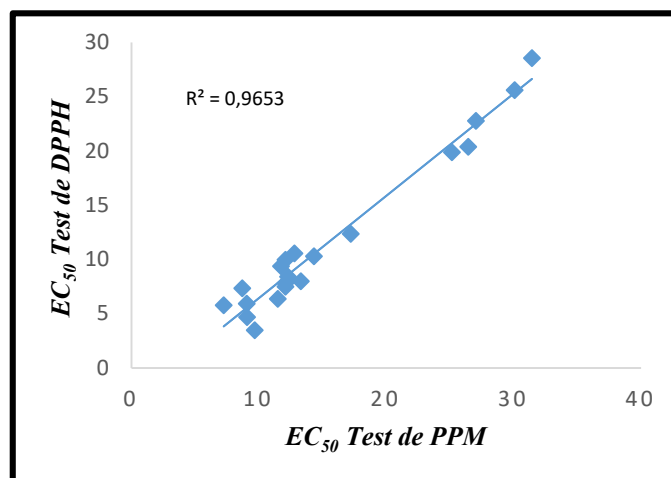


Figure .53. Corrélation entre les méthodes DPPH et PPM établie dans les différents extraits étudiés

IV.4. Interprétation des résultats obtenus par Analyse en Composante Principale (ACP)

Les analyses statistiques des résultats obtenus sont effectuées avec le XLSTAT 2018. La distribution de variables dans une ACP est sous forme de nuage de points (ou diagramme de dispersion). Elle permet de différencier les groupes dans l'ensemble des variables en regardant celles qui se ressemblent et celles qui se distinguent des autres. Chaque variable porte en elle une partie de l'information originale (part d'inertie) et une partie d'information redondante qui vient de la corrélation entre les variables. Lorsque deux variables sont proches les unes par rapport aux autres, elles sont alors positivement corrélées. Si elles sont orthogonales les unes par rapport aux autres, alors elles sont non-corrélées. Si elles sont symétriquement opposées par rapport au centre, elles sont alors négativement corrélées (*Smith LI, 2002*).

La matrice de corrélation nous donne une première idée sur les associations existantes entre les différentes variables. Ont été utilisés pour l'analyse par la méthode ACP (Analyse des composantes principales). De manière générale, les valeurs des 20 extraits (de deux plantes étudiées) qui ont été évaluées en utilisant 4 méthodes différentes (Folin-Ciocalteu, AlCl₃, DPPH, PPM). Dans un premier temps, nous avons établi la matrice de corrélation de Pearson. Les résultats de ce test sont consignés dans le tableau 12.

Tableau .12. Matrice de corrélation globale (Coefficient de corrélation de Pearson)

	PT (mg/g)	Fl (mg/g)	TAC DPPH	TAC PPM
PT (mg/g)	1	0,851	-0.336	-0,358
Fl (mg/g)		1	0,027	-0,046
TAC DPPH			1	0,823
TAC PPM				1

PT : Phénols Totaux Fl : Flavonoïdes

Les résultats représentés dans le tableau 12 indiquent d'emblée une corrélation positive entre TAC DPPH et TAC PPM (corrélation de 0,823) et les polyphénols totaux et flavonoïdes ($r = 0.851$). Les moyennes coefficients négatifs ont été trouvés entre les polyphénols totaux et la capacité antiradicalaire (DPPH) ($r = -0.336$) et les polyphénols totaux et pouvoir réducteur au phosphomolybdate ($r = -0.358$). Et les plus faibles coefficients ont été trouvés entre les flavonoïdes vs la capacité antiradicalaire (DPPH) et le pouvoir réducteur au phosphomolybdate avec des valeurs de r de 0,027 et - 0,046 respectivement.

Nous avons effectué une analyse en composantes principales (ACP) (L'analyse statistique des données) à partir de la matrice de données constituée de 4 variables et 20 extraits. Une étude statistique a été effectuée pour voir la distribution qui a suivi les données. L'analyse des composantes principales (ACP) a été considérée comme une option en raison de son utilité dans l'établissement de relations entre variables.

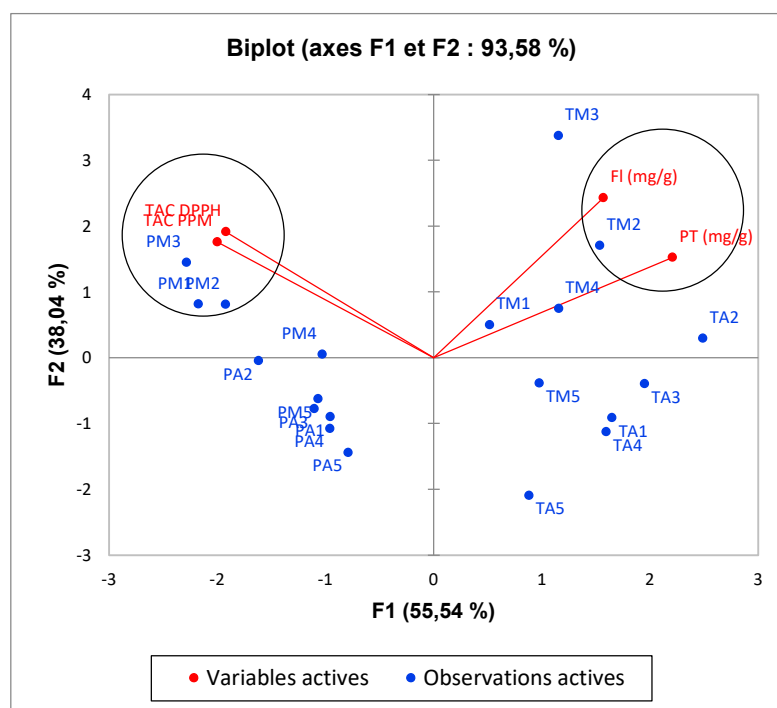


Figure .54. Distribution des variables révélées à partir de l'ACP de 20 extraits étudiés

L'examen du plan factoriel de l'ACP (Figure 54) obtenu permet en premier lieu de constater que 93,58 % de la variance initiale est expliquée par les deux premières composantes, dont 55.54 % par la composante principale 1 (axe horizontal), et 38.04 % par la composante principale 2 (axe vertical). En second lieu, l'ACP permet de visualiser la répartition des valeurs des différents échantillons qui se présentent sous forme de points, en fonction des composantes 1 et 2. La figure 54 montre la projection de 20 échantillons constitués les extraits de deux plantes étudiés (PM, PA, TM, TA). Elle montre une bonne répartition des cultivars traduisant ainsi une diversité existante au sein des échantillons étudiés. Également, l'analyse en composantes principales permet de déterminer deux groupes principaux. En ce qui concerne l'axe 2, il est facile de remarquer que les extraits acétoniques se situent dans la partie inférieure (valeurs négatives), tandis que les extraits méthanoliques se trouvent dans la partie supérieure (valeurs positives).

La distribution de tous les échantillons étudiés par rapport à la position des quatre méthodes établies par ACP montre clairement que le groupe des extraits de plante *Plantago ciliata* est distinct par rapport aux autres groupes *Thymelia microphylla*. Ce groupe est caractérisé par un taux relativement important de pouvoir antioxydants. Les résultats de la matrice de corrélation ainsi que l'ACP montrent que les méthodes forment deux groupes distincts selon les types de réaction. En effet, les méthodes de (TAC DPPH et TAC PPM) sont relativement bien corrélées et sont proches dans le plan factoriel de l'ACP (présentes dans les parties négatives de l'axe 1 et positives de l'axe 2). L'autre groupe est formé deux méthodes (PT et Fl), elles aussi mieux corrélées entre elles qu'avec les autres méthodes, et bien discriminées selon l'axe 2 de l'ACP (présentes dans les parties positives des axes 1 et 2).

IV.5. Méthodes d'évaluation de la corrosion

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec addition de nos extraits phénolique (A) et (B) sera évalué en utilisant différentes techniques : la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation en mode potentiostatique) et la méthode électrochimique transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique).

IV.5.1. Méthode gravimétrique

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir des mesures de perte en masse est une approche de la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier en milieu acide chlorhydrique (HCl 1 M), elles sont déterminées après 30 min d'immersion, sans agitation de la solution, à température ambiante et à l'air atmosphérique.

Le tableau 13 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations des composées (A) et (B).

Tableau .13. Résultats gravimétriques pour différentes concentrations des inhibiteurs (A) et (B) pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M

C (ppm)	V(g/mm ² .min).10 ⁻⁸	L'efficacité inhibitrice (EI%)
Blanc	3.013
L'inhibiteur (A)		
5	1.399	53.57
10	2.454	18.15
15	2.111	29.94
20	1.902	36.87
25	2.061	31.60
L'inhibiteur (B)		
5	1.238	58.91
10	2.510	16.69
15	2.826	6.21
20	1.837	39.03
25	2.816	6.54

Les mesures de la perte de masse sont une première approche de la caractérisation de l'inhibition de la corrosion de l'acier par les inhibiteurs étudiés en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M). On constate que les inhibiteurs étudiés sont instables en termes de l'efficacité inhibitrice de concentration à l'autre. D'après les résultats présentés dans le tableau 13, nous remarquons que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue par rapport au blanc, tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, on résulte que la concentration critique pour les deux inhibiteurs A et B est de l'ordre de 5 ppm, cette concentration nous donne une efficacité maximale de l'ordre de 53.57% et 58.91% respectivement.

IV.5.2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par perte de poids ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution (*Bentiss F et al., 1999*).

IV.5.2.1. Méthode stationnaire (courbes de polarisation)

➤ Etude comparative entre l'inhibiteur(A) et (B) en milieu acide

Les courbes de polarisation en absence et en présence des inhibiteurs (A) et (B), à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à température ambiante sont présentées dans les figures suivantes.

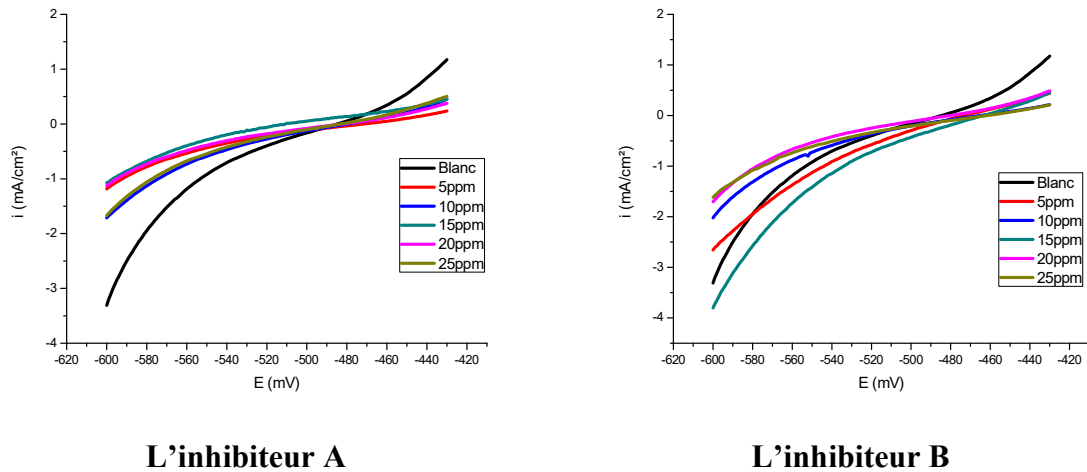


Figure .55. Les courbes de polarisation de l'acier XC 52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs

Pour tracer les courbes de Tafel, on a choisi le domaine de linéarité des branches cathodiques et anodiques dans la courbe de polarisation et tracé les courbes $\log |i| = f(E)$.

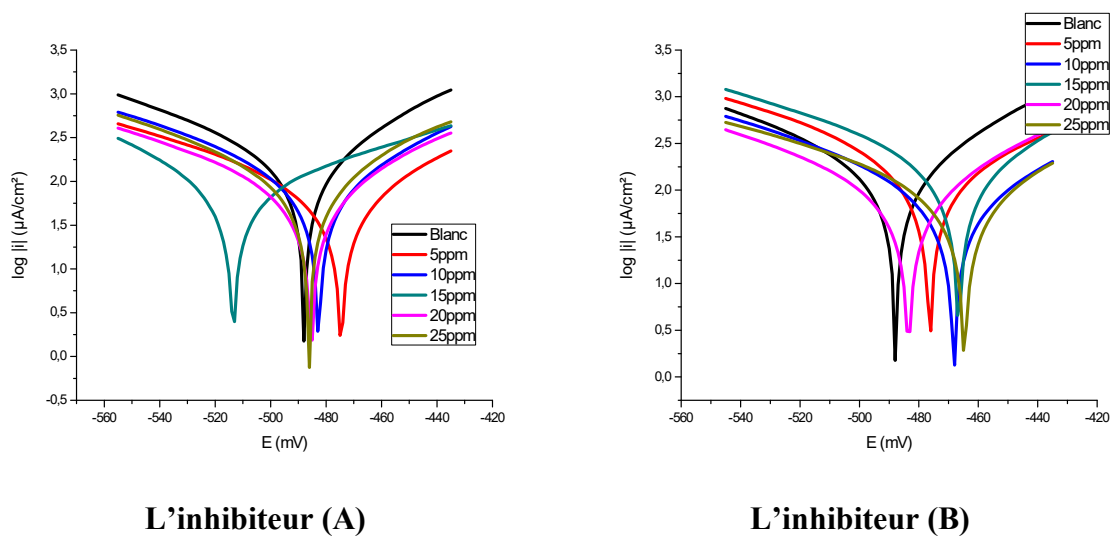


Figure .56. Les courbes de Tafel de l'acier XC 52 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs

Le tableau 14 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion

(i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c), la pente de tafel anodique (b_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) qui est définie par :

$$EI (\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right) \times 100$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations

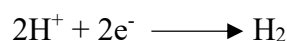
Tableau .14. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs (A) et (B) pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation

	C_{inh} (ppm)	E (mV)	i (mA/cm ²)	B_a (mV)	B_c (mV)	R_p (ohm.cm ²)	V (mm/an)	EI%
Blanc	00	-487.9	0.1743	65.5	-89.8	88.00	2.038
L' inhibiteur (A)	5	-474.6	0.1107	70.6	-101.7	237.14	1.295	36.47
	10	-482.7	0.1018	73.1	-91.0	161.27	1.191	41.60
	15	-513.4	0.0738	102.4	-67.3	183.02	0.863	57.66
	20	-485.3	0.0687	70.1	-88.8	215.31	0.803	60.58
	25	-486.1	0.1042	77.0	-93.3	158.12	1.219	40.22
L' inhibiteur (B)	5	-476.3	0.0869	91.2	-100.7	102.05	1.017	50.11
	10	-468.2	0.0917	60.7	-91.2	186.73	1.072	47.39
	15	-466.6	0.0995	55.7	-98.5	87.53	1.164	42.90
	20	-483.5	0.0958	69.4	-92.5	160.78	1.120	45.04
	25	-464.7	0.0917	52.2	-95.7	178.93	1.076	47.40

D'après ces courbes on constate que :

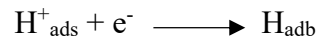
- ✓ Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur qui en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton :



On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives (*Benyaich A et al., 1988*).

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



La seconde étape pourrait être :

-Soit purement chimique : $\text{H}_{\text{adb}} + \text{H}_{\text{adb}} \longrightarrow \text{H}_2$ (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique : $\text{H}_{\text{adb}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (Réaction d'Heyrovski)

- ✓ Dans notre cas, les courbes présentent une large partie linéaire dans le domaine cathodique indiquant que la loi de Tafel est vérifiée et que la réduction d'hydrogène (la réaction de décharge du proton H^+) à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Ceci indique que l'inhibiteur s'y adsorbe par simple blocage des sites actifs (*Faustin M., 2013*).
- ✓ L'ajout des inhibiteurs au milieu corrosif provoque une diminution des densités de courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait et par conséquent une augmentation de résistances de polarisation (*Xianghong Li et al., 2009*).
- ✓ Lorsque le potentiel prend de valeur diminue à celle valeur dans le blanc, on appelle inhibiteur cathodique. Par contre, l'inhibiteur anodique due les potentiels élevés au potentiel dans le blanc.
- ✓ L'étude comparée de ces courbes, nous permet de noter que l'addition de l'inhibiteur (A) en milieu corrosif, s'accompagne d'un déplacement de potentiel de corrosion une fois vers le domaine des potentiels négatif et une autre fois vers le domaine des potentiels positifs, ce qui indique que l'inhibiteur influe sur les sites cathodiques et anodiques de l'acier au carbone X52. Ce résultat indique clairement que le l'inhibiteur (A) a un effet cathodique et anodique. Donc, peut être classés comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique.
- ✓ L'augmentation de concentration de composé provoque une diminution de la vitesse de corrosion de 2.038mm/an à 0.803 mm/an.
- ✓ La concentration optimale de l'inhibiteur est de 20 ppm pour un taux d'inhibition égale à 60.58 %.
- ✓ Et pour l'inhibiteur (B), le déplacement de potentiel de corrosion vers le domaine des potentiels positifs, ce qui indique que l'inhibiteur influe sur les sites anodiques

de l'acier au carbone X52 (valeur anodique ; montre que le composé est un inhibiteur anodique).

- ✓ L'augmentation de concentration de composé provoque une diminution de la vitesse de corrosion de 2.038 mm/an à 1.017 mm/an.
- ✓ L'inhibiteur est le plus efficace à la concentration de 5 ppm pour une efficacité inhibitrice égale à 50.11 %.
- ✓ L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier. Cette diminution de (V_{corr}) est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique.
- ✓ Dans le domaine cathodique, l'ajout d'inhibiteur diminue les densités de courant. Et fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique b_c . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition des inhibiteurs étudiés (*Larabi L et al., 2004*).
- ✓ La résistance de polarisation R_p augmente avec la concentration de l'inhibiteur (A) pour se stabiliser autour d'une valeur de 237.14 ohm.cm² et pour (B) d'une valeur de 186.73 ohm.cm².

IV.5.2.2. Méthode transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique)

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations (5ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm et 25 ppm) a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier XC52 en milieu HCl 1M après 30 min d'immersion à la température ambiante et dans la gamme de fréquence : 100 kHz (HF), 20 mHz (BF).

Le plan de Nyquist de système électrochimique étudié représente un demi-cercle capacitif aux hautes fréquences caractéristiques pour un processus de transfert de charge et qui est représenté par une capacité de double couche C_{dc} une résistance de transfert de charge R_t et une résistance très faible de la solution R_s . Les diagrammes de Nyquist de l'acier XC52 en absence et en présence des inhibiteurs (A) et (B) à différentes concentrations, en milieu HCl (1M) sont présentés dans la figure suivante.

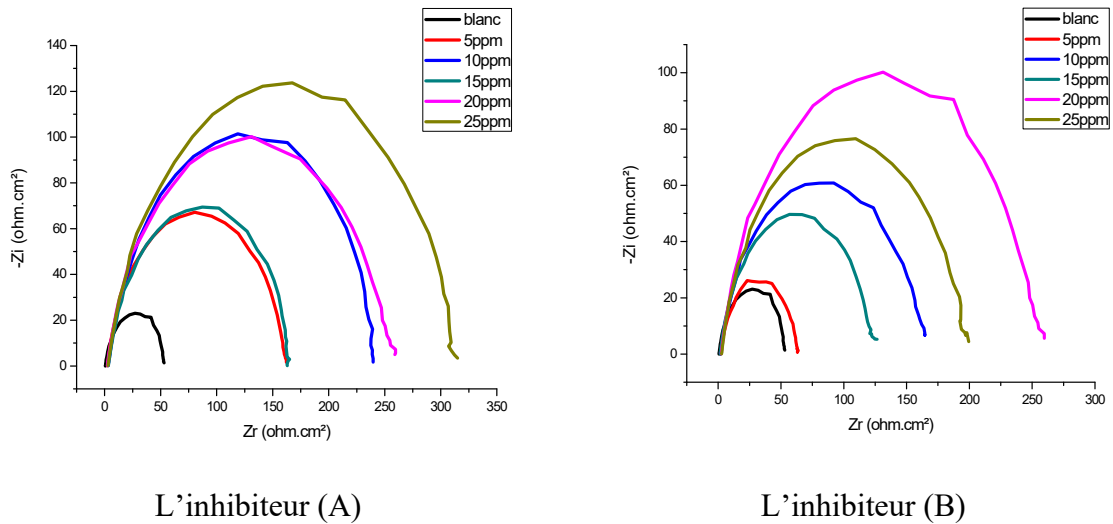


Figure .57. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t , les valeurs de la capacité du double couche C_{dl} et les valeurs de l'efficacité inhibitrice $EI\%$ pour différentes concentrations obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le tableau 15.

Tableau .15. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs (A) et (B) pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique

	C_{inh} (ppm)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_t (ohm.cm ²)	EI %
Blanc	0ppm	378.2	53.01
L'inhibiteur (A)	5ppm	98.30	161.9	67.26
	10ppm	104.7	239.9	77.90
	15ppm	99.54	159.8	66.83
	20ppm	75.19	266.6	80.12
	25ppm	80.27	313.2	83.07
L'inhibiteur (B)	5ppm	82.35	61.06	13.18
	10ppm	95.34	166.9	68.24
	15ppm	101.2	125.8	57.86
	20ppm	77.69	258.1	79.46
	25ppm	81.06	196.3	73.00

Selon les résultats obtenus à partir des mesures d'impédances ont été réalisées en absence et en présence de 5-25 ppm des inhibiteurs (A) et (B). Les résultats sont représentés comme des diagrammes d'impédance dans le plan Nyquist, les paramètres d'impédance d'une électrode XC52 polarisée au potentiel de corrosion E_{corr} , dans une solution HCl (1M) et l'effet de la concentration des inhibiteurs sur l'efficacité inhibitrice.

La présence d'une seule boucle capacitive pour tous les diagrammes d'impédance indique la formation d'une couche protectrice à la surface du métal conduisant à l'inhibition de la corrosion. Cette boucle capacitive est généralement attribuée au processus de transfert de charge électronique sur une surface inhomogène (*Da Silva A B et al., 2010*).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, parallèlement le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 83.07% à 25ppm et 79.46% à 20ppm pour les inhibiteurs (A) et (B) respectivement.

La capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs est atteint une valeur minimale. Cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption des molécules organiques des inhibiteurs à la surface de l'acier ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité. (Cela indique que les composés phytochimiques de cet extrait sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion (*Djeddi N et al., 2014*)).

Dans ce cas, la double couche formée à partir de la surface de l'acier et de la solution qui contient l'inhibiteur, est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les molécules des inhibiteurs, formant un film protecteur (*Rahim O et al., 2011*). Les courbes présentent une boucle dépression capacitive qui résulte de la constante de temps de la double couche électrique et la résistance de transfert de charge, ce qui permet de proposer le circuit électrique équivalent (CEE) pour l'interface métal / électrolyte représenté par la figure suivante (*Rahim O et al., 2011*).

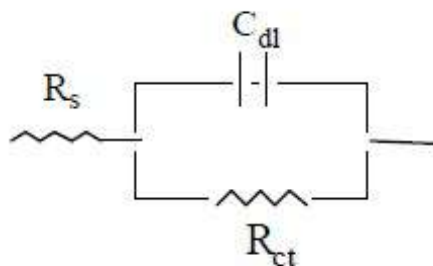


Figure .58. Circuit électrique équivalent (CEE)

IV.5.3. Effet de la concentration

Pour simplifier la comparaison entre les composés, on trace les variations des valeurs de l'efficacité d'inhibition (EI%) en fonction des concentrations des inhibiteurs (A) et (B) dans une solution HCl 1M dans les trois méthodes utilisées. A partir de ces résultats, la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration a été tracée et montrée dans la figure suivante.

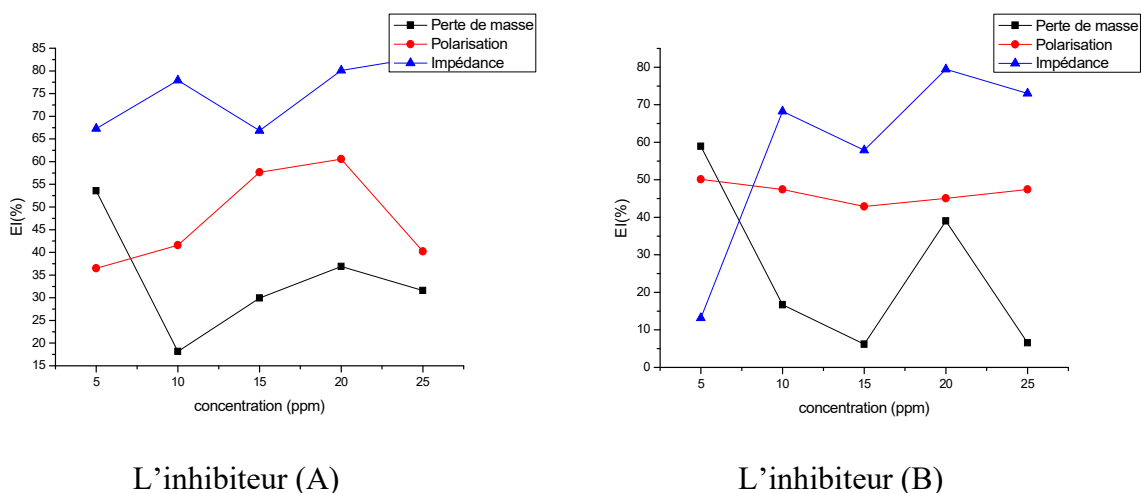


Figure .59. Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des concentrations dans une solution HCl 1M

Les figures au-dessus représentent l'évolution de l'efficacité d'inhibition de l'acier immergé dans le HCl 1M en fonction de la concentration des inhibiteurs. Les résultats montrent que l'efficacité inhibitrice de ces composés varie d'un composé à un autre, l'inhibiteur (A) a le meilleur pouvoir inhibiteur, mais comme valeur économique on peut choisir l'inhibiteur (B) comme un bon inhibiteur.

IV.5.4. Isothermes d'adsorption

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et Flory Huggins ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Les figures 60-61 représentent, les isothermes d'adsorption tracées à partir des valeurs de θ obtenues des courbes de polarisation. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

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

$$\text{Temkin : } \theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a}$$

$$\text{Frumkin : } \ln \frac{C(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta$$

$$\text{Freundlich: } \log(\theta) = \log K + n \log C_{inh}$$

$$\text{El-Alwado : } \log \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \log K + \log C_{inh}$$

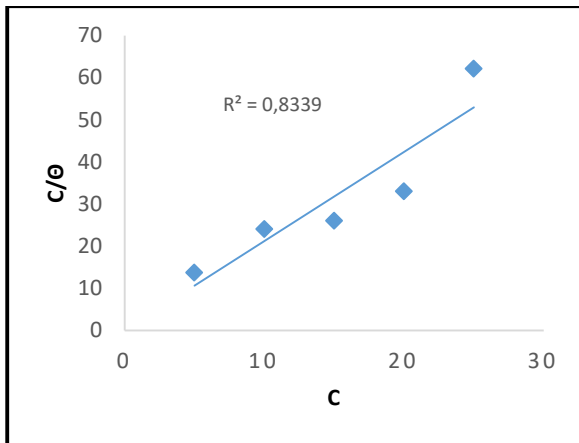
$$\text{Flory Huggins : } \log \left(\frac{\theta}{C} \right) = \log xK + x \log(1-\theta)$$

Le taux de recouvrement θ est calculé à partir des mesures électrochimiques selon l'équation suivante :

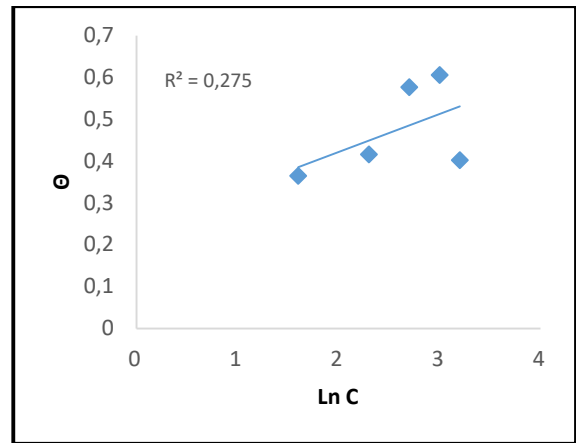
$$\theta = \left(1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right)$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

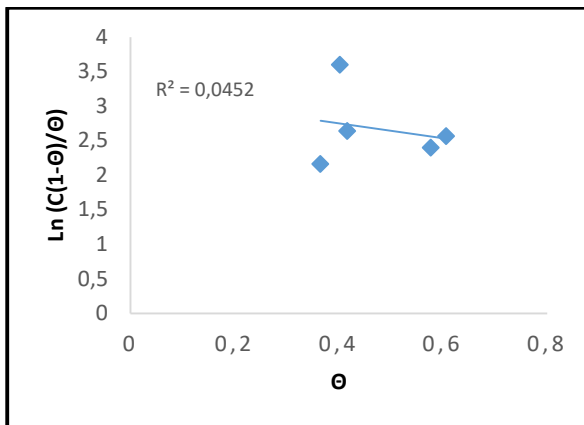
Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2).



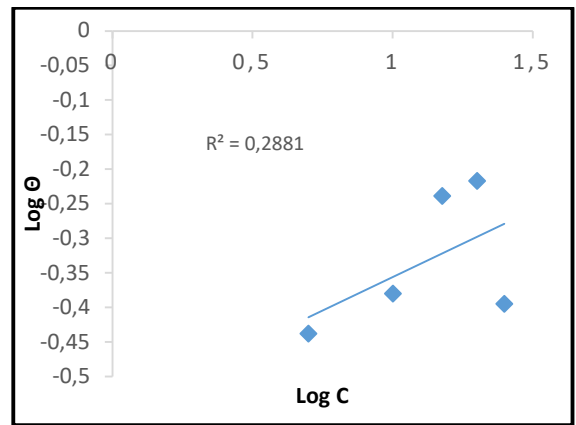
Langmuir



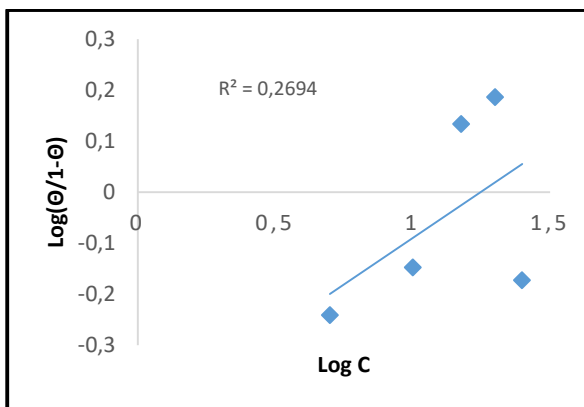
Temkin



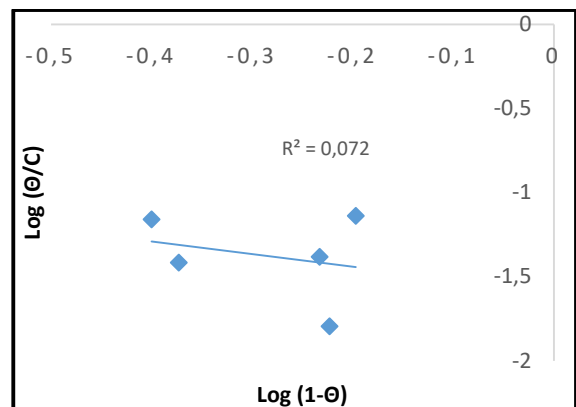
Frumkin



Freundlich

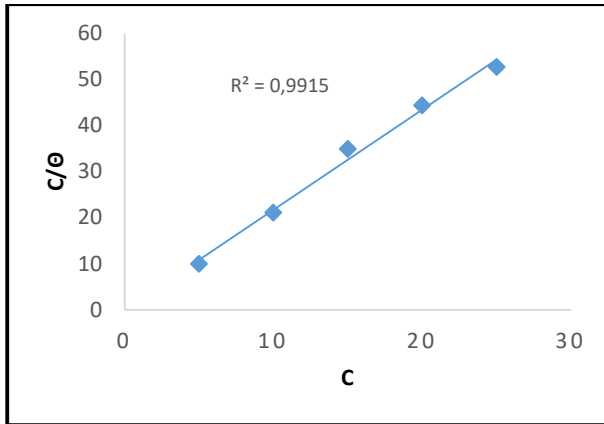


El-Alwado

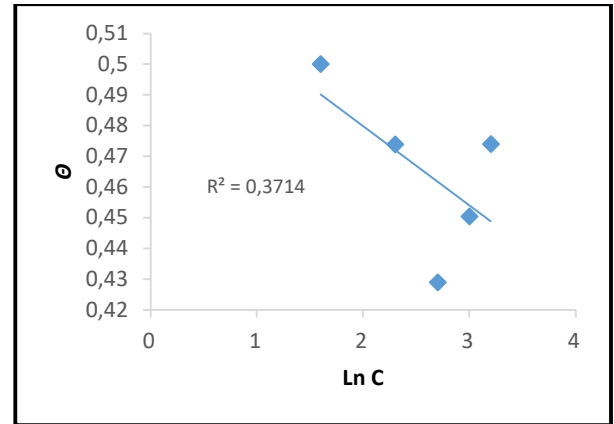


Flory Huggins

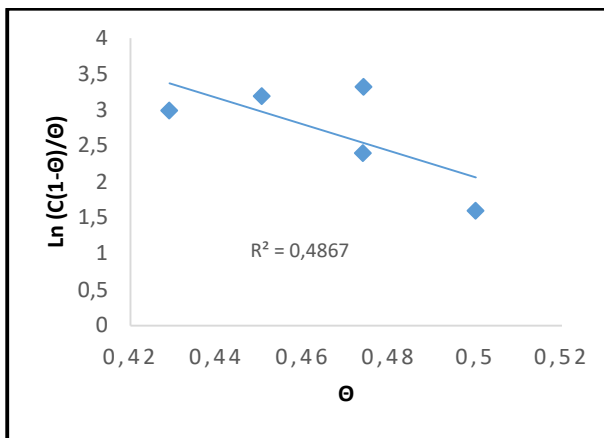
Figure .60. Les isothermes d'adsorption de l'acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur (A)



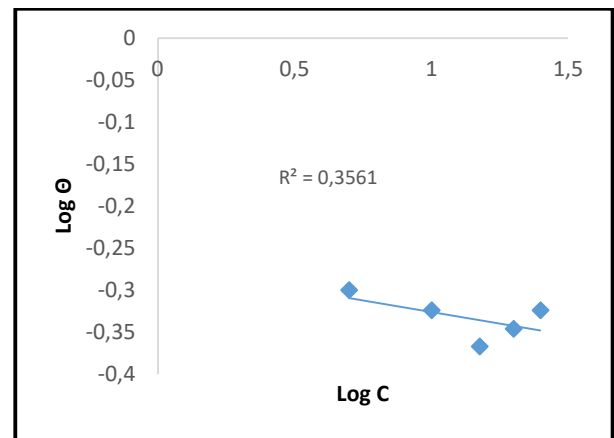
Langmuir



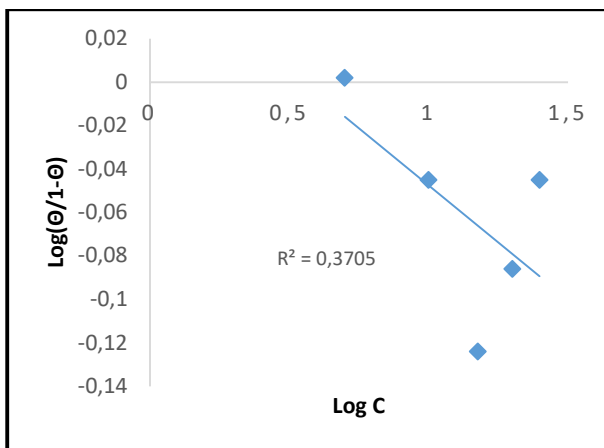
Temkin



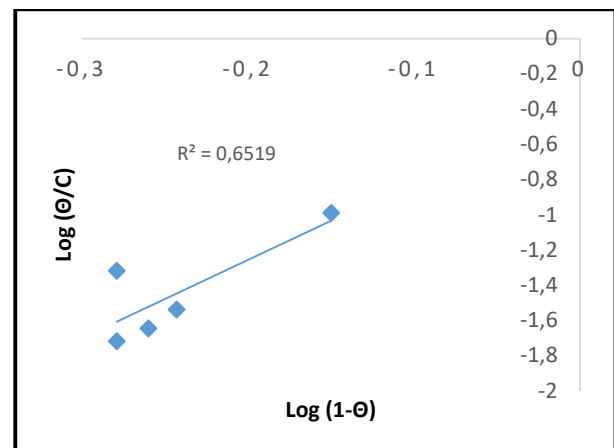
Frumkin



Freundlich



El-Alwado



Flory Huggins

Figure .61. Les isothermes d'adsorption de l'acier XC52 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur (B)

Le tableau suivant regroupe les valeurs de R^2 pour Les isothermes d'adsorption étudiés pour les inhibiteurs (A) et (B).

Tableau .16. La valeur de coefficient R^2 des modèles d'adsorption l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs (A) et (B)

Modèle d'adsorption	Coefficient de corrélation R^2	
	L'inhibiteur (A)	L'inhibiteur (B)
Langmuir	0.8339	0.9915
Temkin	0.275	0.3714
Frumkin	0.0452	0.4867
Freundlich	0.2881	0.3561
El-Alwado	0.2694	0.3705
Flory Huggins	0.072	0.6519

D'après le tableau 16, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Langmuir est très proche de 1 pour les deux inhibiteurs (A) et (B) ($R^2=0.8339$ et 0.9915) respectivement, c'est-à-dire l'adsorption de deux inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées (*Abdallah M., 2004 ; El-Etre AY et al., 2005*).

IV.5.4.1. Energie libre d'adsorption

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) (*Sail L et al., 2013 ; Yadav M et al., 2014*).

Les valeurs du coefficient d'adsorption (K_{ads}), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe C_{inh}/θ , nous a permis ensuite d'accéder aux valeurs des énergies libres standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) à partir de l'équation de Van't Hoff : (*Dakmouche M et al., 2009*).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln 55.55 K_{ads}$$

Où R : la constante des gaz parfaits en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$,

T : la température en $^{\circ}\text{K}$,

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/l),

Et K : coefficient d'adsorption.

Tableau .17. Les paramètres (K_{ads} et $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) d'adsorption pour différentes concentrations

	L'inhibiteur (A)	L'inhibiteur (B)
K_{ads}	250	500
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mole	-23.63	-25.35

A partir du tableau 17 nous remarquons :

Les valeurs négatives du $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent que les deux inhibiteurs sont plus faiblement adsorbés à la surface du métal. Ceci laisse penser que l'action inhibitrice de ces inhibiteurs est due à des interactions électrostatiques entre la surface du métal et le film déposé (physisorption) (*Zarrok H et al., 2013*).

Conclusion générale

La présente étude comporte à l'étude des capacités antioxydante et anticorrosive des extraits issus de deux plantes Saharo-Algériennes : *Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla* qui sont peu étudiées sur le plan phytochimique. A cet effet, nous avons choisi dans notre étude deux mélanges hydrométhanolique et hydroacétonique avec plusieurs rapports en volume.

La première étape qui consiste à évaluer les quantités phénoliques de vingt extraits en adoptant la méthode de Folin-ciocalteu, nous a permis de confirmer que nos plantes sont une source très prometteuse de polyphénols. En parallèle, l'analyse quantitative du contenu de flavonoïdes réalisée en utilisant la méthode colorimétrique du chlorure d'Aluminium, nous a conforté dans l'idée que ces plantes étaient en possession d'un matériel riche en flavonoïdes. De plus, nous avons constaté que la quantité en phénols totaux est très variable d'un extrait à l'autre et qu'il n'existe aucun sens de variation en fonction de la proportion du solvant. D'autre part, on a remarqué que la quantité des phénols totaux dans les extraits méthanoliques est supérieure à celle dans les extraits acétoniques. Les teneurs de ces composés varient entre $1,66 \pm 0,06$ et $12,33 \pm 0,01$ mg GAE/g de la matière sèche pour les extraits méthanoliques et entre $1,30 \pm 0,01$ et $9,93 \pm 0,08$ mg GAE / g de la matière sèche pour les extraits acétoniques. Ainsi, la teneur la plus élevée des polyphénols est constatée dans l'extrait TM3. Tandis que, la teneur la plus faible a été enregistrée pour l'extrait PA5. Par ailleurs, on a constaté une bonne corrélation positive entre la teneur en phénols totaux et les taux en flavonoïdes ($R^2 > 0,92$). Ce résultat peut être traduit par le fait que la quantité des flavonoïdes varie proportionnellement avec tout le contenu en polyphénols d'un échantillon à un autre et que les plantes étudiées renferment en général un matériel polyphénolique riche en composés flavonoïdiques. En outre, nous avons enregistré que les extraits qui ont donné les rendements les plus importants en résidu sec ont offert aussi des teneurs importantes en phénols totaux.

La détermination de l'activité antioxydante des extraits par la mesure de leur pouvoir piégeur du radical DPPH par donation de protons et leur aptitude à réduire l'ion molybdène hexavalent par transfert d'électrons, a permis de constater que les extraits étudiés semblent présenter un intérêt potentiel par leurs activités antioxydantes qui ont été établies *in vitro*. A la lumière des résultats obtenus, on peut remarquer que les extraits phénoliques des différents échantillons ont affiché un pouvoir antiradicalaire (TAC) allant de 0,133 au 0,286 l/mg pour les extraits méthanoliques et entre 0,097 au 0,136 l/mg pour les extraits acétoniques de plante *Plantago ciliata*. Concernant la plante *Thymelia microphylla* le pouvoir antiradicalaire varie entre 0,081 au 0,168 l/mg pour les extraits méthanoliques et entre 0,035 au 0,05 l/mg pour les

extraits acétoniques. La capacité antioxydante de l'extrait PM3 a montré une activité antiradicalaire très importante par rapport à tous les autres extraits et standards. Le test du phosphomolybdate confirme que tous les extraits ont présenté des capacités réductrices très intéressantes ($EC_{50} < 32$ mg/l) par rapport aux standards. Autant, les extraits hydrométhanoliques de *Plantago ciliata* ont une bonne capacité antioxydante en particulier l'extrait PM1 qui s'est avéré le plus actif. Son effet antioxydant semble être lié à sa richesse en flavonoïdes. D'autre part, on a constaté l'existence d'une corrélation linéaire entre les capacités antioxydantes mesurées par les deux tests ($R^2=0,5$ et $R^2=0,98$) pour les plantes *Plantago ciliata* et *Thymelia microphylla* respectivement. Aussi, une très bonne corrélation a été observée pour tous les extraits étudiés ($R^2 = 0,96$). Ce résultat suggère que les extraits qui ont fourni un pouvoir antiradicalaire important sont aussi de bons agents réducteurs. Et on remarque aussi les rapports (80/20 MeoH/H₂O) et (70/30 Acé/H₂O) ont enregistré les meilleurs : rendements en extraits bruts, les quantités en phénols totaux et flavonoïdes et l'activité antioxydante pour les deux tests.

L'évaluation de l'activité anticorrosive a été déterminée par trois méthodes à savoir : la méthode classique (perte de masse), la méthode électrochimique qui présente les courbes de polarisation et l'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus par la méthode de perte de masse ont prouvé que l'efficacité inhibitrice de ces composés varie d'un composé à un autre. Le maximum d'efficacité obtenue par l'extrait PM3 est 53,57 % à une concentration de 5 ppm, et 58,91 % pour l'extrait TM3 à 5 ppm. De plus, l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits par la méthode de Tafel, a prouvé que l'extrait PM3 est le plus efficace à la concentration de 20 ppm avec une efficacité inhibitrice égale à 60,58 %. Concernant la méthode d'impédance, on a trouvé que le rendement inhibiteur augmente avec la concentration des extraits qui atteint la valeur 83,07% à 25ppm pour l'extrait PM3 et 79,46% à 20ppm pour l'extrait TM3. En conclusion, l'extrait PM3 a un effet cathodique et anodique, et donc, peut être classé comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique, en revanche, l'extrait TM3 influe sur les sites anodiques de l'acier au carbone X52 (valeur anodique ; montre que le composé est un inhibiteur anodique). La méthode électrochimique transitoire on constate que l'addition des inhibiteurs diminue la valeur de la capacité double couche C_{dc} et augmentent celle de la résistance de transfert de charge. La diminution du C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules des inhibiteurs à la surface de l'acier formant une couche protectrice. Les deux inhibiteurs étudiés ont montré que l'adsorption sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En perspectives, plusieurs travaux peuvent être envisagés dans ce domaine de recherche. L'activité antioxydante issue des extraits naturels de ces plantes devra être approfondie afin de permettre d'isoler et de caractériser d'éventuelles nouvelles molécules ou de trouver des molécules déjà connues responsables à ces activités et la recherche d'autres extraits de plantes très abondantes pour l'activité anticorrosive.

Références bibliographiques

A

- Abdallah M. Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric solution. *Corrosion Science*. 2004, 46 (8), pp1981-1996.
- AFGC. Cefracor. Réhabilitation du biton armé dégradé par la corrosion, Centre Français Anti-Corrosion. 2003.
- Aghzzaf A A. Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse de doctorat en chimie. Université Lorraine Nancy. 2014, P28.
- Ait Youssef M. Plantes médicinales de Kabylie. Paris : Ibis Press, 2006, p329.
- Akharaiyi F C, and Boboye B. Antibacterial and Phytochemical Evaluation of Three Medicinal Plants. *Journal of Natural Products*. 2010, 3, pp27-34.
- Alan C, Michael N, Clifford, and Hiroshi A. Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet. Blackwell Publishing Ltd, 2006, p1.
- Ameenah G F. Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine*. 2006, 27, pp1-93.
- Amin M A, et Khaled K F. Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 2010, 52, pp1194-1204.
- Amiot M J, Fleuriet A, and Macheix J J. Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1986, 34 (5), pp823-826.
- Amiour S D, and Hambaba L. Effect of pH, temperature and some chemicals on polyphenoloxidase and peroxidase activities in harvested Deglet Nour and Ghars dates. *Postharvest Biology and Technology*. 2016, 111, pp77–82.
- Antropov L I. in First International Congress of Metallic Corrosion. London: Butterworths. 1962, p121.
- Archana S, Anurag S, Deepti S, and Praveen J. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Clove Oil on Iron in Acidic Medium. *E-Journal of Chemistry*. 2012, 9(4), pp2044-2051.
- Arteel GE, and Sies H. The biochemistry of selenium and the glutathione system. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2001, 10(4), pp153-158.
- Assouli B. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin.

Thèse de doctorat en Génie des matériaux. Université ibn toafail (Kénitra Maroc) et Institut national des sciences appliquées (Lyon France), 2002, p49.

- Attarde DL, Kadu S, Chaudhari BJ, Kale SS, and Bhamber R S. In vitro Antioxidant activity of Pericarp of Cucurbita maxima Duch. ex Lam. International Journal of PharmTech Research. 2010, 2(2), pp1533-1538.

B

- Barlow SM. Toxicological aspects of antioxidants used as food additives. In: Food antioxidants, Hudson B. J. F. (ed.), Elsevier, Amsterdam. 1990, pp253-307.
- Bartosz G. Generation of reactive oxygene species in biological systems. Journal Comments on Toxicology. 2003, 9(1), pp5-21.
- Ben Hmamou D, Salghi R, Bazzi L, Hammouti B, Al-Deyab SS, Bammou L, Bazzi L, and Bouyanzer A. Corrosion inhibition of steel in 1 M hydrochloric acid medium by chamomile essential oils. Int. J. Electrochem. Sci. 2012, 7, pp1303 – 1318.
- Benalia M, Djeridane A, Gourine N, Nia S, Ajandouz E, and Yousfi M. Fatty acid profile, tocopherols content and antioxidant activity of algerian pumpkin seeds oil (*Cucurbita pepo* L). Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism. 2015, 8 (1), pp9–25.
- Benalia M. Etude de la fraction lipidique de quelques graines de cucurbitacées. Université Kasdi Merbah- Ouargla. Thèse de doctorat. 2016, p54.
- Benarous K, Yousfi M, and Djeridane A. Effect of the extracts of seven local medicinal plants on amylase of *Aspergillus oryzae*. Troisième Rencontre Internationale sur la Chimie Moléculaire et développement RICMD3. Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech-Maroc. 2007, pp22-24.
- Benchekroun K, Aouniti A, Hammouti B, et Kertit S. J. Sciec. Org. 1990, 10, p20.
- Benmansour N, Benmansour A, El Hanbali F, González-Mas M C, Blázquez M A, El Hakmaoui A, and Akssira M. Antimicrobial activity of essential oil of *Artemisia judaica* L. from Algeria against multi-drug resistant bacteria from clinical origin. Flavour and Fragrance Journal. 2016, 31, pp137-142.
- Bentiss F, Lagrenee M, Traisnel M, and Hornez J C. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid by 2,5-Bis(2-Aminophenyl)-1,3,4-Oxadiazole. Corrosion Science. 1999, 55(10), pp968-976.

- Bentiss F, Lebrini M, and Lagrenee M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science*. 2005, 47(12), pp2915-2931.
- Benyaich A, Roche M, Pagetti J, et Troquet M. Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphénylbenzyl phosphonium en milieu acide phosphorique. *Matériaux et Techniques*. 1988, 76, pp35-38.
- Blois M S. Antioxydant determination by the use of stable free radical. *Nature*. 1958, 181, pp1199-1200.
- Bockris J. O'M, E.Gileadi E, and Müller K. A molecular theory of the charge dependence of competitive adsorption. *Electrochimica Acta*. 1967, 12(9), pp1301-1321.
- Boldi A M. Libraries from natural product-like scaffolds. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2004, 8(3), pp281-286.
- Bondet V, Brand-Williams W, and Berset C. Kinetics and mechanism of antioxidant activity using the DPPH' free radical method. *LWT - Food Science and Technology*. 1997, 30(6), pp609-615.
- Bonnet C, Alamigeon F, and Micheels P. Guide complet des soins esthétiques. Du côté de ma vie. Edition Eyrolles. 2010, p14.
- Borris RP, Blaskó G, and Cordell GA. Ethnopharmacologic and phytochemical studies of the Thymelaeaceae. *J Ethnopharmacol*. 1988, 24(1), 41–91.
- Bouheroum M, Zaiter L, Benayache S, Benayache F, Bermejo JB, Leon F, and Garcia V. Four flavonoids from the aerial part of *Ononis angustissima* species. *Chemistry of natural compounds*. 2009, 45(6), pp874-875.
- Boulkroune M. Inhibition de la Corrosion du Zinc en milieu acide, Thèse de doctorat en chimie. Université de Constantine 1. 2014, pp9-27.
- Boussoussa H, Hamia C, Djeridane A, Boudjeniba M, and Yousfi M. Effect of different Solvent Polarity on Extraction of Phenolic Compounds from Algerian *Rhanterium adpressum* Flowers and their Antimicrobial and Antioxidant Activities. *Current Chemical Biology*. 2014, 8(1), pp43-50.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E. and Berset C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie LWT - Food Science and Technology*. 1995, 28 (1), pp25-30.

- Brown J E, Khodr H, Hider R C, and Rice-Evans C A. Structural dependence of flavonoid interactions with Cu²⁺ ions: implications for their antioxidant properties. *Biochemical journal*. 1998, 330, pp1173-1178.

C

- Cao G, Alessio H M, and Cutler R G. Oxygen–radical absorbance capacity assay for antioxydants, *Free Radical Biology and Medicine*. 1993, 14(3), pp303-311.
- Carr A, and Frei B. Does vitamin C act as pro-oxidant under physiological conditions? *FASEB J*. 1999, 13(9), pp1007-1024.
- Chatard JC. Lutter contre le dopage en gérant la récupération physique. Edition Université de Saint-Etienne. 2004, p157.
- Chehma A, Catalogue des plantes spontanées du Sahara septentrional Algérien. Laboratoire de protection des écosystèmes en zones arides et semi arides, université de Ouargla, Dar El Houda (Ain Mlila. Algérie). 2006.
- Chirinos R, Rogez H, Campos D, Pedreschi R, and Larondelle Y. Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz & Pavón) tubers. *Separation and Purification Technology*. 2007, 55(2), pp217-225.
- Christophe C. Intégration de micro capteurs électrochimiques en technologies "Silicium et Polymères" pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée. Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Université Toulouse III - Paul Sabatier. 2010, p11.
- Christophe P, and Christophe S. Physiologie, pathologie et thérapie de la reproduction chez l'humain. Edition Springer-Verlag France, Paris. 2011, p84.
- Conforti F, Giancarlo A S, and Menichini F. Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Capsicum annum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. *Food Chemistry*. 2007, 102(4), pp1096-1104.
- Cottelle N. Role of flavonoids in oxidative stress. *Curr Top Med Chem*. 2001, 1(6), pp569-590.
- Croteau R, Kutchan TM, and Lewis NG. Natural products (secondary metabolites). *In* B. Buchanan, W. Gruissem, R. Jones, eds, *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*. American Society of Plant Physiologists, Rock ville, MD. 2000, pp1250–1268.

D

- Da Silva A B, D'Elia E, and Da Cunha Ponciano Gomes J A. Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine. *Corrosion Science*. 2010, 52 (3), pp788-793.
- Dakmouche M, Ladjel S, Gherraf N, Saidi M, Hadjadj M, et Ouahrani M R. *Asian Journal of Chemistry*. 2009, 21, pp6177–6179.
- De Bruyne T, Pieters L, Deelstra H, and Vlietinck A. Condensed vegetable tannins: Biodiversity in structure and biological activities. *Biochemical Systematics and Ecology*. 1999, 27, pp445-459.
- De Marino S, Gala F, Borbone N, Zollo F, Vitalini S, Visioli F, and Iorizzi M. Phenolic glycosides from *Foeniculum vulgare* fruit and evaluation of antioxidative activity. *Phytochemistry*. 2007, 68 (13), pp1805-1812.
- Dewanto V., Wu X., Adom K.K. and Liu R.H. Thermal processing enhances the nutritional value of tomatoes by increasing total antioxidant activity. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 2002, 50 (10), pp3010-3014.
- Dewick P M. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, 3rd edn, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester. 2009, P8.
- Di Carlo G, Mascolo N, Izzo AA, and Capasso F. Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. *Life Sciences*. 1999, 65(4), pp337-353.
- Diard J P, Le Gorrec B, et Montella C. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris. 1996.
- Djeddi N, Hadji M L , et Benahmed M. Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux. Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'14. CSC, Annaba. 2014, 09-11 (2014).
- Djeridane A. Evaluation du pouvoir antioxydant et de l'inhibition d'enzymes (la Carboxylestérase et l'Acylase) par des extraits phénoliques de dix-neuf plantes médicinales locales. Thèse de doctorat. L'école normale supérieure de Kouba-Alger 2008, p22.
- Djeridane A, Hamdi A, Bensania W, and Yousfi M. The *in vitro* evaluation of antioxidative activity, α -glucosidase and α -amylase enzyme inhibitory of natural phenolic extracts. *Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews*. 2015, 9, pp324-331.
- Djeridane A, Yousfi M, Brunel JM, and Stocker P. Isolation and characterization of a new steroid derivative as a powerful antioxidant from *Cleome arabica* in screening the *in vitro* antioxidant capacity of 18 Algerian medicinal plants. *Food and Chemical Toxicology*. 2010, 48, pp2599–2606.

- Djeridane A, Yousfi M, Nadjemi B, Boutassouna D, Stocker P, and Vidal N. Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Journal of Food Chemistry*. 2006, 97(4), pp654-660.
- Djeridane A, Yousfi M, Nadjemi B, Vidal N, Lesgard JF, and Stocker P. Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic compounds and their antioxidant activity. *European Food Research and Technology*. 2007, 224, pp801-809.
- Dopico-García M S, Valentão P, Guerra L, Andrade P B, and Seabra R M. Experimental design for extraction and quantification of phenolic compounds and organic acids in white “Vinho Verde” grapes. *Analytica Chimica Acta*. (2007), 583(1), pp15-22.
- Duthie GG, Gonzalez BM, Morrice PC, et Arthur JR. *Free Rad. Res. Comms*. 1991, 15, pp35-40.

E

- El-Etre AY, Abdallah M, and El-Tantawy ZE. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion Science*. 2005, 47(2). pp385-395.
- Elqaj M, Ahami A, et Belghyti D. La phytothérapie comme alternative à la résistance des parasites intestinaux aux antiparasitaires. Journée scientifique "ressources naturelles et antibiotiques". Maroc. 2007.

F

- Farnsworth NR, Akerele O, Bingel AS, Soejarto DD, et Guo Z. Place des plantes médicinales dans la thérapeutique. *Bulletin de l'organisation mondiale de la santé*. 1986, 64(2), pp159-175.
- Faustin M. Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat. Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane 2013, p60.
- Favier A. Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *L'actualité chimique*. 2003, 6, pp108-115.
- Favier A. Stress oxydant et pathologies humaines Oxidative stress in human diseases. *Annales Pharmaceutiques Françaises*. 2006, 64(6), pp390-396.

- Fiala A, Chibani A, Darchen A, Boulkamh A, and Djebbar K. Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives. *Applied Surface Science*. 2007, 253(24), pp9347-9356.
- Fiorucci S. Activités biologiques de composés de la famille de flavonoïdes : approches par des méthodes de chimie quantique et de dynamique moléculaire. Thèse de doctorat. Nice. 2006, p17.
- Fontana MG. *Corrosion Engineering*. Third Edition. McGraw-Hill International Edition. New York. 1987.
- Fraga C G. *Plant phenolics and human health: Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology*. John Wiley & Sons, Inc .2009, pp 5-27, DOI :10.1002/9780470531792.

G

- Galvanid J, and Holmer G. Thin-Layer Chromatographic Determination of Antioxidants by the Stable Free Radical α, α' -Diphenyl- β -picrylhydrazyl. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1967, 44(9), pp539–542.
- Georgé S, Brat P, Alter P, and Amiot M J. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005, 53(5), pp1370-1373.
- Ghedira K. Les flavonoïdes : structures, propriétés biologiques, rôles prophylactiques et emplois en thérapeutique. *Phytothérapie*. 2005, 4, pp162-169.
- Gibbs C R. Characterization and application of ferrozine iron reagent as a ferrous iron indicator. *Analytical Chemistry*. 1976, 48(8), pp1197-1201.
- Gómez-Caravaca A M, Gómez R M, Arráez R D, Segura C A, and Fernández G. Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *Journal of Pharmacology and Biomedicine Analysis*. 2006, 41(4), pp1220-1234.
- Gordon MH. The mechanism of antioxydant action in vitro. *Food antioxidants*. Hudson B.J.F. (eds.), Elsevier, Amsterdam. 1990, pp1-18.
- Goudable J, and Favier A. Radicaux libres oxygénés et antioxydants. *Nutrition Clinique et Métabolisme*. 1997, 11(2), pp115-120.
- Grzegorz B. Generation of Reactive Oxygen Species in Biological Systems. *Comments on Toxicology*. 2003, 9(1), 5-21.
- Guichardant M, Bacot S, Molière P, et Lagard M. les biomarqueurs de la peroxydation lipidique. *Oléagineux. Corps gras. Lipides*. 2006, 13(1), pp31-34.

- Guignard JL, Cosson L, et Henry M. Abrégé de phytochimie. Masson, Paris. 1985.

H

- Hackerman N, and Makrides A C. Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals. *Industrial Engineering Chemistry*. 1954, 46 (3), pp 523–527.
- Halliwell B, and Gutteridge, JMC. Oxygen free radicals and iron in relation to biology and medicine: some problem and concepts. *Arch. Biochem. Biophys.* 1986, 246(2), pp501-514.
- Hamani H. Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de doctorat en Génie Electrochimique, Université Ferhat abbas-setif-1. 2015, p41.
- Havsteen BH. The biochemistry and medicinal significance of the flavonoids. *Pharmacology & Therapeutics*. 2002, 96(2-3), pp67-202.
- Hayouni E A, Abedrabba M, Bouix M, and Hamdi M. The effects of solvents and extraction method on the phenolic contents and biological activities in vitro of Tunisian *Quercus coccifera* L. and *Juniperus phoenicea* L. fruit extracts. *Food Chemistry*. 2007, 105 (3), pp1126-1134.
- Hazwan Hussin M, and Jain Kassim M. The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 125(3), pp461–468.
- Hegazy MA. A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. 2009, 51(11), pp2610-2618.
- Hollman PC, and Katan MB. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. *Food Chem Toxicol*. 1999, 37(9-10), pp937-42.
- Hubert R. Biochimie de l'aliment, acide amines and oligopeptides ENSIA. activity. I. Assay of superoxide dismutase. *Biomed Biochim Acta*. 1998, 46, pp775–779.

J

- Jacob L. L'insuffisance rénale aiguë. Edition Springer-Verlag France. 2007, p88.
- Javanovic SV, Steenken S, Tosic M, Marjanovic B, and Simic MJ. Flavonoids as antioxidants. *Journal of the American Chemical Society*. 1994, 116, pp4846-4851.

K

- Kelen, M, and Tepe B. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial properties of the essential oils of three *Salvia* species from Turkish flora *Bioresource Technology*. 2008, 99, pp4096–4104.
- Kerio LC, Wachira FN, Wanyoko JK, and Rotich MK. Characterization of anthocyanins in Kenyan teas: Extraction and identification. *Food Chemistry*. 2012, 131(1), pp31–38.
- Khan S, et Quraishi M A. Aligarh Muslim University. 2002, 35, pp73-78.
- Khoudali S, Benmessaoud D, Essaqui A, Zertoubi M, Azzi M, and Benaissa M. Etude de l'activité antioxydante et de l'action anti-corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles de palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc. *J. Mater. Environ. Sci.* 2014, 5(3), pp887-898.
- Klimczak I, Małecka M, Szlachta M, and Gliszczyńska-Świgło A. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2007, 20 (3-4), pp313-322.
- Kong JM, Chia LS, Goh NK, Chia TF, and Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*. 2003, 64(5), pp923–933.
- Kosalec I, Bakmaz M, Pepeljnjak S, and Vladimir-Knezevic S. Quantitative analysis of the flavonoids in raw propolis from northern Croatia. *Acta Pharmaceutica*. 2004, 54 (1), pp65-72.

L

- Lakhdari F, Kherraze M H, Lakhdari K, Kherfi Y, Benzaoui T, Berroussi S, Bouhanna M, et Sebaa A. Atlas Floristique de la Vallée de l'Oued Righ par écosystème. 2010, pp34-35.
- Landolt D. Corrosion et chimie de surface des métaux. *Traité des matériaux Tome 12*. 2ème édition. Presse polytechnique et universitaires romandes. 2003, p552.
- Larabi L, and Harek Y. Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ by Poly(4-Vinylpyridine). *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2004, 22, pp227-247.
- Lebrini M, Lagrenee M, Vezin H, Gengembre L, and Bentiss F. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*. 2005, 47 (2), pp485-505.
- Lebrini M. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université de Lille. 2005, pp 9-25.

- Li C, Oldham CD, et May SW. NN-Dimethyl-1,4- phenylenediamine an alternative reductant for peptidylglycine-amidating mono-oxygenase catalysis. *Biochem J.* 1994, 300, pp31-36.
- Li Peiwu, Hopia A, Jaris S, Teijo Y, and Heikki V. TLC method for evaluation of free radical scavenging activity of rapeseed meal by video scanning technology. *Chemistry and Nutrition.* 1999, 10, pp123-187.
- Liebler DC, Kling DS, and Reed DJ. Antioxidant protection of phospholipids bilayers by a tocopherol. *J. Biol. Chem.* 1986, 51, pp1214-1219.
- Lindquist S, and Craig EA. The heat-shock proteins. *Ann. Rev. Genet.* 1988, 22, pp631-677.
- Liu H, Qiu N, Ding H, and Yao R. Polyphenols contents and antioxidant capacity of 68 Chinese herbals suitable for medical or food uses. *Food Research International.* 2008, 41(4), pp363–370.

M

- Macheix J J, Fleuriet A, et Jay-Allemand C. Les composés phénoliques des végétaux : un exemple de métabolites secondaires d'importance économique. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes. 2005, 1, pp4-5.
- Magin D V, Lewin G, Popov I N, Izmailov Yu D, et Vladimirov Yu A. Photochemiluminescence as a tool to determine the antioxidant activity in biological systems, Mathematic modeling. 2002, 46, p419.
- Manthey J, and Buslig B. Flavonoids in Living System. *Advances in Experimental Medicine and Biology.* Plenum Press, New York. 1998, pp1-7.
- Massy Z, Brazier M, Housieaux Saïd Kamel E , et Wattel A. Le cholestérol : le suivi du patient à l'officine. Wolters Kluwer France Edition. 2006, p66.
- McCafferty E. A Competitive Adsorption Model for the Inhibition of Crevice Corrosion and Pitting. *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137(12), pp3731-3737.
- McCall M R, and Frei B. Can antioxidant vitamins materially reduce oxidative damage in humans? *Free Radical Biology and Medicine.* 1999, 26(7-8), pp1034-1053.
- McCord JM. Superoxide radical controversies, contradictions and paradoxes. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine.* 1995, 202, pp112-117.

- McCune L M, and Johns T. Antioxidant activity relates to plant part, life form and growing condition in some diabetes remedies. *Journal of Ethnopharmacology*. 2007, 112 (3), pp461-469.
- Médart J. Manuel pratique de nutrition : L'alimentation préventive et curative. Edition De Boeck Supérieur, 2^{ème} édition. 2009, p49.
- Mekhelfi T, Adouni K, Zaiter L, Guella G, Benayache S, Benayache F, and Venskutonis P R. Antioxidant activity of extracts, *cis* and *trans* tilirosides, and other compounds from *Thymelaea microphylla* Coss. et Dur. *Scholars Research Library. Der Pharmacia Lettre*. 2016, 8 (3), pp233-239.
- Miller NJ, Rice-Evans C, Davies MJ, Gopinathan V, and Milner A. A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin Sci*.1993, 84(4), pp407-412.
- Mohammedi Z, and Atik F. Impact of solvent extraction type on total polyphenols content and biological activity from *Tamarix aphylla* (L.) karst. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2011, 2(1), pp609–615.
- Molyneux P. The Use of Stable Free Radical Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2004, 26(2), 2pp11-219.
- Morel F, Rousset F, Chuong Nguyen M V, Trocme C, Grange L, et Lardy B. La Nadph oxydase Nox4, une cible thérapeutique potentielle dans l'arthrose. *Bull. Acad. Natle Méd.* 2015, 199, pp673-687.
- Morris CJ, Earl JR, Trenam CW, and Blake DR. Reactive oxygen species and iron-a dangerous partnership in inflammation. *The international journal of biochemistry & cell biology*. 1995, 27, pp109-122.
- Moure A, Cruz J M, Franco D, Domínguez J M, Sineiro J, Domínguez H, Núñez M J, and Parajó J C. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*. 2001, 72 (2), pp145-171.
- Mrabet A, Jiménez-Araujo A, Fernández-Bolaños J, Rubio-Senent F, Lama-Muñoz A, Sindic M, and Rodríguez-Gutiérrez G. Antioxidant phenolic extracts obtained from secondary Tunisian date varieties (*Phoenix dactylifera* L.) by hydrothermal treatments. *Food chemistry*. 2016, 196, pp917–924.

- Muanda F N, Koné D, Dicko A, Soulimani R, and Younos C. Phytochemical composition and antioxidant capacity of three Malian medicinal plant parts. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2009, doi:10.1093/ecam/nep109.
- Muanda F N, Bouayed J, Djilani A, Yao C, Soulimani R, and Dicko A. Chemical Composition and, Cellular Evaluation of the Antioxidant Activity of *Desmodium adscendens* Leaves. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2011, doi: 10.1155/2011/620862.

N

- Nagavani V. and Raghava Rao T. Evaluation of antioxidant potential and qualitative analysis of major polyphenols by rphplc in *nymphaea nouchali* brum flowers. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2010, 2(4), pp98-104.
- Naidu K A. Vitamin C in human health and disease is still a mystery? An Overview. *Nutrition Journal*. 2003, 2(7), pp1-10.
- Nakarin S. Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, l'Institut National Polytechnique de Toulouse. 2008, pp18-19.
- Nenadis N, and Tsimidou M. Observation on Estimation of Scavenging Activity of Phenolic Compounds Using Rapid 1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH*) Tests. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2002, 79 (12), pp1191-1195.
- Nesic S, Solvi G T, and Skjerve S. Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors. *British corrosion journal*. 1997, 32(4), pp269-276.
- Norman H, et Scope E. National Association of Corrosion Engineers. 1973, pp28-41.

O

- Ostovari A, Hoseinieh S M, Peikar M, Shadizadeh S R, and Hashemi S J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*. 2009, 51(9), pp1935-1949.
- Ouici H B, Benali O, Harek Y, Larabi L, Hammouti B, and Guendouzi A. The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5 % hydrochloric acid. *Res Chem Intermed*. 2013, 39, pp3089–3103.

- Oyaizu M. Studies on Products of Browning Reaction—Antioxidative Activities of Products of Browning Reaction. Prepared from Glucosamine. Japanese Journal of Nutrition. 1986, (44), pp307-315.

P

- Papavinasam S. Corrosion Inhibitors. Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, Edited by R. Winston Revie. Hamilton, Ontario, Canada. 2011, pp1021–1032.
- Papazian L, and Roch A. Le syndrome de détresse respiratoire aiguë, Edition Springer. 2008, p153.
- Pascual-Reguera MI, Ortega-Carmona I, Molina-Diaz A. Spectrophotometric determination of iron with ferrozine by flow-injection analysis. Talanta. 1997, 44(10), pp1793-1801.
- Perkins AV. Endogenous anti-oxidants in pregnancy and preeclampsia. Australian and New Zealand Journal of Obstetrics and Gynaecology. 2006, 46, pp77–83.
- Perterson J, and Dwyer J. Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. Nutr.Res. 1998, 18, pp1995-2018.
- Pietta PG. Flavonoids as antioxidants. Journal of natural products. 2000, 63(7), pp1035-1042.
- Pincemail J, et Defraigne JO. Le coenzyme Q10 ou ubiquinone : un antioxydant particulier. Vaisseaux, Cœur, Poumons. 2003, 8, pp55-60.
- Poirier J. L'indispensable pour vivre en santé, Edition Merlin. 2004, p72.
- Popov I, Lewin G, and Baehr R. Photochemiluminescent detection of antiradical activity. I. Assay of superoxide dismutase. Biomed Biochim Acta. 1987, 46, pp775–779.
- Prieto P, Pineda M, and Aguilar M. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. Analytical Biochemistry. 1999, 269(2), pp337–341.

Q

- Quezel P, and Santa S. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome II, Editions CNRS, Paris. 1963. P633.

R

- Rahim O, Ben Chenna A, Zaiz T, Chaouch K, et Lanez T. ÉVALUATION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE TROIS DERIVES FERROCENIQUES VIS-A-VIS

DE LA CORROSION DE L'ACIER XC70 PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE. Rev. sci. Fond. App. 2011, 3(2), pp85-98.

- Ribreau-Gayon P, Glories Y, Maujeau A, et Dubourdien D. Traité d'oenologie, Chimie du Vin. Stabilisation et traitements. DUNOD, Paris. 2017.
- Rossiter W B, and Hamilton F J. Physical methods of chemistry. Electrochemical methods. New-York: John Wiley & sons, Inc. 1986, 2, p904.

S

- Sail L, Ghomari F, Khelidj A, Bezzar A et Benali O. LA PERTE DE MASSE DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER. Lebanese Science Journal. 2013, 14(1), pp 87-106.
- Sanchez-Moreno C. Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. International Journal of Food Science and Technology. 2002, 8, pp121-137.
- Sarni-Manchado P, et Cheynier V. Les polyphénols en agroalimentaire. Ed Lavoisier. 2006, pp2-10.
- Scalbert A, and Williamson G. Dietary Intake and Bioavailability of Polyphenols. Journal of Nutrition. 2000, 130(8), 2073S-2085S.
- Selles C, Benali O, Tabti B, Larabi L, and Harek Y. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L. for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄. J. Mater. Environ. Sci. 2012, 3 (1), pp206-219.
- Sendra J M, Sentandreu E, and Navarro J L. Reduction Kinetic of the free stable radical 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) for determination of the antiradical activity of citrus juices. European Food Research and Technology. 2006, 223, pp615-624.
- Serghini Idrissi M. Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux. Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat – Maroc. 2016, pp42-43.
- Shahdadi F, Mirzaei H O, and Garmakhany A D. Study of phenolic compound and antioxidant activity of date fruit as a function of ripening stages and drying process. Journal of food science and technology. 2015, 52(3), pp1814–1819.
- Shipp J, Abdel-Aal, and El-Sayed M. Food Applications and Physiological Effects of Anthocyanins as Functional Food Ingredients. The Open Food Science Journal. 2010, 4, pp7-22.

- Silva E.M, Rogez H, and Larondelle Y. Optimization of extraction of phenolics from *Inga edulis* leaves using response surface methodology *Separation and Purification Technology*. 2007, 55 (3), pp381-387.
- Singleton V L, Rossi J A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Amer. J. Enol. Viticult.* 1965, 16, pp144-158.
- Smith L I. A tutorial on Principal Components Analysis. 2002.
- Spigno G, Tramelli L, and Marco De Faveri D. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*. 2007, 81(1), pp200-208.
- Srisuwan N. Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébacate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone. Docteur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. 2008, p7.

T

- Takebayashi J, Chen J, and Tai A. A method for evaluation of antioxidant activity based on inhibition of free radical-induced erythrocyte hemolysis. *Methods Mol Biol*. 2010, 594, pp287-296.
- Tazi S, Raissouni I, Chaoukat F, Bouchta D, Dahdouh A, Elkhamlichi R, et Douhri H. L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3% (The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol). *J. Mater. Environ. Sci.* 2016, 7(5), pp1642-1652.
- Tepe B, Daferera D, Sokmen A, Sokmen M, and Polissou M. Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Salvia tomentosa* Miller (Lamiaceae). *Food Chem*. 2005, 90(3), pp333-340.
- Thompsen J C, et Mottola H A. Kinetics of the complexation of iron (II) with ferrozine. *Analytical Chemistry*. 1984, 56(4), pp755-757.
- Tiwari S. Plants: A Rich Source of Herbal Medicine. *Journal of Natural Products*. 2008, 1, pp27-35.
- TrabANELLI G. Corrosion Inhibitors, in *Corrosion Mechanisms* (F.Mansfeld ed.), Chemical Industries, Marcel Dekker, Inc, New York. 1987, 28, p119.
- Traber Maret G, and Jeffrey A. Vitamin E, Antioxidant and Nothing More. *Free Radic Biol Med*. 2007, 43(1), pp4-15.

- Tsuru T, Haruyama S, and Gijutsu B. *Journal of the Japan Society of Corrosion Engineering*. 1978, 27, p573.

V

- Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Izakovic M, et Mazur M. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*. 2006, 160(1), pp1-40.
- Vierling E. *Aliments et boissons - 3e édition : Filières et produits - Sciences des aliments*. Wolters Kluwer France Edition. 2008, p153.
- Vital P G, Rivera W L. Antimicrobial activity and cytotoxicity of *Chromolaena odorata* (L.f.) King and Robinson and *Uncaria perrottetii* (A. Rich) Merr. extracts. *Journal of Medicinal Plants Research*. 2009, 3(7), pp511-518.
- Vuorela S. Analysis, isolation and bioactivities of rapeseed phenolics. Dissertation. University of Helsinki. 2005.

W

- Waksmundzka-Hajnos M, and Sherma J. High Performance Liquid Chromatography in Phytochemical analysis. *Chromatographic Science Series*. 2011, pp477-478.
- Wang X, and Quinn PJ. The structure and phase behaviour of α -tocopherol-rich domains in 1-palmitoyl-2-oleoyl-phosphatidylethanolamine. *Biochimie*. 2006, 88, pp1883-1888.
- Wayner DD, Burton GW, Ingold KU, et Locke S. Quantitative measurement of the total, peroxy radical-trapping antioxidant capability of human blood plasma by controlled peroxidation. The important contribution made by plasma proteins. *FEBS Letters*. 1985, 187(1), pp33-37.
- Wink M. *Functions and Biotechnology of Plant Secondary Metabolites*. Blackwell Publishing Ltd by Michael Wink. A John Wiley & Sons, Ltd, Publication United Kingdom. 2010, 40, p xiii.
- Winston GW, Regoli F, Dugas A J, Fong JH, and Blanchard K A. A rapid gas chromatographic assay for determining oxyradical scavenging capacity of antioxidants and biological fluids. *Free Radical Bioogiel and Medicine*. 1988, 24(3), 480–493.

X

- Xianghong Li, Shuduan D, Hui F, and Guannan M. Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, Corrosion Science. 2009, 51, pp620-634.
- Xianghong Li, Shuduan D, Hui F, and Taohong L. Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine of cold rolled steel in 1.0 M HCl, Electrochimica Acta. 2009, 54, pp4089-4098.

Y

- Yadav M, Kumar S, Behera D, Bahadur I and Ramjugernath D, Electrochemical and quantum chemical studies on adsorption and corrosion inhibition performance of quinoline-thiazole derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution. Int. J. Electrochem Sci. 2014, 9(1), pp 5235-5237.
- Yuanyuan F, Shenhao C, Wenjuan G, Yuexing Z, and Guangzeng L. Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl) porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007, 602(1), pp115-122.

Z

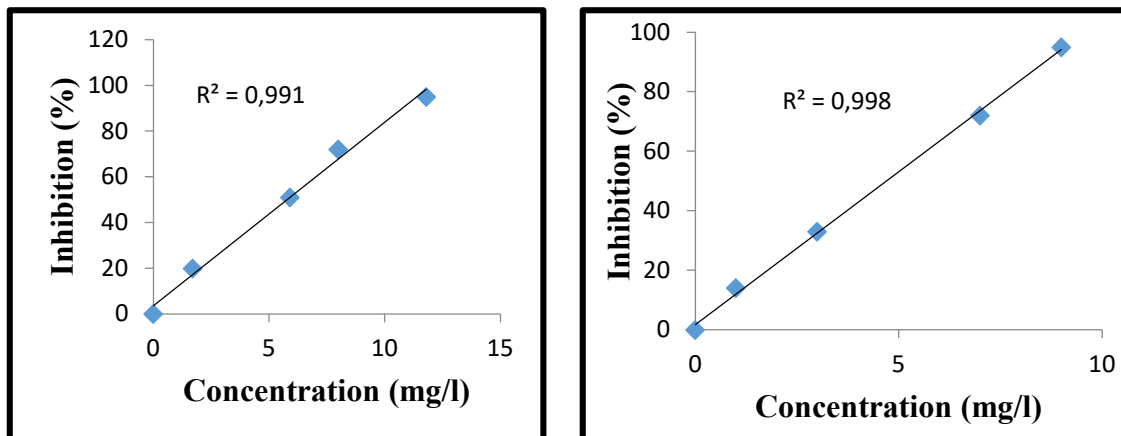
- Zarrok H, Zarrouk A, Salghi R, Ebn Touhami M, Oudda H, Hammouti B, Touir R, Bentiss F, et Al-deyab S.S. Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Medium Using N-1 Naphthylethylenediamine Dihydrochloride Monomethanolate. Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8, pp 6014-6032.
- Zhishen J, Mengcheng T, and Jianming W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. Food Chemistry. 1999, 64 (4), pp555-559.

Annexes

Annexe 1

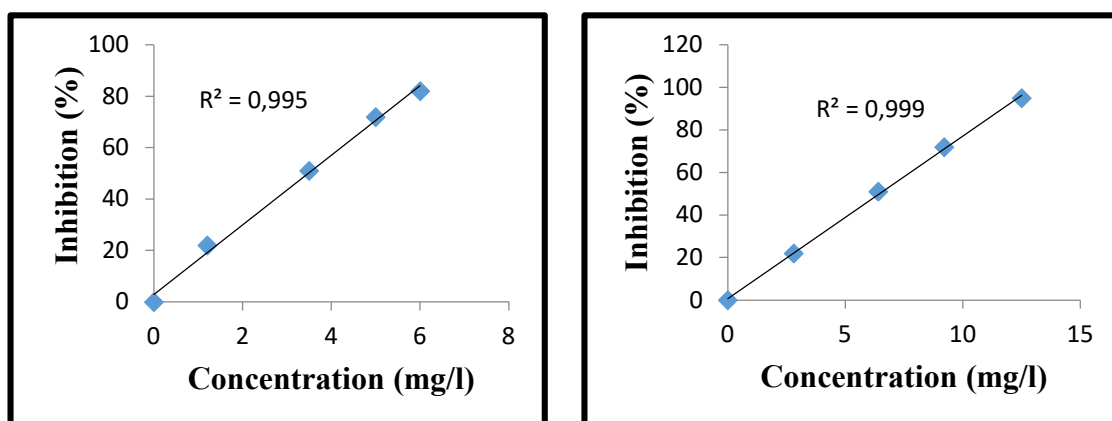
Figure .62. Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante *Plantago ciliata* dans le test de DPPH

1. Dans le système hydro-alcoolique (MeOH / eau : v/v)



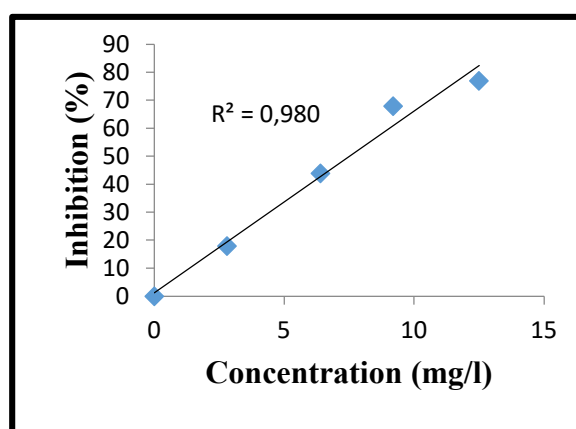
60/40

70/30



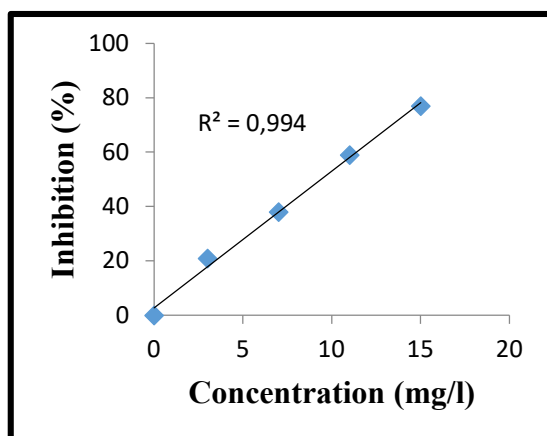
80/20

90/10

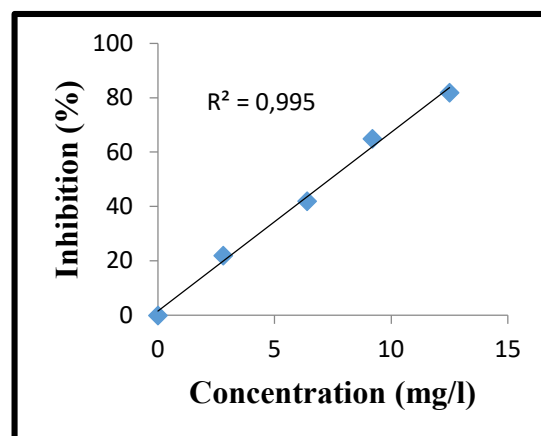


100/00

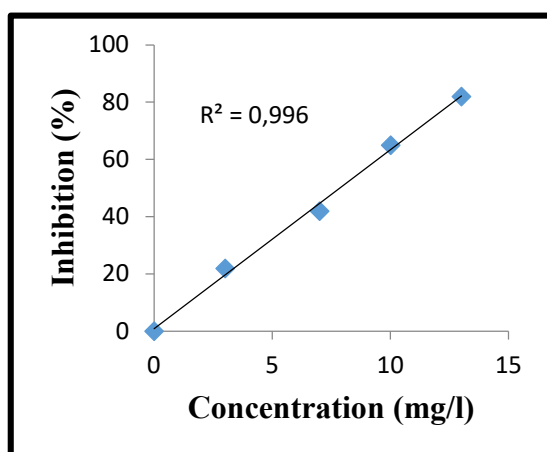
2. Dans le système hydro-acétonique (acétone / eau : v/v)



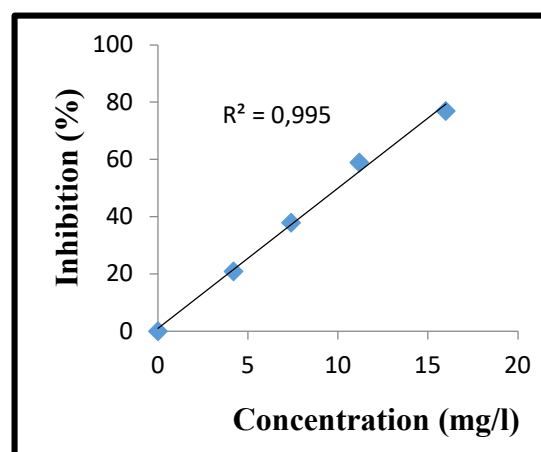
60/40



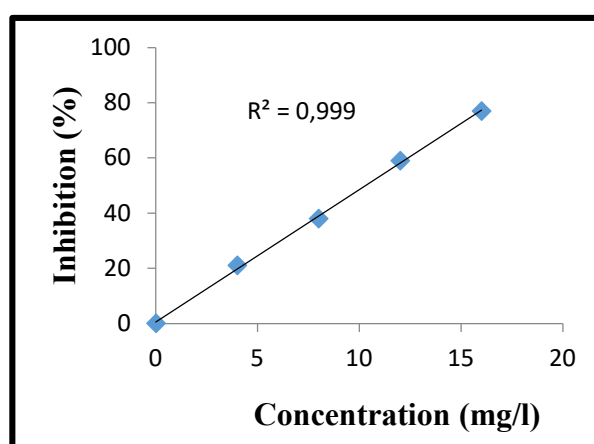
70/30



80/20



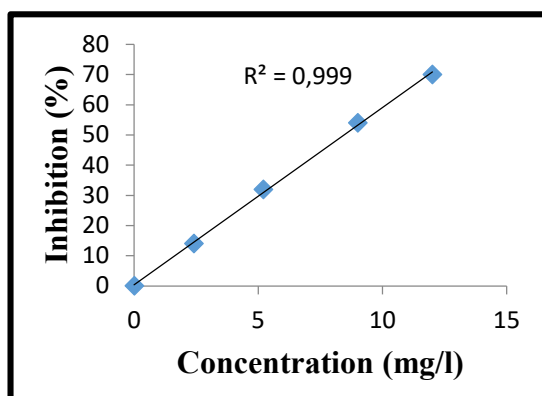
90/10



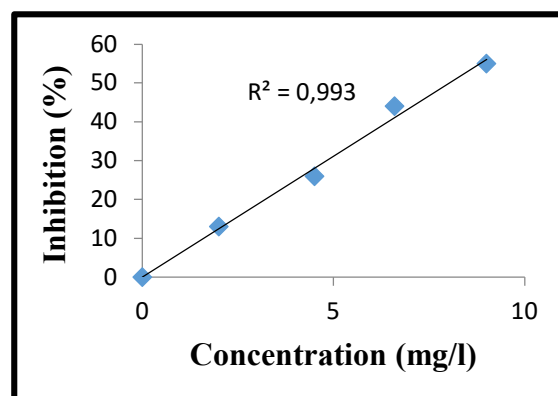
100/00

Figure .63. Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante *Thymelia microphylla* dans le test de DPPH

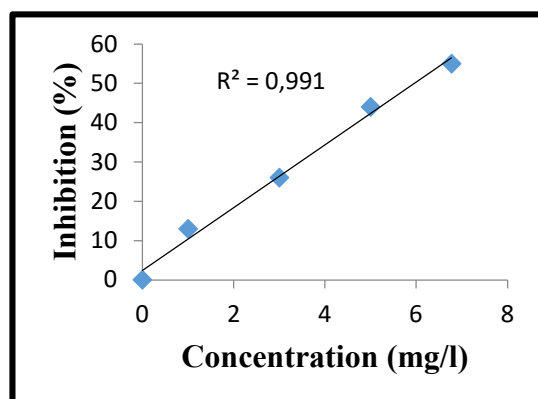
1. Dans le système hydro-alcoolique (MeOH / eau : v/v)



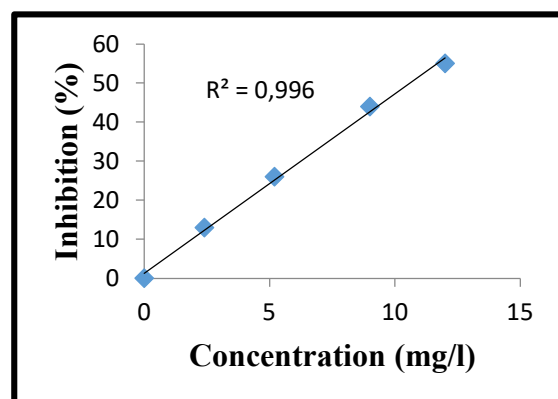
60/40



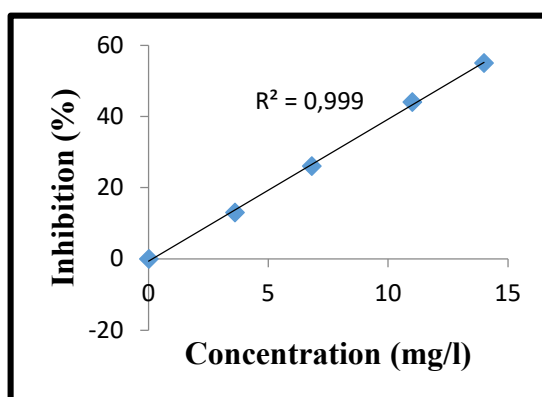
70/30



80/20

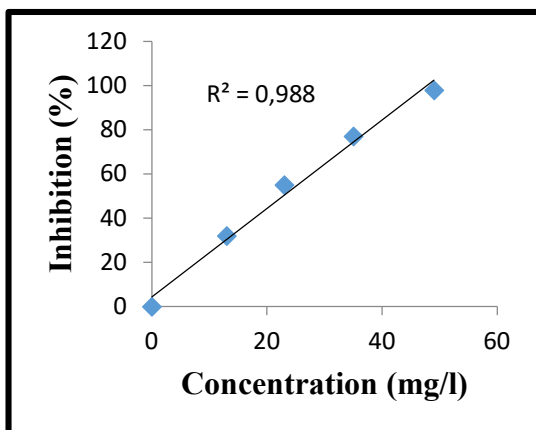


90/10

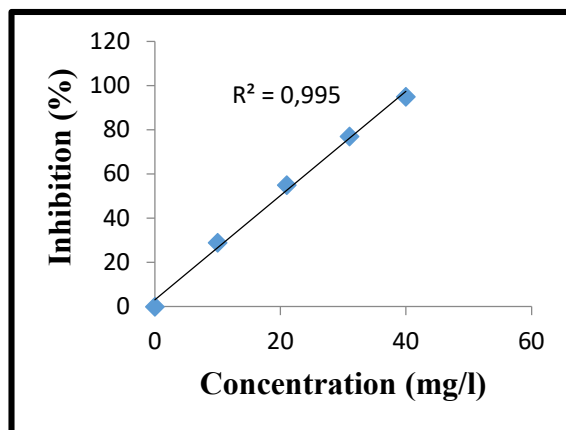


100/00

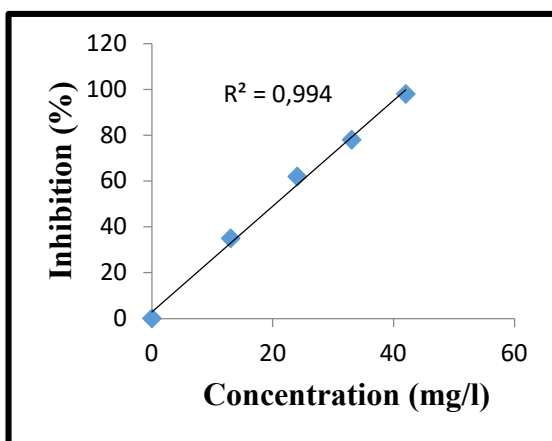
2. Dans le système hydro-acétonique (acétone / eau : v/v)



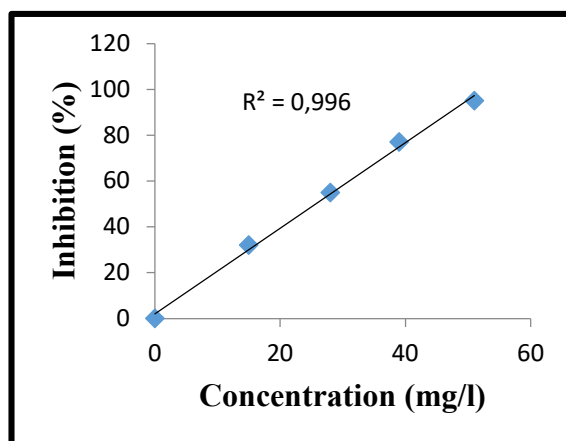
60/40



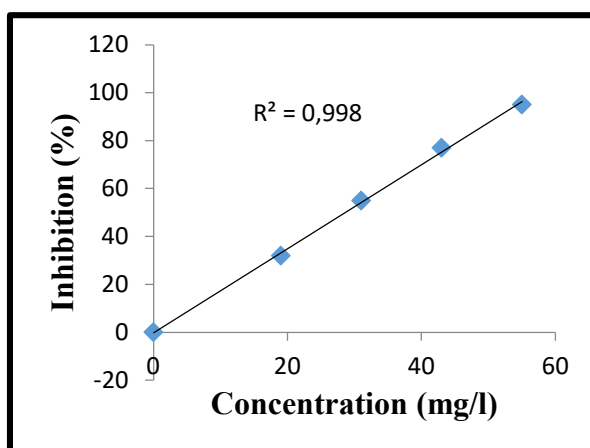
70/30



80/20



90/10



100/00

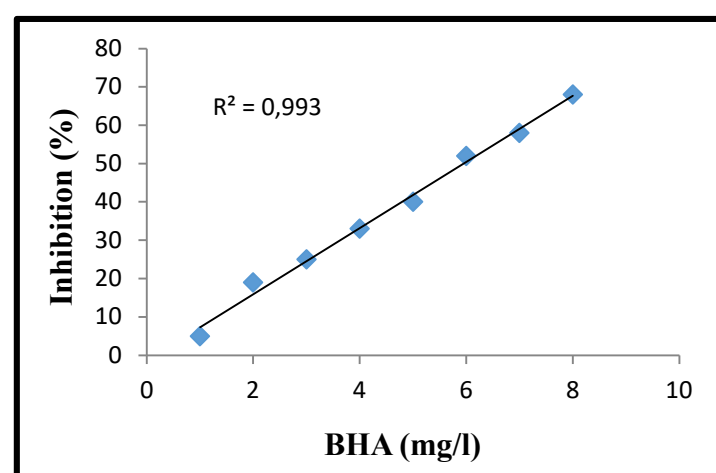
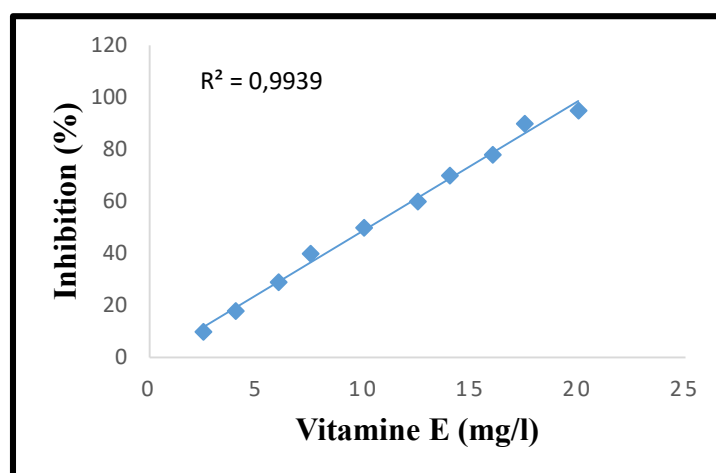
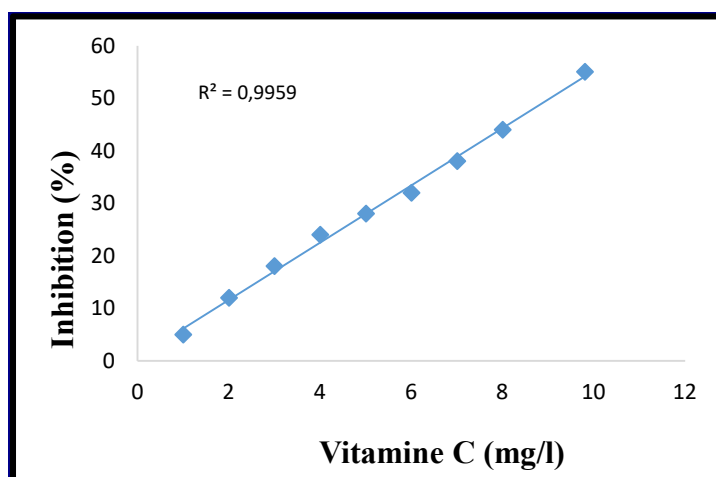
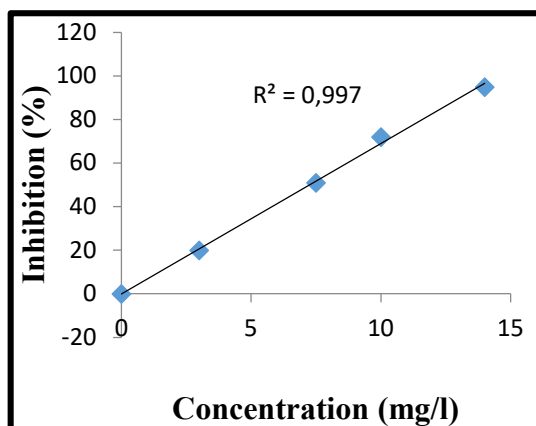


Figure .64. Activité antioxydante des standards dans le test de DPPH

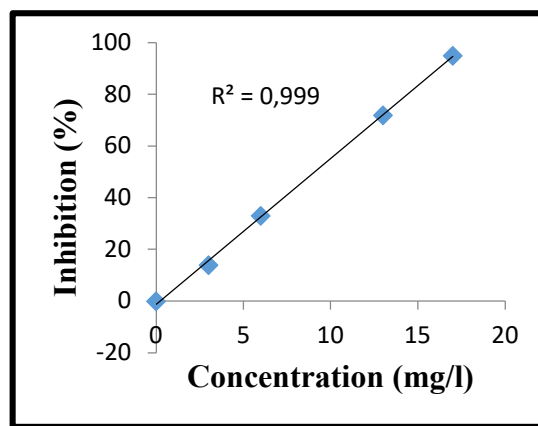
Annexe 2

Figure .65. Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de *plante Plantago ciliata* dans le test de PPM

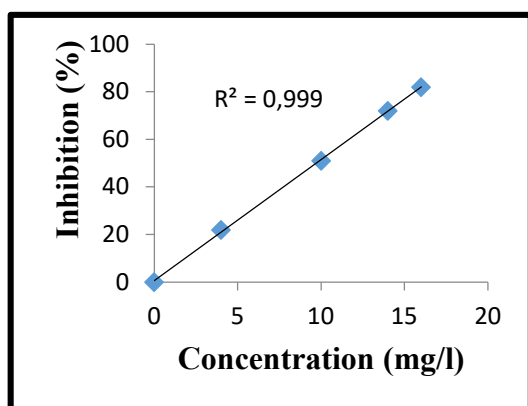
1. Dans le système hydro-alcoolique (MeOH / eau : v/v)



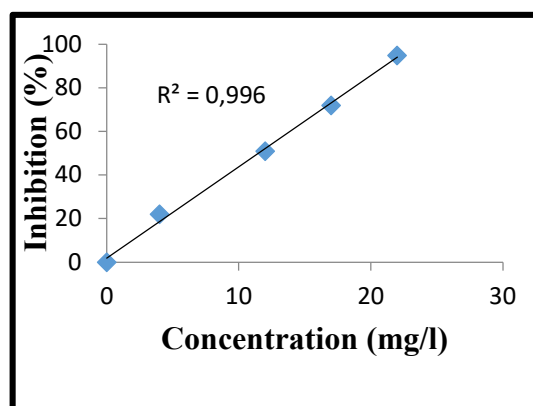
60/40



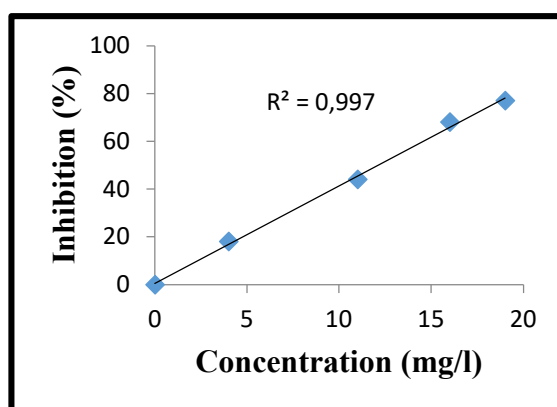
70/30



80/20

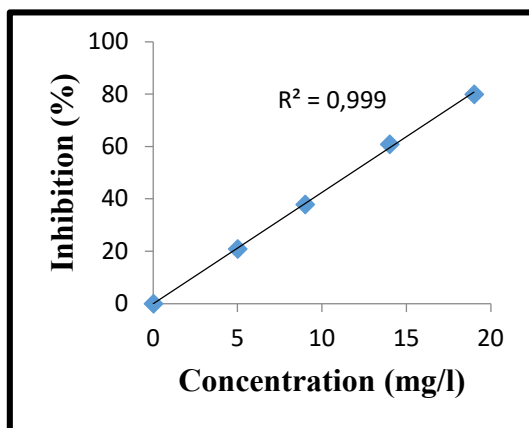


90/10

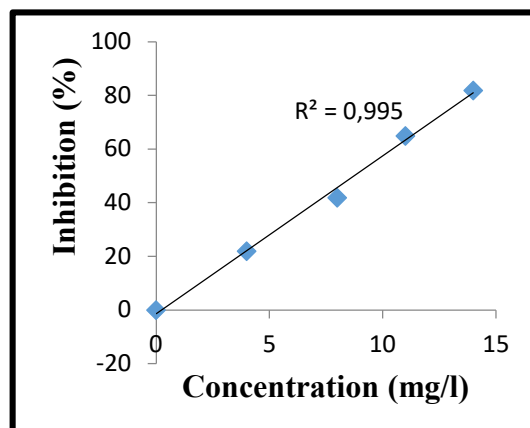


100/00

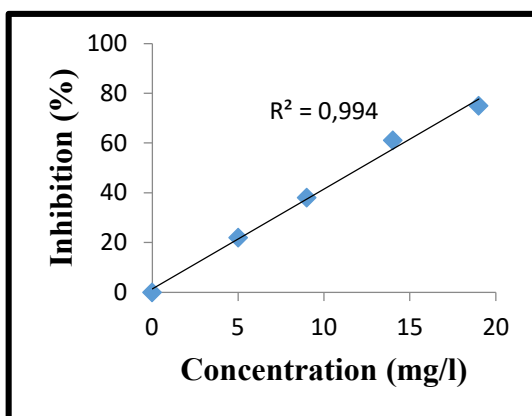
2. Dans le système hydro-acétonique (acétone / eau : v/v)



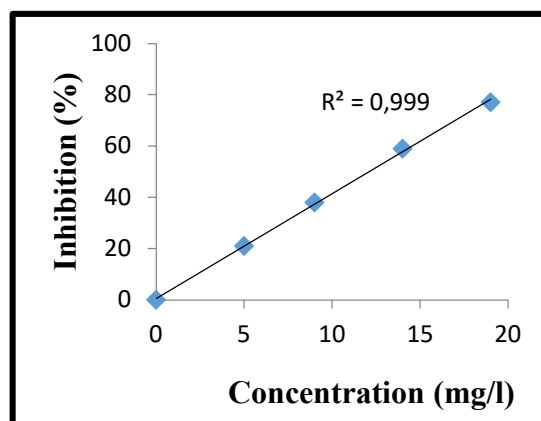
60/40



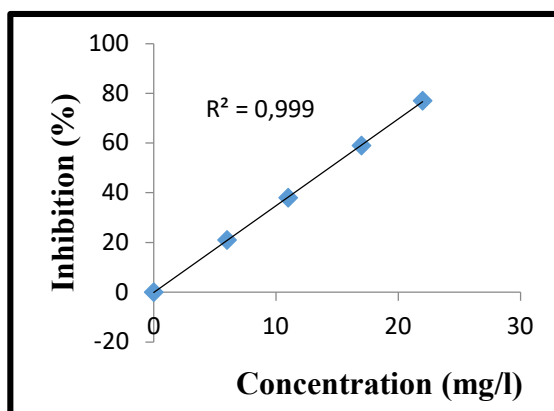
70/30



80/20



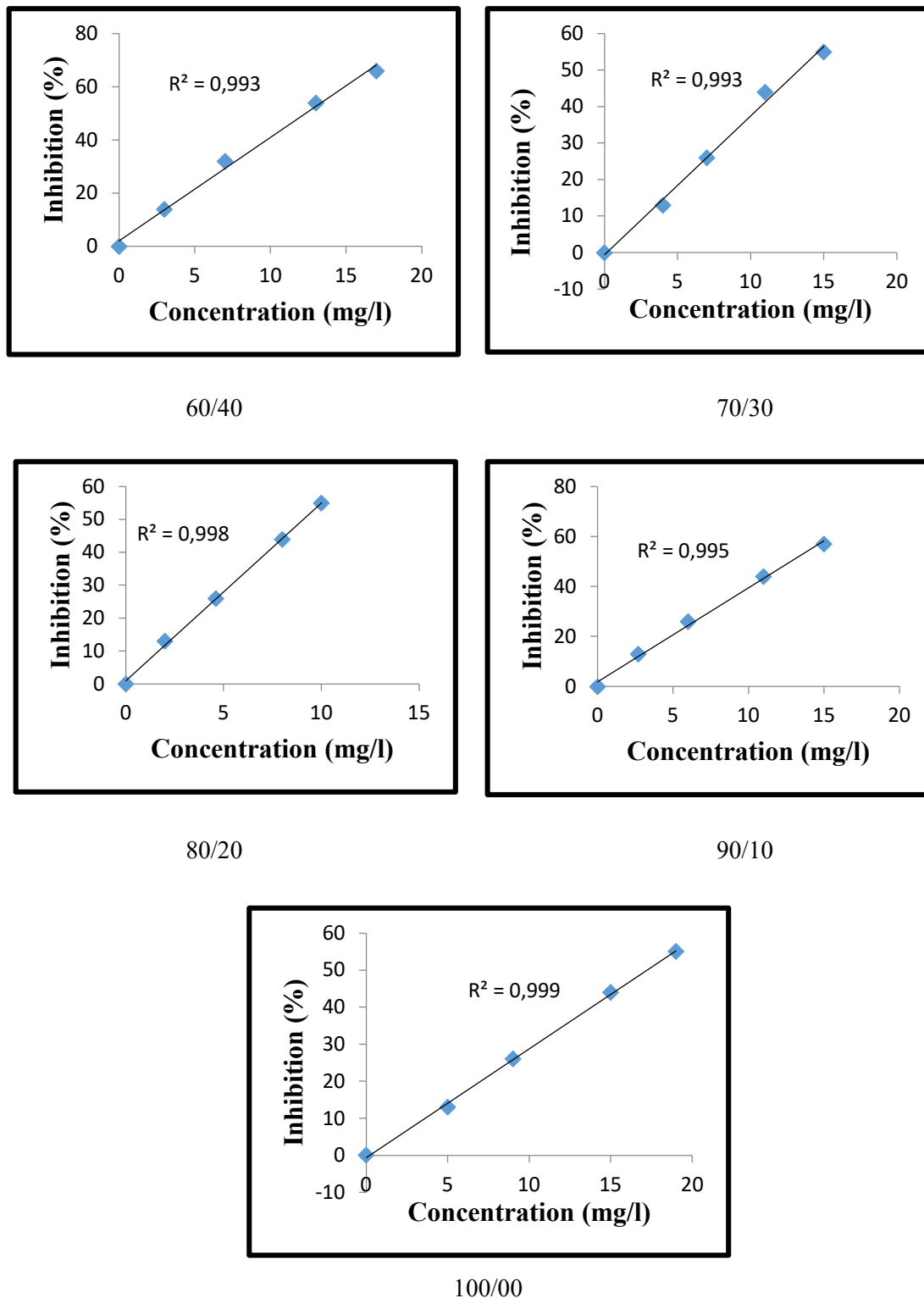
90/10



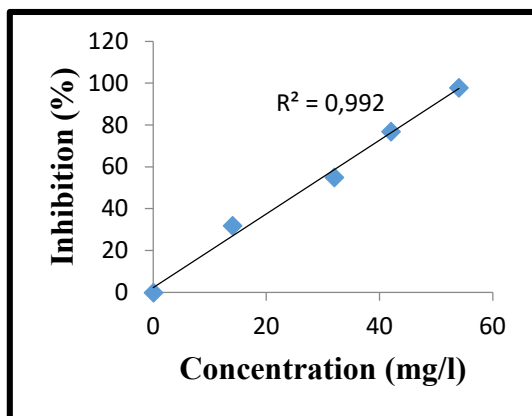
100/00

Figure .66. Courbes représentant la variation des pourcentages de réduction en fonction des concentrations des extraits phénoliques de plante *Thymelia microphylla* dans le test de PPM

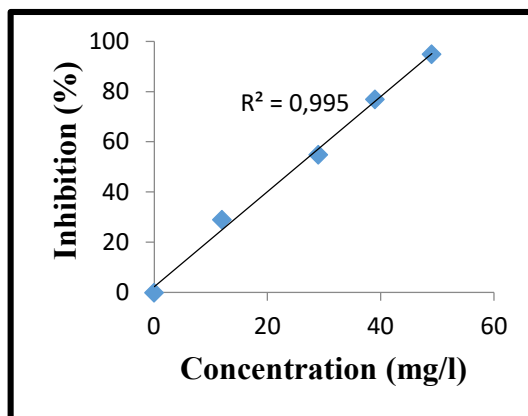
1. Dans le système hydro-alcoolique (MeOH / eau : v/v)



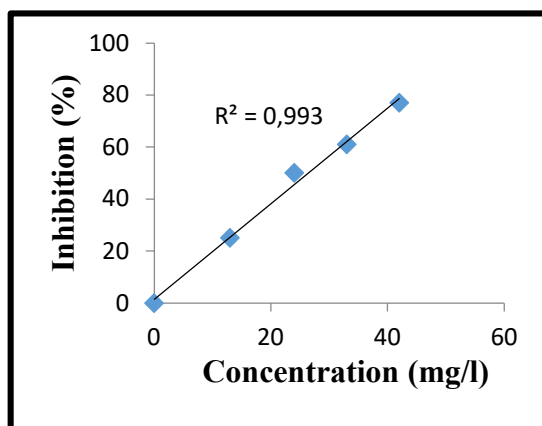
2. Dans le système hydro-acétonique (acétone / eau : v/v)



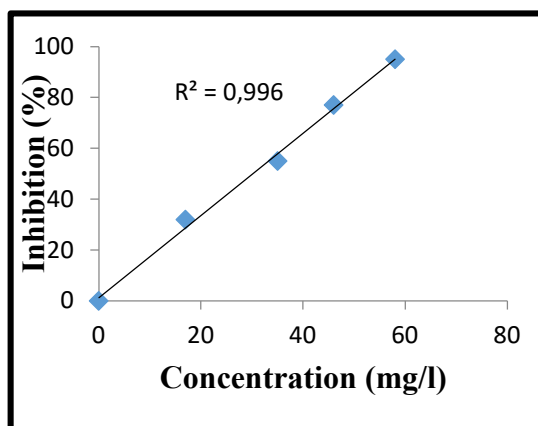
60/40



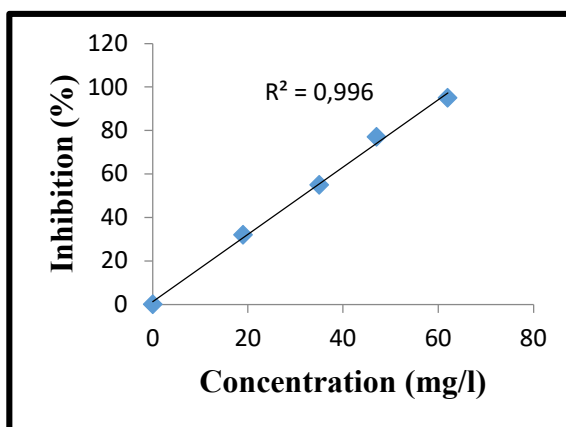
70/30



80/20



90/10



100/00

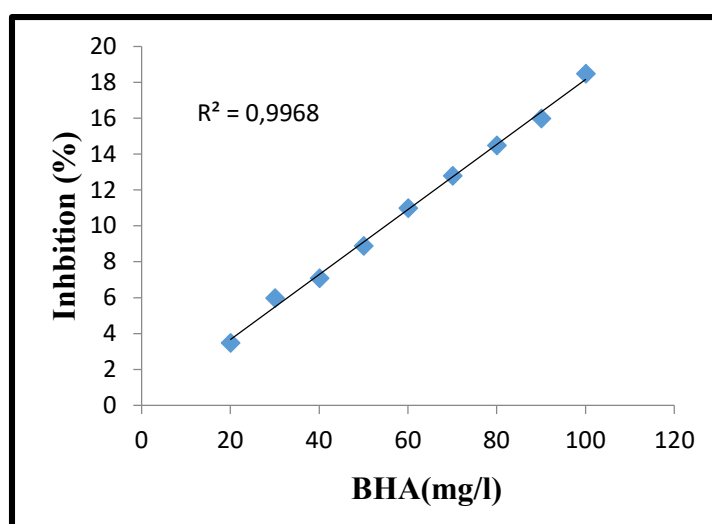
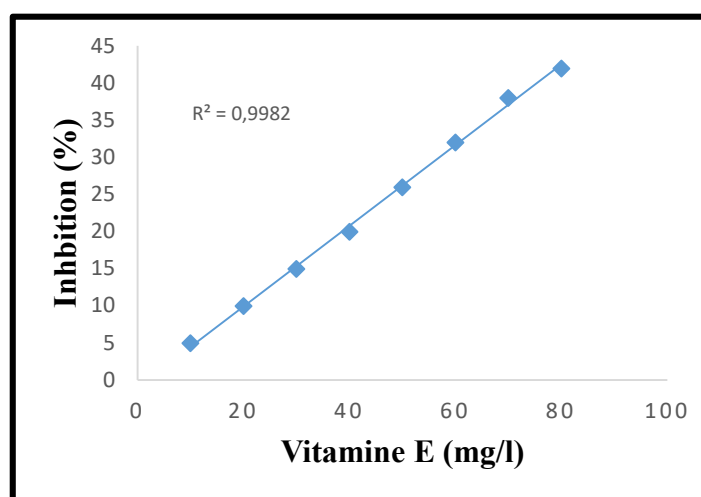
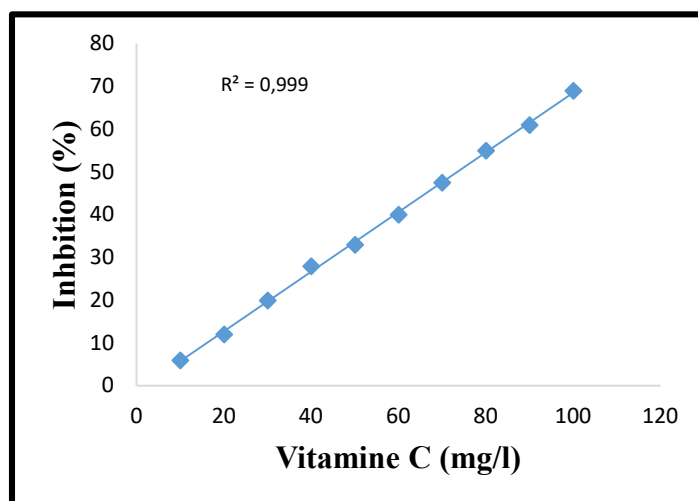


Figure .67. Activité antioxydante des standards dans le test du PPM

Annexe 3

Réactifs chimiques et appareillage

1. Réactifs chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de hautes qualités (qualités analytiques) et puretés (Fluka, Sigma-Aldrich, Merck, Rectapur...). Et ils sont les suivants :

Tableau .18. Les produits chimiques et les réactifs utilisés

Produits	La formule chimique	Propriétés (La densité, Degré de pureté)
Méthanol	CH ₃ -OH	M=32.04g/mol, 99%
Acétone	CH ₃ COCH ₃	
Hexane	C ₆ H ₁₄	M=86.18g/mol
Acétate d'éthyle	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	D=88.1, 99.8%
Sulfate de sodium anhydre	Na ₂ SO ₄	
Carbonate de Sodium	Na ₂ CO ₃	M=105.99g/mol
Acide gallique monohydrate	C ₇ H ₆ O ₅ , H ₂ O	M=188.14g/mol
Catéchine	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	
DPPH	C ₁₈ H ₁₂ N ₅ O ₆	
Réactif de Folin-Ciocalteu		D=1.24
Acide chlorhydrique	HCl	D=1.18, 37%
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	D=0.811-0.805, 95%
Eau distillée	H ₂ O	Ultra pure

2. Appareils et instruments

Les différents appareils utilisés pour nos analyses sont regroupés dans le tableau

Tableau .19. Appareils et instruments utilisés

Appareils et matériels	Caractéristiques
Potentiostat/Galvanostat	PGZ 301 (type voltalab) avec un logiciel VoltaMaster 4 (version 3.04)
Cellule électrochimique	Capacité 500 ml
Rotavapeur	
Etuve	
Spectrophotomètre UV	Shimadzu (série 1240)
Balance de précision	(Précision 0.001g)
Micropipette	(Précision 10-100µl et 100-1000 µl)
Ampoule à décanter	Capacité 250 ml
Le microscope optique	ZEISS, approximation 20 mille fois
Thermomètre	

3. Le dispositif utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est un potentiostat-galvanostat PGZ 301 de type VOLTALAB et de marque Radiomètre, piloté par un logiciel Volta Master 4 (version 3.04). Ce dispositif (Figures 76 et 77), est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

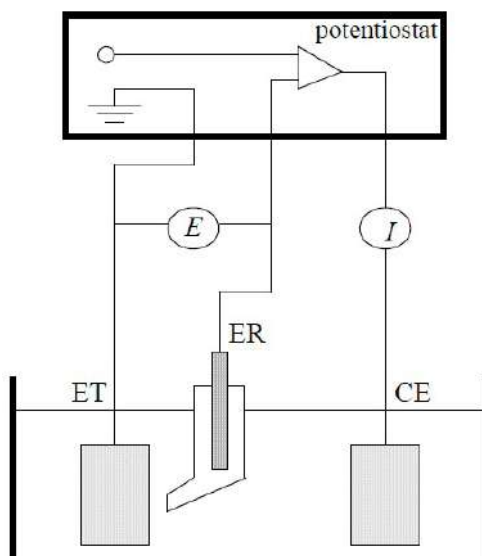


Figure .68. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique
ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

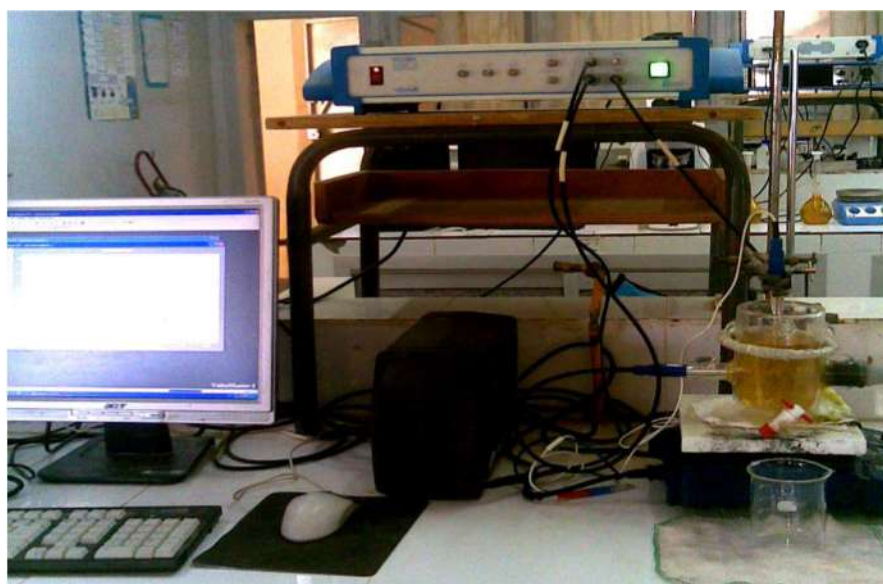


Figure .69. Montage électrochimique

- **Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode au calomel saturée en KCl, notée (ECS), est impolarisable. Electrode de 2^{ème} espèce schématisée par $(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{KCl}_{\text{sat}})$. Son potentiel rigoureusement constant est égal à +0,241V par rapport à électrode normale d'hydrogène (ENH) à 25°C. Cette électrode de référence est très utilisée, car est la plus facile à réparer. Cette électrode est placée à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de la chute ohmique.

- **Electrode auxiliaire ou contre électrode (EA)**

C'est une électrode en platine d'une surface de 1cm² platine placée en face de l'électrode de travail, son rôle est d'assurer le passage de courant électriques dans la cellule d'électrolyse, l'électrode ne doit pas être modifié au cours de l'expérience, il ne doit se dissoudre ni sous l'influence du courant ni par suite de l'interaction chimique avec les corps présents dans la solution, en particulières les acides.

- **Electrode de travail (ET)**

C'est une électrode présente l'échantillon métallique examine sur la forme d'une pastille d'une surface active de 1cm² (surface étudiée), dans un support en plastique pour éviter toute infiltration d'électrolyte. Ce porte échantillon est disposé face à l'électrode auxiliaire. L'électrode de travail utilisée est en acier XC52 dont la composition chimique (Tableau 22).

Tableau .20. Composition chimique de d'acier (% massique)

Elément	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo
% massique	<98.7	0.1038	0.971	0.1261	<0.0021	0.0021	<0.005	<0.01	<0.005
Elément	Cu	V	Al	Co	Nb	Ti	W	Sn	
% massique	<0.01	<0.005	0.032	<0.05	0.0419	0.0025	<0.05	<0.005	

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste à un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine de carbure de silicium SiC (grade 400-600-800-1200-2000).

Ces échantillons sont nettoyés et dégraissée à l'acétone, puis rincée à l'eau distillée et séchée à l'air ambiant avant utilisation. Afin que celles-ci soient leurs plans lissent et uniforme.

Tableau .21. Les photos de l'électrode de travail qui associées par ses courbes de polarisation



















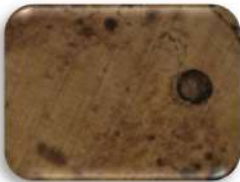



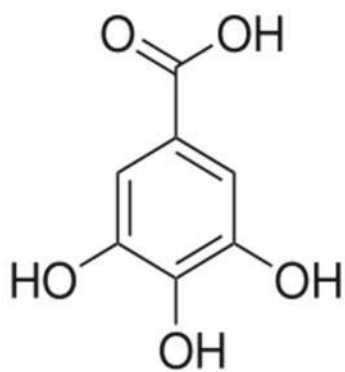
Avant l'immersion		
		
Après l'immersion		
L'inhibiteur (B)	L'inhibiteur (A)	Concentration de l'inhibiteur
		5ppm
		10ppm
		15ppm
		20ppm
		25ppm

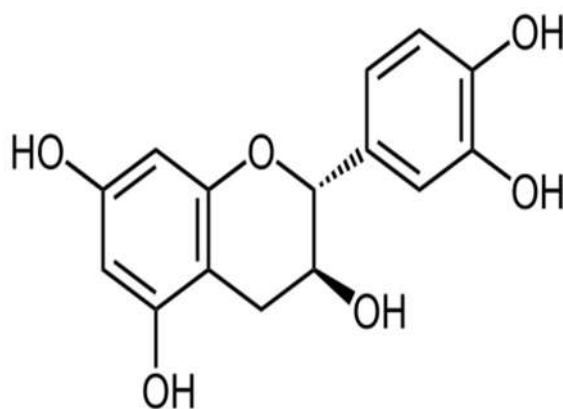
Tableau .22. Les photos de l'électrode de travail qui associées par ses courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique

Avant l'immersion		
		
Après l'immersion		
L'inhibiteur (B)	L'inhibiteur (A)	Concentration de l'inhibiteur
		5ppm
		10ppm
		15ppm
		20ppm
		25ppm

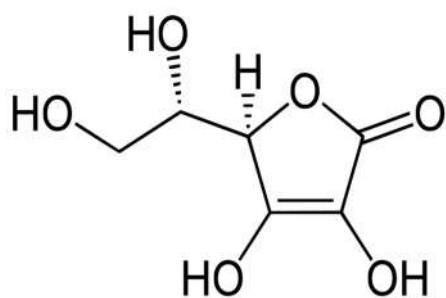
Annexe 4



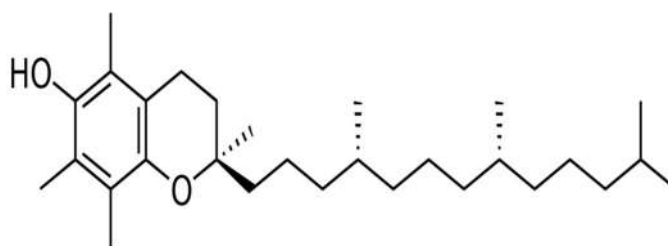
Acide gallique



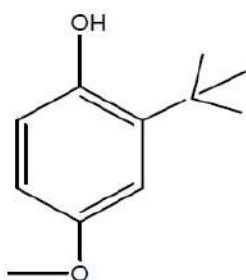
Catéchine



Acide ascorbique (vitamine C)



Vitamine E



3, tertio-butyle-4-hydroxyanisole (BHA)