

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOHAMED SEDDIK BENYAHIA DE JIJEL
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie Organique

Présentée Par : **ABDELAZIZ Samia**

THÈME

**Evaluation des propriétés anticorrosives des huiles et extraits d'une plante de
la région de Jijel.**

Thèse soutenue publiquement le 20/10/2022, devant le jury:

Mr Kamel BOUDEGHDEGH	Professeur, Université de Jijel	Président
Mr Azzedine BOUDJERDA	Professeur, Université de Jijel	Rapporteur
Mr Messaoud BENAMIRA	Professeur, Université de Jijel	Co-rapporteur
Mr Lahcen ZAÏTER	Professeur, Université Constantine1	Examineur
Mr Rida MASMOUDI	Maître de conférences A, Université Batna 1	Examineur
Mr Abderrezak ABDI	Maître de conférences A, Ecole Militaire Polytechnique	Examineur
Mr Lyamine MESSAADIA	Maître de conférences A, Université de Jijel	Invité

Année universitaire 2022-2023

DÉDICACE

A la mémoire de mes très chers parents

A ma très chère sœur Nissa qui m'a toujours épaulé

A toute ma famille

A tous mes collègues et amis (es)

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, le dévouement, et la force pour terminer ce travail.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse Monsieur le **Pr. Boudjerda Azzedine**, de m'avoir témoigné sa confiance en acceptant la direction de cette thèse avec beaucoup de bienveillance, d'encouragements, et une disponibilité à tout instant. Sa rigueur, son soutien, et ses conseils judicieux m'ont aidé efficacement à mener cette thèse qui m'a tant apportée à terme.

Je tiens aussi à remercier mon co – directeur Monsieur le **Pr. Benamira Messaoud** qui a accepté de m'accueillir dans son équipe et de m'avoir donné la chance de réaliser un travail dans un domaine qui ne m'était pas familier et dans lequel j'ai beaucoup appris. Sans sa confiance, ses encouragements, et ses connaissances qu'il m'a transmises, je n'aurai jamais pu achever ce travail à temps.

Je suis aussi très reconnaissante envers Monsieur le **Dr. Messaadia Lyamine** de m'avoir encadré sur la partie chimie quantique. Je vous remercie pour l'orientation, l'aide et les connaissances que vous m'avez données tout au long de cette thèse. Merci également, de m'avoir fait l'honneur de participer autant qu'invité au jury de la soutenance.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le **Pr. Boudeghdegh Kamel** professeur à l'université Mohamed Seddik BenYahia Jijel, pour avoir aimablement accepté de juger ce travail et présider le jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le **Pr. Zaiter Lahcen** professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1 qui me fait l'honneur de sa présence parmi les membres du jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le **Dr. Abdi Abderrezak** maitre de conférences A à l'école militaire polytechnique Chahid Taleb – Abderahmane, Bordj El Bahri (Alger), d'avoir pris le temps d'évaluer ce travail, et de m'avoir honoré de sa présence autant que membre de jury de ma soutenance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur le **Dr. Masmoudi Rida** maitre de conférences A à l'université Hadj Lakhdar, Batna1, qui me fait l'honneur d'accepter de porter son jugement hautement qualifié sur mon travail autant que membre de ce jury.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé à caractériser mes échantillons. Je voudrai aussi remercier tous les membres du laboratoire d'Etude sur les Interactions Matériaux-Environnement (LIME) pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur.

Mes remerciements vont aussi à toute personne qui m'a aidé, soutenu et encouragé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail. Mille fois Merci.

Résumé

Le présent travail apporte une contribution à la valorisation de l'espèce d'*Arbutus unedo* L, une Ericacée de l'est Algérien riche en polyphénols et en flavonoïdes, et cela à travers une étude phytochimique, à partir de laquelle nous avons quantifié les polyphénols totaux et les flavonoïdes totaux des trois extraits (n-butanol, acétate d'éthyle, et chloroforme). Les résultats ont révélé que la fraction la plus importante en polyphénols était enregistrée en phase butanolique, alors qu'en flavonoïdes était enregistrée en phase d'acétate d'éthyle. La valorisation des extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L a été complétée par la détermination du pouvoir antioxydant des trois extraits en utilisant la méthode du DPPH et la méthode FRAP. Dans une deuxième partie, l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux en milieu acide. Pour cela une étude électrochimique a été réalisée en traçant les courbes de polarisation, ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique, pour différentes concentrations de cet extrait de plante. Afin de confirmer la présence d'une couche protectrice de cet extrait, une analyse de surface par microscopie à balayage électronique a été réalisée attestant la présence de cette couche. De plus, la théorie (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire ont également été menées pour mettre en évidence les types de liaisons formées entre l'acier et l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo*. Les mécanismes d'adsorption du film inhibiteur sur la surface de l'acier doux confirment les résultats d'efficacité d'inhibition élevée obtenus expérimentalement.

Mots clés : *Arbutus unedo*, activité antioxydante, inhibiteur de corrosion, DFT.

Abstract

The present work contributes to the valuation of the species of *Arbutus unedo* L, an Ericaceae from eastern Algeria, rich in polyphenols and flavonoids, and this through a phytochemical study, from which we quantified the total polyphenols and the total flavonoids of the extracts (n – butanol, ethyl acetate, and chloroform). The results revealed that the largest fraction in polyphenols was recorded in the butanol phase, while in flavonoids was recorded in the ethyl acetate phase. The valorization of *Arbutus unedo* L leaf extracts was completed by the determination of the antioxidant power of three extracts using the DPPH method and the FRAP method. In a second part, the leaf extract of *Arbutus unedo* L was tested as a mild steel corrosion inhibitor in an acid environment. For this an electrochemical study was carried out by plotting the polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, for different concentrations of this plant extract. In order to confirm the presence of a protective layer of this extract, a surface analysis by scanning electron microscopy was carried out attesting to the presence of this layer. In addition, (DFT) and molecular dynamics simulation were also conducted to highlight the types of bonds formed between steel and *Arbutus unedo* leaf extract. The mechanisms of adsorption of the inhibitor film on the surface of mild steel confirm the results of high inhibition efficiency obtained experimentally.

Keywords : *Arbutus unedo*, antioxidant power, corrosion inhibitor, DFT.

الملخص

يساهم هذا العمل في تقديم النبات اربيتوس اونيدو' و هو نوع من الاريكاسيا من الشرق الجزائري' غني بالبوليفينول و الفلافونويد' و ذلك من خلال دراسة كيميائية نباتية' قمنا من خلالها بتحديد إجمالي البوليفينول و إجمالي الفلافونويد للمستخلصات الثلاثة (بوتانول' اسيتات الايثيل' و الكلوروفرم). أوضحت النتائج أن الجزء الأكبر من البوليفينول تم تسجيله في مستخلص البوتانول' وبالنسبة للفلافونويد تم تسجيله في مستخلص اسيتات الايثيل. تم تمييز مستخلصات اوراق اربيتوس اونيدو من خلال تحديد القوة المضادة للاكسدة بطريقتي DPPH و FRAP. في الجزء الثاني' تم اختيار مستخلص أوراق اربيتوس اونيدو كمثبط لتآكل الفولاذ في بيئة حمضية. لهذا أجريت دراسة كهروكيميائية عن طريق رسم منحنيات الاستقطاب و التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية لمختلف التراكيز لهذا المستخلص النباتي. من أجل تأكيد وجود طبقة واقية من التآكل و مكونة من هذا المستخلص النباتي' تم إجراء تحليل سطحي عن طريق المسح المجهر الإلكتروني و الذي يشهد عن وجود هذه الطبقة. بالإضافة الى ذلك' تم أيضا تطبيق نظرية (DFT) و محاكاة الديناميك الجزيئية لتسليط الضوء على أنواع الروابط المتكونة بين الفولاذ و مستخلص أوراق اربيتوس اونيدو. تؤكد آليات امتصاص الفيلم المانع على سطح الفولاذ نتائج كفاءة التثبيط العالية التي تم الحصول عليها تجريبيا.

كلمات مفتاحية : اربيتوس اونيدو' القوة المضادة للاكسدة' مثبط التآكل' DFT

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	4
I.1. Présentation d' <i>Arbutus unedo L</i>	5
I.2. Répartition géographique.....	5
I.3. Description botanique.....	5
I.4. Usage traditionnel.....	7
I.5. Etude phytochimique – composition.....	7
I.5.1. Les acides phénoliques.....	8
I.5.2. Les flavonoïdes.....	8
I.5.3. Les Terpènes.....	13
I.5.4. Les Coumarines.....	14
I.5.5. Les Quinones.....	15
I.5.6. Les Tanins.....	15
I.6. Stress oxydatif.....	16
I.6.1. Différents types de radicaux libres.....	16
I.6.2. Dommages oxydatifs des radicaux libres.....	17
I.6.3. Moyens de défense contre les radicaux libres.....	17
I.6.4. Les types d'antioxydants.....	17
I.6.4.1. Les antioxydants naturels.....	17
I.6.4.2. Les antioxydants synthétiques.....	21
I.6.5. Méthodes de piégeage des radicaux libres et mesure de l'activité antioxydante.....	22
I.6.5.1. Mesure de l'activité antioxydante par le test DPPH.....	22
I.6.5.2. Mesure de l'activité antioxydante par le test ABTS.....	23
I.6.5.3. Mesure de l'activité antioxydante par le test de réduction du fer (FRAP).....	24
I.7. Corrosion et protection des matériaux.....	24
I.7.1. Définition.....	24
I.7.2. Principales formes de corrosion.....	25
I.7.2.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	25
I.7.2.2. Corrosion localisée.....	25
I.7.3. Les inhibiteurs de corrosion.....	27
I.7.3.1. Définition.....	27

I.7.3.2. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	28
I.7.3.3. Classement selon le mode d'action.....	31
I.7.3.4. Classement selon le domaine d'application.....	32
I.7.4. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles.....	32
I.8. Modélisation moléculaire.....	36
I.8.1. Introduction.....	36
I.8.2. Méthode quantique ab initio.....	36
I.8.2.1. Equation de Schrödinger.....	36
I.8.2.2. Approximation de Born – Oppenheimer.....	37
I.8.2.3. Méthode de Hartree – Fock.....	38
I.8.2.4. Méthode post Hartree – Fock.....	38
I.8.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	39
I.8.3.1. La densité électronique.....	39
I.8.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Khon.....	40
I.8.3.3. Equations de Khon – Sham.....	40
I.8.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	41
I.8.3.3.2. L'approximation du gradient généralisée (GGA).....	41
I.8.3.3.3. Fonctionnelle hybride B3LYP.....	42
Références bibliographiques.....	43
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	55
II.1. Matériel végétal.....	56
II.1.1. Récolte de la plante.....	56
II.1.2. Extraction de la matière végétale.....	56
II.2. Etude biologique.....	58
II.2.1. Détermination de la teneur en polyphénols totaux.....	58
II.2.2. Détermination de la teneur en flavonoïdes totaux.....	58
II.2.3. Activité antioxydante.....	59
II.2.3.1. Test de piégeage du radical 2, 2 – diphenyl – 1 – picrylhydrazyl.....	59
II.2.3.2. Réduction du fer (FRAP).....	59
II.3. Etude électrochimique.....	60
II.3.1. La cellule électrochimique et montage expérimental.....	60
II.3.2. Matériau utilisé : l'acier doux.....	61
II.3.3. Préparation de la solution électrolytique d'étude.....	61

II.3.4. Méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion.....	61
II.3.4.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	61
II.3.4.2. Courbes de polarisation : courant – potentiel.....	62
II.3.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	65
II.4. Analyse de surface par MEB et IR.....	67
II.5. Etude chimique quantique.....	67
II.5.1. Les orbitales frontières LUMO et HOMO.....	67
II.5.2. Le gap (ΔE).....	68
II.5.3. Moment dipolaire (μ).....	68
II.5.4. Electronégativité et affinité électronique.....	68
II.5.5. La dureté et la molesse.....	69
II.5.6. La fractions d'électrons transférés (ΔN).....	69
Références bibliographiques.....	71
Chapitre III : Résultats et Discussion.....	73
III.1. Etude phytochimique.....	74
III.1.1. Extraction liquide – liquide.....	74
III.1.2. Teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux.....	75
III.1.3. Test de piégeage du radical DPPH.....	79
III.1.4. Réduction du fer (FRAP).....	82
III.2. Etude électrochimique de l'activité inhibitrice.....	84
III.2.1. Courbes de polarisation.....	84
III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	87
III.2.3. Isotherme d'adsorption.....	77
III.2.4. Effet de la température.....	91
III.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	97
III.4. Caractérisation des bandes par infrarouge à transformée de Fourier.....	98
III.5. Etude quantique.....	99
III.5.1. La protonation des principales molécules de l'extrait d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	99
III.5.2. Calculs de la chimie quantique.....	100
III.5.3. Résultats de simulation de la dynamique moléculaire.....	104
III.5.4. Mécanisme d'inhibition.....	105
Références bibliographiques.....	107
Conclusion générale.....	112

Liste des figures

Figure I.1 : (a) Arbousier (b) Fruits d' <i>Arbutus unedo</i> L (c) Fleurs d'arbousier (d) Feuilles d'arbousier face supérieure et inférieure.....	06
Figure I.2 : Structure de base des Flavonoïdes.....	08
Figure I.3 : Structure de base des Flavonols.....	09
Figure I.4 : Structure de base des Flavones.....	09
Figure I.5 : Structure de base des Flavanones.....	10
Figure I.6 : Structure de base des Flavanols.....	11
Figure I.7 : Squelette de base des Flavanonols.....	12
Figure I.8 : Squelette de base des Antocyanidines.....	12
Figure I.9 : Squelette de base des Antocyanes.....	13
Figure I.10 : Squelette de base des Coumarines.....	14
Figure I.11 : Structure chimique de : (a) l'Orthobenzoquinone, (b) la Parabenzoquinone, et (c) la Naphtoquinone.....	15
Figure I.12 : Structure chimique de la Cystéine.....	19
Figure I.13 : Structure chimique de la Cystine (pont disulfure).....	19
Figure I.14 : Structures chimiques de quelques antioxydants synthétiques.....	21
Figure I.15 : Réaction entre le radical DPPH [•] et le composé antioxydant pour former le DPPH – H.....	22
Figure I.16 : Formation du radical ABTS ⁺ à partir de l'ABTS.....	23
Figure I.17 : Phénomène de corrosion en milieu aqueux.....	24
Figure I.18 : Corrosion uniforme.....	25
Figure I.19 : Corrosion par piqûre.....	26
Figure I.20 : Corrosion intergranulaire.....	26
Figure I.21 : Corrosion caverneuse.....	27
Figure I.22 : Corrosion galvanique.....	27
Figure I.23 : Formation des couches barrières (A) cathodiques (B) anodiques.....	28
Figure II.1 : Protocole d'extraction liquide – liquide.....	57
Figure II.2 : Dispositif de mesure électrochimique.....	60
Figure II.3 : Courbe Courant-potentiel, en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.....	63
Figure II.4 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	64

Figure II.5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	65
Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en mode (a) de Nyquist et (b) de Bode.....	66
Figure II.7 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.....	66
Figure III.1 : Rendements des différentes phases extraites des feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L pour 300 g de matière végétale.....	75
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	76
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de la Quercétine.....	76
Figure III.4 : Teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux dans les trois phases extraites de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	78
Figure III.5 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH des deux phases extraites n – butanolique et acétate d'éthyle d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	80
Figure III.6 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH de l'extrait de la phase chloroformique d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	81
Figure III.7 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH par l'antioxydant de référence l'acide Ascorbique.....	81
Figure III.8 : Pouvoir réducteur des extraits n – butanol et acétate d'éthyle de l' <i>Arbutus unedo</i> L.....	83
Figure III.9 : Pouvoir réducteur de l'extrait chloroformique d' <i>Arbutus unedo</i>	83
Figure III. 10 : Pouvoir réducteur de l'antioxydant de référence l'acide Ascorbique.....	84
Figure III.11 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl 1M obtenues à 298°K sans et avec addition de l'extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L à différentes concentrations.....	85
Figure III.12 : (a) Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier doux après 60 minutes d'immersion dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L à 298°K (b) Diagrammes de Bode pour l'acier doux dans HCl 1M.....	88
Figure III.13 : Circuits électriques modélisant les diagrammes de Nyquist (a) Sans extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L (b) Avec extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	90
Figure III.14 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> pour l'acier doux dans un milieu acide HCl 1M.....	92
Figure III.15 : (a) Courbe d'Arrhenius $\ln(I_{corr})$ en fonction de $1/T$. (b) Tracés de la variation de $\ln(I_{corr}/T)$ vs, $1/T$ pour l'acier doux dans HCl 1M avec et sans extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L à 0,50 g/l.....	96

Figure III.16 : Images MEB de l'acier doux (a) avant immersion (b) après 24 heures d'immersion dans HCl 1M et sans inhibiteur (c) après immersion en présence de 0,1 g/l de l'extrait de feuilles (d) après immersion en présence de 0,5 g/l de l'extrait de feuille d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	98
Figure III.17 : Spectres IR de l'extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L avant immersion et sur la surface métallique immergée dans la solution HCl 1M.....	99
Figure III.18 : Distribution des formes neutres et protonées en fonction du pH des deux molécules (a) la <i>quercétine</i> (b) la <i>catéchine</i>	100
Figure III.19 : Structures moléculaires optimisées à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/6 – 311G++ (d, p) en phase gazeuse des formes neutres (a) <i>quercétine</i> (b) <i>catéchine</i> , et des formes protonées (c) <i>quercétine</i> (d) <i>catéchine</i>	101
Figure III.20 : Distribution des densités HOMO et LUMO des formes neutres et protonées dans la phase gazeuse et les potentiels électrostatiques cartographiés sur la densité électronique et calculés par l'ensemble de bases B3LYP/6 – 311G++ (d, p).....	102
Figure III. 21 : (a), (b) Vue de côté et de dessus de la <i>quercétine</i> ; (c) et (d) Vue de côté et de dessus de la <i>catéchine</i>	105
Figure III. 22 : Mécanisme d'adsorption proposé sur une surface de fer dans le milieu acide HCl.....	106

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Structures chimiques des principaux Flavonols.....	09
Tableau I.2 : Structures chimiques des principaux Flavones.....	10
Tableau I.3 : Structures chimiques des principaux Flavanones.....	11
Tableau I.4 : Structures chimiques des principaux Flavanols.....	11
Tableau I.5 : Structures chimiques des deux principaux Flavanonols.....	12
Tableau I.6 : Structures chimiques des deux principales coumarines.....	15
Tableau I.7 : Extraits de feuilles autant qu'inhibiteurs de corrosion dans une solution d'acide Chlorhydrique, ainsi que la technique, la nature du métal et des électrolytes, et la nature de l'adsorption des constituants actifs.....	34
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier doux.....	61
Tableau III.1 : Aspect et couleur des différentes phases extraites d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	74
Tableau III.2 : Rendements des trois phases extraites des feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L pour 300 g de matière végétale.....	74
Tableau III.3 : Teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux dans les trois phases extraites des feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	77
Tableau III.4 : Paramètres de polarisation potentiodynamique après 60 minutes d'immersion de l'acier doux dans une solution HCl 1M sans et avec extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L.....	86
Tableau III.5 : Paramètres (SIE) pour l'acier doux sans et avec extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L dans HCl 1M à 298°K.....	88
Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier doux dans le milieu HCl 1M.....	92
Tableau III.7 : Influence de la température sur l'efficacité de l'inhibition de l'extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L à 0,50 g/l sur un acier doux dans HCl 1M.....	94
Tableau III.8 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec extrait de feuilles d' <i>Arbutus unedo</i> L à 0,50 g/l.....	95
Tableau III.9 : Paramètres de chimie quantique calculés à partir de la DFT en utilisant l'ensemble de base B3LYP/6 – 311G ++ (d, p) pour les molécules inhibitrices en phases gazeuse et liquide, sous forme neutre et protonée.....	103
Tableau III. 10 : Energies calculées à partir des simulations dynamiques moléculaires pour l'adsorption sur surface Fe (110).....	105

LISTE DES ABREVIATIONS

ABTS	2, 2 – azinobis – [3 – éthylbenzothiazoline – 6 – sulfonique]
AcOEt	Acétate d'éthyle
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Atomic force microscopy
B3LYP	Becke 3 Lee –Yang – Parr
C_{dl}	Capacité de la double couche
CE	Contre électrode
CPE	Constant phase element
DPPH	2, 2 – diphenylpicrylhydrazyl
DFT	Density functional theory
DO	Densité optique
E_a	Energie d'activation
EAG	Equivalent acide gallique
EC₅₀	Concentration efficace médiane
E_{corr}	Potentiel de corrosion
ECS	Electrode au calomel saturé
EDX	Energy dispersive X – ray
EDXS	Energy dispersive X – ray spectroscopy
E_{int}	Energie d'interaction
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
E_{liaison}	Energie de liaison
EQ	Equivalent Quercétine
ERO	Espèces réactives oxygénées
ET	Electrode de travail
EtOH	Ethanol
FRAP	Ferric reducing ability of plasma
FT - IR	Fourier transform infrared
GGA	Approximation du gradient généralisée
GP_x	Glutathion superoxydase
GR	Glutathion réductase
GSH	Glutathion réduit
GSSG	Glutathion disulfure

ΔH_a	Enthalpie d'activation
HOMO	Highest occupied molecular orbital
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
I_a	Densité de courant anodique
I_c	Densité de courant cathodique
I_{corr}	Densité de courant de corrosion
IC_{50}	Concentration inhibitrice médiane
LDA	Approximation de la densité locale
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MD simulations	Molecular dynamics simulations
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEPS	Electrostatic Potential Maps
MM	Molecular mechanics
NADPH	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate réduit
$NO\cdot$	Monoxyde d'azote
1O_2	L'oxygène singulet
O_2^-	L'anion superoxyde
$OH\cdot$	Radical hydroxyl
$\cdot ONOOH$	Nitroperoxyde
R_e	Résistance de l'électrolyte
$RO\cdot$	Radical alkoxyde
$ROO\cdot$	Radical peroxyde
R_p	Résistance de polarisation
R_{tc}	Résistance de transfert de charges
ΔS_a	Entropie d'activation
SEM	Scanning electron microscopy
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SOD	Superoxyde dismutase
UV – visible	Ultraviolet – visible
XRD	X – ray diffraction

Introduction Générale

Introduction générale

Historiquement, les plantes ont été une source d'inspiration pour de nouveaux composés médicamenteux, la plupart des médicaments dérivés de plantes ont apporté une importante contribution à la santé humaine.

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), en 2008 plus de 80 % de la population mondiale repose sur la médecine traditionnelle pour leur besoins de soins de santé primaire. Toutes les cultures et les civilisations de l'antiquité à nos jours ont dépendu entièrement ou partiellement de la physiothérapie en raison de leur efficacité, leur accessibilité, leur disponibilité, et leur faible toxicité (Khoudali et al, 2014).

Les radicaux libres seraient à l'origine de plusieurs pathologies parmi lesquelles nous pouvons citer arthroses, l'asthme, le cancer, le diabète, les maladies cardiaques, l'athérosclérose. Selon (Pousset, 2006), l'utilisation des produits naturels (fruits et légumes) riches en antioxydants pourrait jouer un rôle important dans la prévention de ces maladies. Les produits naturels riches en polyphénols et en flavonoïdes sont des antioxydants naturels, ils jouent un rôle important dans la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires et cardio – vasculaires (Talbi et al, 2014).

Ces produits naturels peuvent être aussi utilisés pour empêcher un métal immergé dans un milieu humide ou agressif de se corroder. La corrosion est un phénomène fâcheux et indésirable. Elle peut être définie comme une dégradation chimique d'un matériau et une altération de ses propriétés physiques sous l'influence de son milieu environnant. Elle 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 exposés à des milieux humides, implantés dans les sols, ou en présence de solutions plus ou moins agressives. La diminution de l'agressivité du milieu par addition d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage, de détartrage, et des puits de pétrole.

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. L'utilisation des substances naturelles (extraits de plantes) comme inhibiteurs de corrosion est très importante, car ces extraits sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et

présentent une disponibilité abondante. C'est dans ce contexte, que nous nous intéressons à l'étude de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L écofriendly.

En effet, *Arbutus unedo* L est un fruit sauvage qui se développe dans les régions méditerranéennes et connu en Algérie sous le nom de « Sassno » (Doukani et Tabak, 2014). Il est très répandu en raison de sa tolérance à la sécheresse et à sa capacité à se régénérer et recoloniser les forêts incendiées. Ce fruit a été utilisé dans la médecine traditionnelle, pour traiter les maladies cardio – vasculaires, le diabète et les pathologies inflammatoires.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des feuilles d'*Arbutus unedo* L.

Dans ce travail, nous avons suivi le plan suivant :

Le premier chapitre : qui représente la synthèse bibliographique, est consacré à une présentation de la plante médicinale, puis des généralités sur le stress oxydatif et les antioxydants, parmi lesquels nous avons cité les polyphénols et les flavonoïdes. Puis nous avons effectué une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion, suivi d'une étude bibliographique sur les méthodes de modélisation, ainsi que les théories et les concepts de calculs par la méthode DFT, pour l'étude des mécanismes d'adsorption et de fixation des molécules cibles sur la surface de l'acier doux en milieu HCl 1M.

Le deuxième chapitre : englobe les techniques concernant la phytochimie, l'électrochimie, et la chimie quantique. Les méthodes d'analyse et de caractérisation mises en œuvre, ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le troisième chapitre : L'ensemble des résultats et leur interprétation ont fait l'objet du dernier chapitre de la thèse.

Une discussion générale a résumé l'ensemble des résultats obtenus, chose qui nous a permis de proposer à la fin de cette thèse, les perspectives de ce travail.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1. Présentation d'*Arbutus unedo* L

Arbutus unedo L communément appelé « arbres aux fraises », il tire son nom des « arbois » signifiant bois Austère, et de « unum edo » signifiant un seul fruit. Cet arbre est une espèce d'arbre qui appartient à la famille des Ericaceae, grande famille cosmopolite représentée par 124 genres, dont *Arbutus* (Arbousier), *Calluna* (Callune), *Erica* (bruyère) et *Rhododendron*, et environ 4100 espèces. La plus forte densité pour les Ericaceae est localisée sous le climat méditerranéen et s'accompagne d'une variabilité génétique importante (Preston et Hill, 1997).

I.2. Répartition géographique

Le genre d'*Arbutus unedo* comporte plusieurs espèces dispersées dans les régions tempérées de l'hémisphère nord, ainsi qu'en Amérique tropicale.

Arbutus unedo est l'une des espèces caractéristiques du maquis méditerranéen sur sols acides et siliceux, en lisière de bois et sur les versants rocailloux, dans le bassin méditerranéen, et sur sol calcaire (Hamitouche, 2016).

On la retrouve en Europe occidentale, centrale et méridionale, en Afrique du nord – est, aux îles canaries et en Asie occidentale. Sa progression dans la zone tempérée d'Europe, se situe du nord de la péninsule ibérique, le long de la côte ouest, à la limite la plus septentrionale, au nord ouest de l'île d'Irlande (Torres et al, 2002).

Plante très abondante en Algérie dans les garrigues, les tells et les forêts, mais aussi en Tunisie et au Maroc. Elle se rencontre à des altitudes allant de 0 à 600 mètres, mais moins fréquemment au delà de 100 mètres.

I.3. Description botanique

Arbutus unedo est une espèce de feuilles persistantes, habituellement Arbuste ne dépassant pas les quatre mètres, mais certaines d'entre eux peuvent atteindre les douze mètres (Mareti et al, 2002). Les feuilles elliptiques de 5 à 10 centimètres, sont coriaces avec le bord en dents de scie, ou légèrement dentelées, d'un vert foncé luisant au dessus et vert pâle au dessous, à court pétiole de 7 à 8 millimètres, et peut atteindre jusqu'à 15 millimètres.

L'écorce est fissurée, et elle se décolle en petits flocons, la plupart du temps d'un brun terme. Les fleurs d'un blanc - verdâtre en forme de clochettes pendant en grappes et apparaissent en septembre – Octobre en même temps que les fruits (Celikel et al, 2008).

Le fruit, une baie ronde de 20 millimètres de diamètre est recouvert de papilles coniques, dont la couleur passe du vert au jaune, puis au rouge orangé et enfin en rouge foncé à maturité. Sa chair est molle, un peu farineuse, acidulée et sucrée, et elle contient de nombreux petits pépins (Tardio et al, 2002). La distribution selon l'altitude d'*Arbutus unedo* varie entre 20 et 1000 mètres. En ce qui concerne le sol, il préfère les substrats siliceux ou décarbonatés.

L'arbre peut passer sur des sols alcalins ou relativement acides, mais avec une certaine préférence pour les sols acides. *Arbutus unedo* représente rarement des peuplements dominants, on les trouve plus fréquents dans les communautés sauvages, ou dans des peuplements naturels dominés par des chênes (Godinho – Ferreira et al, 2005 ; Celikel et al, 2008).



Figure I.1 : (a) Arbousier (b) Fruits d'*Arbutus unedo* L (c) Fleurs d'arbousier (d) Feuilles d'arbousier face supérieure et inférieure.

Règne : Plantae

Classe : Magnoliopsida

Famille : Ericaceae

Sous règne : Tracheobionta

Sous – classe : Dilleniidae

Genre : Arbutus

Division : Magnoliophyta

Ordre : Ericales

Espèce : *Arbutus unedo* L

I.4. Usage traditionnel

Arbutus unedo, a longtemps été utilisé en médecine populaire, dans tous les pays méditerranéens, avec l'emploi de presque toutes les parties de cette plante, feuilles, fruits écorces et racines (Oliveira et al, 2011). Les feuilles ont été signalées comme possédant plusieurs propriétés biologiques telles que l'Astringent, anti – agrégateur de plaquettes humaines, en raison de leur quantité élevée en tanins, antiseptiques urinaires, anti – inflammatoires, anti – diarrhéiques, anti – hypertension, et antidiabétiques (ElHaouari et al, 2007 ; Pavlovic et al, 2011 ; Ruiz – Rodriguez et al, 2011 ; Ziyat et al, 1997).

Le fruit d'*Arbutus unedo* a été utilisé dans la médecine traditionnelle, car il possède des propriétés astringentes, diurétiques et antiseptiques, il peut être une bonne source d'antioxydants, s'il est consommé comme fruit frais (Pallauf et al, 2008). Les racines sont utilisées pour le traitement de plusieurs maladies qui comprennent des douleurs abdominales, les maladies de la vessie comme antihypercholestrolémiant ou comme dépuratif sanguin (Novais et al, 2001), comme diurétique, astringent, anti – inflammatoire, et antidiarrhéique, contre la blennorragie (Ziyat et al, 1997). En outre, l'écorce d'*Arbutus unedo* est utilisée pour le traitement des troubles gastro – intestinaux, dermatologiques, urologiques et problèmes cardiovasculaires (Özcan et Haciseferogullan, 2007).

I.5. Etude phytochimique – composition

Les principaux constituants de l'*Arbutus unedo* L sont Les composés phénoliques, ou polyphénols, qui constituent une famille de molécules organiques largement présentes dans le règne végétal. On la retrouve dans les plantes, et ils font donc une partie intégrale dans notre alimentation. L'élément structural de base est un noyau benzoïque auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou engagés dans une autre fonction chimique (éther méthylique, ester, sucre,etc) (Bruneton, 1993).

Les fonctions principales attribuées à ces composés chez les végétaux sont la protection contre les pathogènes, ainsi que la limitation des dommages dus aux rayons UV. Dans ce cas ils agissent par effet d'écran et par effet d'antioxydant (Lebham, 2005).

Les composés phénoliques (acides phénoliques, flavonoïdes) forment le groupe des composés phytochimiques le plus important des plantes (Béta et al, 2005).

Selon la structure de base, les composés phénoliques peuvent être regroupés en différentes classes, les plus importantes sont les acides phénoliques, les flavonoïdes et les tanins (Elgharras, 2009), ils sont majoritairement présents dans les feuilles, les fleurs, et l'écorce de bois.

I.5.1. Les Acides phénoliques

Les acides phénoliques sont les formes phénoliques les plus simples, et ils incluent deux majors sous classes : Les acides Hydroxybenzoïques et les acides Hydroxycinnamiques (Andjelkovic et al, 2006). Les acides Hydroxybenzoïques sont à la base de structures complexes comme les tanins hydrolysables présents dans différents fruits (Manach et al, 2004). Les acides Hydroxycinnamiques sont plus abondants que les acides Hydroxybenzoïques. Ils sont principalement composés d'acides p – coumarique, caféïque, férulique et sinapique.

I.5.2. Les Flavonoïdes

Le terme Flavonoïde, désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme des piments quasi universels des végétaux (Ghédira, 2005). Ces composés ont un poids moléculaire faible, partageant tous une même structure de base de 15 atomes de carbone arrangés en 3 cycles, avec un ou plusieurs substituants Hydroxyl (Cook et Samman, 1996 ; Balasundram et al, 2006 ; Chira et al, 2008).

Les flavonoïdes sont répandus dans toutes les parties de la plante, racines, feuilles, fleurs, pollens, fruits, graines, et bois. Les flavonoïdes possèdent plusieurs propriétés thérapeutiques, elles peuvent posséder une activité antioxydante, une protection vasculaire, une activité anticancéreuse, anti – inflammatoire, antidiabétique, et anti – infectieuse. Parmi les nombreuses sous – classes dérivant de cette structure, il convient de citer : les Flavones, les Flavonols, les Flavanones, les Flavanols, les Flavanonols, et les antocyanidines.

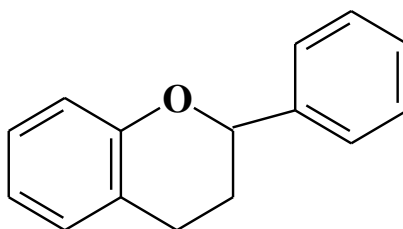


Figure I.2 : Structure de base des Flavonoïdes.

a) Les Flavonols

Les Flavonols sont les flavonoïdes les plus abondants dans l'alimentation. Les composés les plus représentatifs de cette famille sont le kaempferol et la quercétine. Cette dernière est connue comme pour posséder un très fort pouvoir antioxydant, en raison de sa structure chimique favorable au piégeage des radicaux libres.

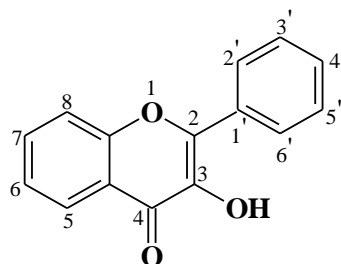


Figure I.3 : Structure de base des Flavonols.

Tableau I.1 : Structures chimiques des principaux Flavonols.

Flavonol	Substitution						
	5	7	8	2'	3'	4'	5'
Azaléatine	OCH ₃	OH	H	H	H	OH	OH
Fisétine	H	OH	H	H	H	OH	OH
Galangine	OH	OH	H	H	H	H	H
Gossypétine	OH	OH	OH	H	OH	OH	H
Herbacétine	OH	OH	OH	H	H	OH	H
Kaempféride	OH	OH	H	H	H	OCH ₃	H
Kaempférol	OH	OH	H	H	H	OH	H
Morine	OH	OH	H	OH	H	OH	H
Myricétine	OH	OH	H	H	OH	OH	OH
Quercétine	OH	OH	H	H	OH	OH	H
Rhamnazine	OH	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OH	H
Rhamnétine	OH	OCH ₃	H	H	OH	OH	H

b) Les Flavones

De tous les flavonoïdes, cette sous – classe est la moins abondante dans les fruits et les légumes, ils sont essentiellement constitués de Lutéoline et Apigénine.

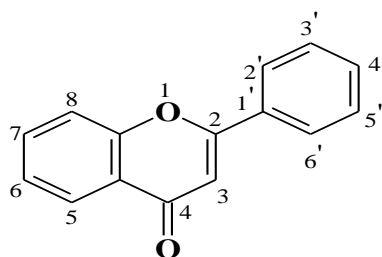


Figure I.4 : Structure de base des Flavones.

Tableau I.2 : Structures chimiques des principaux Flavones.

Flavone	Substitution						
	5	6	7	8	3'	4'	5'
Apigénine	OH	H	OH	H	H	OH	H
Acacétine	OH	H	OH	H	H	OCH ₃	H
Chryisine	OH	H	OH	H	H	H	H
Chrysoériol	OH	H	OH	H	OCH ₃	OH	H
Diosmétine	OH	H	OH	H	OH	OCH ₃	H
Eupatiline	OH	OCH ₃	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H
Eupatorine	OH	OCH ₃	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	H
6 - Hydroxyflavone	H	OH	H	H	H	H	H
Lutéoline	OH	H	OH	H	OH	OH	H
Népétine	OH	OCH ₃	OH	H	OH	OH	H
Nobilétine	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H
Scutellaréine	OH	OH	OH	H	H	OH	H
Tangéritine	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	H
Techtochryisine	OH	H	OCH ₃	H	H	H	H
Tricine	OH	H	OH	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Wogonine	OH	H	OH	OCH ₃	H	H	H

c) Les Flavanones

Dans l'alimentation, les Flavanones se trouvent dans les tomates, certaines plantes comme la menthe, et sont présents de façon importante dans le citron. Parmi lesquels nous citons la Naringénine et l'Hespéritine.

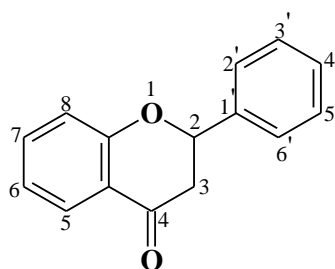


Figure I.5 : Structure de base des Flavanones.

Tableau I.3 : Structures chimiques des principaux Flavanones.

Flavanone	Substitution				
	5	7	3'	4'	5'
Butine	H	OH	H	OH	OH
Eriodictyol	OH	OH	OH	OH	H
Hespéritine	OH	OH	OH	OCH ₃	OH
Homoériodictyol	OH	OH	OCH ₃	OH	H
Isosakuranétine	OH	OH	H	OCH ₃	H
Naringénine	OH	OH	H	OH	H
Pinocembrine	OH	OH	H	H	H
Sakuranétine	OH	OCH ₃	H	OH	H
Stérubine	OH	OCH ₃	OH	OH	H

d) Les Flavanols

L'unité la plus simple dans les flavanols est la catéchine, elle est présente dans de nombreux fruits comme la pomme, reste que le chocolat et le thé sont les principales sources de ce composé.

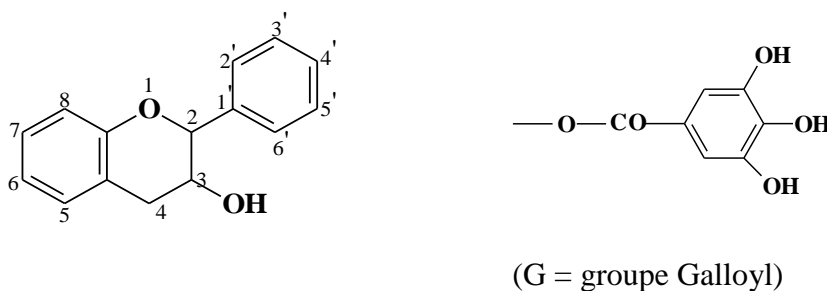

Figure I.6 : Structure de base des Flavanols.

Tableau I.4 : Structures chimiques des principaux Flavanols.

Flavanol	Substitution						
	3	5	7	8	3'	4'	5'
Catéchine/Epicatechine	OH	OH	OH	H	H	OH	OH
Gallocatéchine gallate	G	OH	OH	H	OH	OH	OH
Afzéléchol	OH	OH	OH	H	H	OH	H
Fiséтинидол	OH	H	OH	H	H	OH	OH
Guibourtinidol	OH	H	OH	H	H	OH	H
Mesquitol	OH	OH	OH	OH	OH	OH	H
Robinétinédол	OH	H	OH	H	OH	OH	OH

e) Les Flavanonols

Les Flavanonols sont une classe des flavonoïdes. On peut citer parmi les Flavanonols la Taxifoline, et l’Aromadédrine. La Taxifoline est naturellement présente dans l’Açaï (*Euterpe oleracea*) et la Slymarine extraite des graines de charbon – Marie, elle est aussi présente en faible quantité dans l’oignon rouge. L’Aromadédrine est naturellement présente dans le bois du pin de la Sibérie.

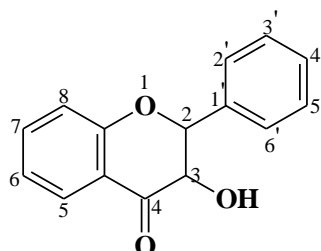


Figure I.7 : Squelette de base des Flavanonols.

Tableau I.5 : Structures chimiques des deux principaux Flavanonols.

Flavanonol	Substitution			
	5	7	4'	5'
Aromadédrine	OH	OH	OH	H
Taxifoline	OH	OH	OH	OH

f) Les Antocyanidines

Les Antocyanidines sont des pigments naturels basés sur la structure de l’ion flavylium.

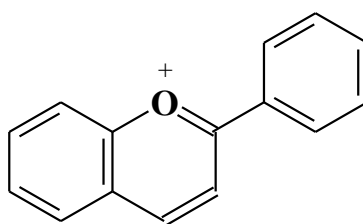


Figure I.8 : Squelette de base des Antocyanidines.

g) Les Antocyanes

Les Antocyanes (du grec authos), terme général qui regroupe les antocyanidoles et leurs dérivés glycosylés. Ces molécules faisant partie de la famille des Flavonoïdes, sont capables d’absorber de la lumière visible. Les antocyanes sont des pigments naturels des feuilles, des pétales et des fruits, situés dans les vacuoles des cellules, solubles dans l’eau.

Se sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange. Leur présence dans les plantes est donc détectable à l'œil nu. Ils sont présents dans un certain nombre de végétaux, myrtille, mûre, cerise, raisin noir, orange sanguine, prune et aubergine. On trouve également des antocyanes dans les racines, tiges, feuilles et graines (Barry et al, 1970).

Leur fort pouvoir colorant, leur solubilité en milieu aqueux, et leur absence de toxicité font des Antocyanes des colorants naturels susceptibles de remplacer les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie agroalimentaire.

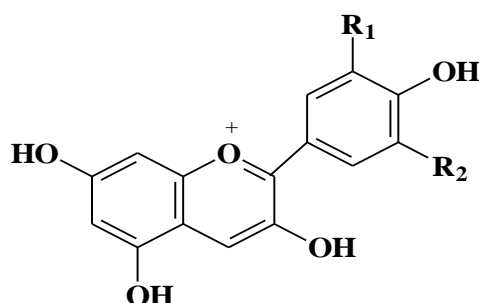


Figure I.9 : Squelette de base des Antocyanes.

I.5.3. Les Terpènes

✚ Les Monoterpènes

Les monoterpènes sont une classe de terpènes constitués de deux molécules d'isoprène C_5H_8 , ils peuvent être acycliques ou contenir des cycles. La présence d'atomes d'oxygène n'est pas exclue. Les monoterpènes acycliques sont des structures simples dans lesquelles on visualise aisément l'assemblage « tête – queue » des unités isoprènes, on peut citer dans cette catégorie, des composés fréquemment rencontrés dans les huiles essentielles : géraniol et linalol.

✚ Les Diterpènes

Les composés diterpéniques sont très abondants dans les résines végétales, mais ils ne sont généralement pas présents dans les huiles essentielles qu'en faible quantité. Leur poids moléculaire plus élevé est en effet un obstacle à leur entraînement à la vapeur, ce qui explique en partie leur présence discrète dans les huiles essentielles. Un des exemples les plus simples de diterpène acyclique, mais également un des plus importants est le phytol, qui est à l'origine de la chaîne latérale de la chlorophylle, il est donc très abondant dans les plantes.

✚ Les Triterpènes, les Tétraterpènes, et les Sesquiterpènes

La cyclisation du squalène ($C_{30}H_{50}$), aboutit à des squelettes précurseurs des triterpènes, et notamment des stérols. Environ 5000 triterpènes sont recensés dans la littérature scientifique. Ces molécules sont le plus souvent actives dans les cellules animales, à l'instar du cholestérol dont le rôle est très important dans le règne animal.

Les tétraterpènes ne comprennent qu'un seul groupe : les caroténoïdes. La plupart des caroténoïdes jouent un rôle dans la photosynthèse. Ils contribuent aux colorations jaune, orange, ou rouge des tissus végétaux. On retrouve ainsi, le lycopène dans la tomate, la β – carotène dans les carottes, ou encore la capsanthine dans le poivron. Cette caractéristique fait de certains d'entre eux des colorants alimentaires. Les caroténoïdes jouent également un important rôle d'agents antioxydants pour les plantes. De part leur poids moléculaire élevé, les tri et tétraterpènes ne sont pratiquement pas présents dans les huiles essentielles.

Les sesquiterpènes forment une classe de molécules de la famille des terpènes, de formule moléculaire brute $C_{15}H_{24}$. On les trouve dans certaines essences végétales aromatiques et dans certaines huiles essentielles.

I.5.4. Les Coumarines

Les coumarines sont parmi les composés phénoliques les plus connus. La famille des coumarines est formée des composés phénoliques dérivés de la coumarine simple la 1 – benzopyrane – 2 – one, molécule elle-même dénuée de groupe hydroxyle phénolique OH. Toutes les coumarines sont substituées C7 par un Hydroxyl. Les coumarines de différents types se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses. Elles sont capables de prévenir la peroxydation des lipides membranaires et de capter les radicaux hydroxyles, superoxydes et peroxydes (Igor, 2002).

Les coumarines sont connues par leurs activités cytotoxiques, antivirales, tranquilisantes, vasodilatatrices, anticoagulantes, hypertensives. Elles sont également bénéfiques en cas d'affections cutanées (Gonzalez and Estevez – Braun, 1997).

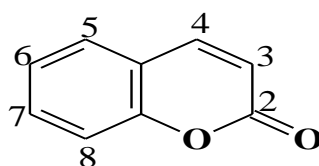


Figure I.10 : Squelette de base des Coumarines.

Tableau I.6 : Structures chimiques des deux principales coumarines.

Coumarine	Substitution	
	6	7
Ombelliférone	H	OH
Esculétol	OH	OH

I.5.5. Les Quinones

Les quinones constituent une série de diènes plutôt que des composés aromatiques comportant un noyau de benzène sur lequel deux atomes d'Hydrogène sont remplacés par deux atomes d'Oxygène formant deux liaisons carbonyles (dicétones éthyléniques conjuguées cycliques).

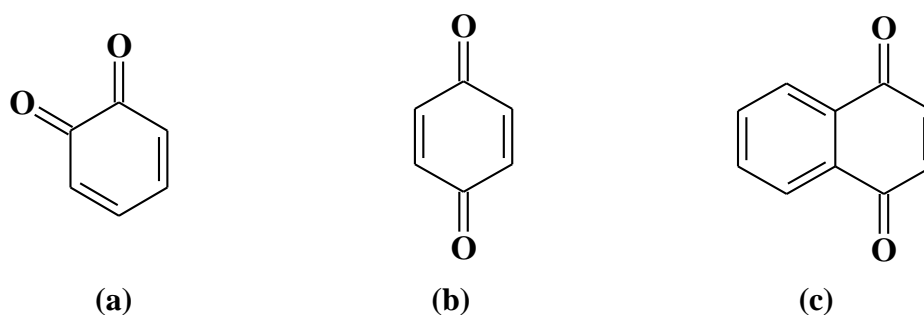


Figure I.11 : Structure chimique de : (a) l'Orthobenzoquinone, (b) la Parabenzoquinone, et (c) la Naphtoquinone.

I.5.6. Les Tanins

Les tanins sont un groupe de polyphénols à haut poids moléculaire et qui existent dans presque chaque partie de la plante (Cowan, 1999). Le plus souvent, les tanins sont hydrosolubles et possèdent la capacité de précipiter les protéines, alcaloïdes, et polysaccharides à partir de leur solution aqueuse. Ces métabolites secondaires sont utilisés par les plantes (arbres, plantes à fleur,....etc), comme moyen de défense chimique contre les microbes pathogènes et les herbivores. On les retrouve dans quasiment dans tout type de partie végétale exposée à des risques de prolifération microbienne (écorce, racines, feuilles, fruits,.....etc), et dont dans certaines boissons comme le thé, le café et le cidre.

Les propriétés particulières de ces composés polyphénoliques leur permettent d'être utilisés à des usages divers notamment dans le tannage des peaux, la fabrication des encres ou en pharmacologie.

Sur le plan chimique, ils sont constitués soit de polyol (glucose le plus souvent), ou de catéchine ou de triterpénoïde auxquels sont attachées des unités de galloyles, ou leurs dérivés, soit d'oligomères ou de polymères de Flavanols.

Khanbabae et Van Ree proposent de répartir les tanins en quatre classes suivant leurs structures chimiques (Khanbabae and Van Ree, 2001) :

- ❖ Les gallotanins
- ❖ Les ellagitanins
- ❖ Les tanins complexes
- ❖ Les tanins condensés.

I.6. Stress Oxydatif

I.6.1. Différents types de radicaux libres

L'oxygène est un élément essentiel pour les organismes multicellulaires, parce qu'il permet de produire l'énergie en oxydant de la matière Organique. Mais nos cellules convertissent une partie de cet oxygène en métabolites toxiques : les radicaux libres organiques (Lesgards, 2000). Un radical libre est une espèce caractérisée par un pouvoir oxydant fort. Il se différencie par la présence d'un électron non apparié sur la couche électronique externe (André, 1998).

Ces espèces radicalaires très instables et très réactives sont produites d'une manière continue au sein de notre organisme, dans le cadre de nombreux phénomènes biologiques. Par exemple, lors de la respiration cellulaire, l'oxygène moléculaire se transforme en diverses substances oxygénées, communément appelées radicaux libres de l'oxygène ou espèces réactives oxygénées (**ERO**) (Reactive oxygen species : ROS) (Gutteridge, 1993).

Parmi toutes les espèces réactives oxygénées (**ERO**), nous avons l'anion Superoxyde (O_2^-), le radical Hydroxyl (OH^\cdot), le Monoxyde d'Azote (NO^\cdot), le radical peroxyde (ROO^\cdot), et le radical alkoxyde (RO^\cdot), qui sont considérés comme des radicaux primaires, les autres radicaux libres dits radicaux secondaires, tels que l'oxygène singulet (1O_2), le peroxyde d'Hydrogène (H_2O_2), et le nitroperoxyde ($^{\cdot}ONOOH$), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule (Favier, 2003). En raison de leur capacité à endommager les cellules, les tissus, et les organes. Les espèces réactives de l'Oxygène sont impliquées dans un grand nombre de pathologies, tant aigües que chroniques (Gutteridge, 1993).

I.6.2. Dommages oxydatifs des radicaux libres

L'altération des composants cellulaires et des structures tissulaires intervient lorsque l'intensité des phénomènes radicalaires augmente anormalement et dépasse la quantité d'antioxydants disponibles. La conséquence de ce déséquilibre va entraîner une agression appelée « **Stress Oxydatif** » (Rahman, 2003). Tous les tissus et tous leurs composants peuvent être touchés, lipides, protéines, glucides et ADN (Arausseau, 2002 ; Valko et al, 2006).

Toutes ces altérations augmentent le risque de différentes maladies (Aruoma, 1998), parmi lesquelles, la maladie d'Alzheimer, de Parkinson, les maladies cardiovasculaires et déficience cardiaque (Jha et al, 1995), les œdèmes et vieillissement prématuré de la peau (Georgetti et al, 2003).

I.6.3. Moyens de défense contre les radicaux libres

Un antioxydant peut être défini comme étant toute substance capable, à concentration relativement faible d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats (Berger et al, 2006). En d'autres termes, est une substance qui, en faible concentration, comparativement à la quantité des substances oxydables telles que les espèces oxygénées réactives (ERO), retarde significativement ou prévient l'oxydation des substrats comme les lipides, les protéines, et les ADN (Halliwell, 1994).

Les antioxydants sont des composés puissants qui peuvent neutraliser les radicaux libres impliqués dans la dégradation cellulaire, et nous aident ainsi à garder une vie active et saine.

Quelques antioxydants sont fabriqués par le corps humain, d'autres tels les vitamines et les polyphénols, doivent être apportés par notre alimentation (Pincemail et Defraigne, 2004).

Indépendamment de leur localisation, les antioxydants peuvent agir à deux niveaux : en prévenant la formation de radicaux libres oxygénés ou en épurant les radicaux libres oxygénés (Gardès – Albert, 2003).

I.6.4. Les types d'antioxydants

I.6.4.1. Les antioxydants naturels

L'organisme possède des systèmes de défense très efficaces de deux types, les antioxydants enzymatiques et les antioxydants non enzymatiques. Ces antioxydants sont d'autant plus

importants que certains peuvent être utilisés en thérapeutique pour tenter de prévenir le stress oxydatif (Diplock, 1991).

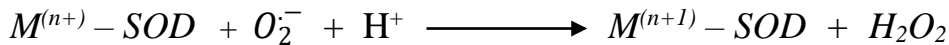
➤ **Les antioxydants enzymatiques**

Les antioxydants enzymatiques (la Superoxydase Dismutase, la Catalase, la Glutathion Peroxydase) sont considérés comme la première ligne de défense de l'organisme contre les espèces réactives oxygénées (**ERO**).

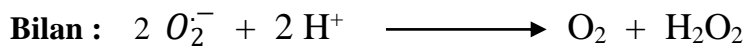
a) Superoxydes dismutases (SOD)

La famille des superoxydes dismutases comporte trois isoformes (SOD1, SOD2, SOD3), à cofacteurs métalliques (Cu – SOD, Zn – SOD, Mn – SOD) et sont localisés dans le cytoplasme et la mitochondrie (Landis et Tower, 2005).

Leur rôle est la dismutation de deux anions Superoxyde en espèces oxygénées moins réactives qui sont le peroxyde d'Hydrogène (H₂O₂) et O₂ (Antwerpen, 2006).

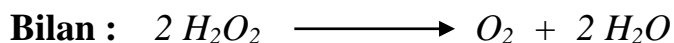
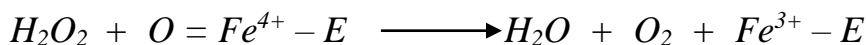
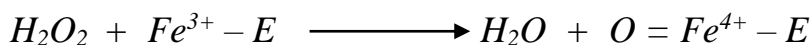


(**M** : métal **Cu** (n = 1) ; **Mn** (n = 2) ; **Fe** (n = 2) ; **Ni** (n = 2).



b) Catalase

Cette enzyme est localisée essentiellement dans les peroxysomes (Valko et al, 2006). Elle réduit le peroxyde d'Hydrogène en libérant de l'Hydrogène et de l'eau (Lindau – Sehpard et Shaffer, 1993). Ce processus est illustré plus spécifiquement par les equations suivantes :

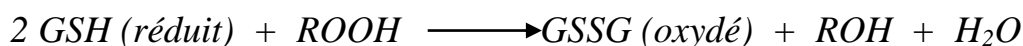
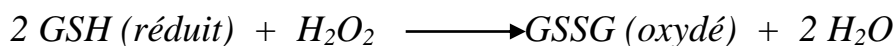


c) Les Glutathions Peroxydases (GPx) et Réductases (GR)

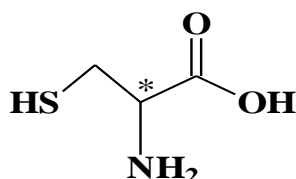
Ces deux enzymes sont localisées dans le cytosol et dans les mitochondries. Le rôle de la Glutathion Peroxydase (GPx) est de réduire d'une part le peroxyde d'hydrogène H₂O₂

en molécule d'eau H₂O. Et d'autre part, les hydroperoxydes organiques (ROOH) en alcools.

Lors de cette réaction, qui demande l'intervention de deux molécules de Glutathion (GSH), celles – ci se transforment en Glutathion disulfure (GSSG) (Marfak, 2003).



Ce qui forme finalement un pont entre deux Cystéines appelé pont Cystine ou pont disulfure.



C* correspond au carbone asymétrique

Figure I.12 : Structure chimique de la Cystéine.

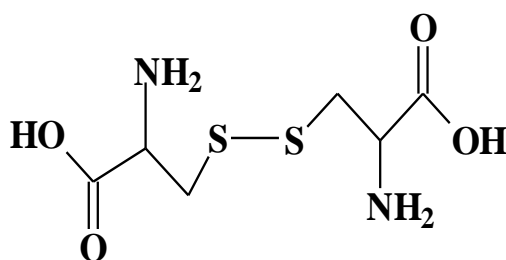
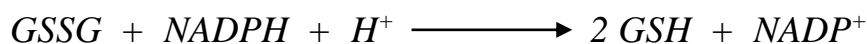


Figure I.13 : Structure chimique de la Cystine (pont disulfure).

Le Glutathion réductase (GR) permet ensuite la réduction rapide du Glutathion oxydé et la régénération du GSH.



➤ Les antioxydants non – enzymatiques

Contrairement aux enzymes antioxydantes, la plupart de ces composants ne sont pas synthétisés par l'organisme et doivent être apportés par l'alimentation. Dans cette catégorie d'antioxydants, nous retrouvons les oligo – éléments, le Glutathion réduit (GSH), les vitamines E et C et les polyphénols.

a) La vitamine E

La vitamine E désigne un groupement de nombreux groupes présents dans la nature :

Les α , β , γ , et δ – Tocophérols et Tocotriénols (Ohrvall et al, 1996). Elle intervient directement au niveau des membranes biologiques où elle piège les radicaux libres avant qu'ils n'atteignent leurs cibles (Goussard, 1999).

b) La vitamine C

La vitamine C ou Acide Ascorbique, est l'antioxydant hydrosoluble majeur (Curtay et Robin, 2000). Elle se trouve dans le cytosol et dans le fluide extracellulaire, elle peut capter directement l' O_2^- et $\cdot OH$, elle peut aussi réduire le radical α - Tocophérol et ainsi permettre une meilleure efficacité de la vitamine E (Evans, 1992 ; Packer et al, 1997).

c) La β - Carotène

La β - Carotène est apporté par l'alimentation. Elle est douée de plusieurs capacités : elle est précurseur de la vitamine A, elle capte l'Oxygène singulet.

d) Le Glutathion

Le Glutathion joue un rôle majeur dans la protection des lipides, des protéines et des acides nucléiques contre l'oxydation (Stamler et Slivka, 1996). En situation de stress oxydant, son rôle protecteur et détoxifiant résulte principalement de la fonction coenzyme des GSHPx, il fait aussi l'objet d'interactions synergiques avec d'autres composants du système de protection antioxydante tels que la vitamine C ou la vitamine E (Gérard – Monnier et chaudière, 1996).

e) Les Oligoéléments

Le Cuivre, le Zinc, le Manganèse, le Sélénium et le fer sont des métaux essentiels dans la défense contre le stress oxydant. Toutes les enzymes antioxydantes requièrent un cofacteur pour maintenir leur activité catalytique. Ainsi, le SOD mitochondriale a besoin de Manganèse, le SOD cytosolique de Cuivre et de Zinc, la catalase de Fer et de GPx de Sélénium (Garait, 2006).

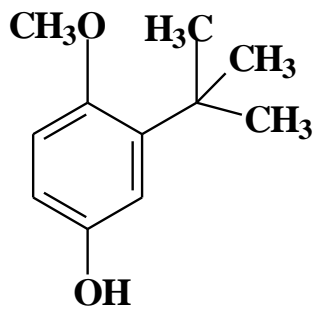
f) Les composés phénoliques

Une des raisons principales de l'intérêt croissant des polyphénols est la reconnaissance de leurs propriétés antioxydantes et ainsi leur implication probable dans la prévention des diverses

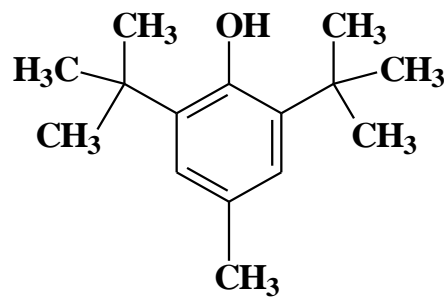
pathologies associées au stress oxydant, telles que les cancers, les maladies cardio – vasculaires, et les maladies anti – inflammatoires (Boizot et Charpentier, 2006).

I.6.4.2. Les antioxydants synthétiques

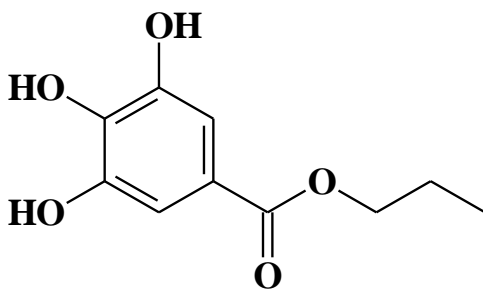
Dans l'industrie alimentaire, les antioxydants synthétiques tel que le Butylhydroxyanisole (BHA), Butylhydroxytoluène (BHT), Gallate de propyle (GP) et le Tert – butylhydroquinone (TBHQ), sont largement utilisés parce qu'ils sont efficaces, et moins chers que les antioxydants naturels. Cependant, il a été montré que ces antioxydants de synthèse pouvaient être toxiques (Yu et al, 2000). En effet, le BHA convertirait certains produits ingérés en substances toxiques ou carcinogènes en augmentant la sécrétion des enzymes microsomales du foie et des organes extra – hépatiques (Barlow, 1990).



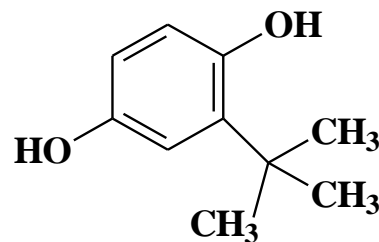
2 – tert – Butyl – 4 – hydroxyanisole



2,6 – ditert – Butyl – 1 – hydroxytoluène



Gallate de propyle



tert – butylhydroquinone

Figure I.14 : Structures chimiques de quelques antioxydants synthétiques.

I.6.5. Méthodes de piégeage des radicaux libres et mesure de l'activité antioxydante

I.6.5.1. Mesure de l'activité antioxydante par le test DPPH

Le composé chimique DPPH (2,2 – diphenylpicrylhydrazyl) fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure – activité antioxydant des composés phénoliques (Braud – Williams et Cuvelier, 1995).

Le test DPPH repose sur la théorie qu'un donneur d'Hydrogène est un antioxydant. Le radical DPPH \cdot de coloration violette et qui présente une bande caractéristique à 517 nm, accepte l'hydrogène qui est cédé par l'antioxydant pour former le DPPH. L'effet de l'antioxydant est proportionnel à la disparition du radical DPPH \cdot et à la coloration de la solution du violet au jaune. Cette décoloration est représentative de la capacité des composés antioxydants à piéger les radicaux libres indépendamment de toutes activités enzymatiques (Molyneuxs, 2004).

L'activité antioxydante est exprimée par le PI de l'absorbance à 517 nm (Moon et Shibamoto, 2009).

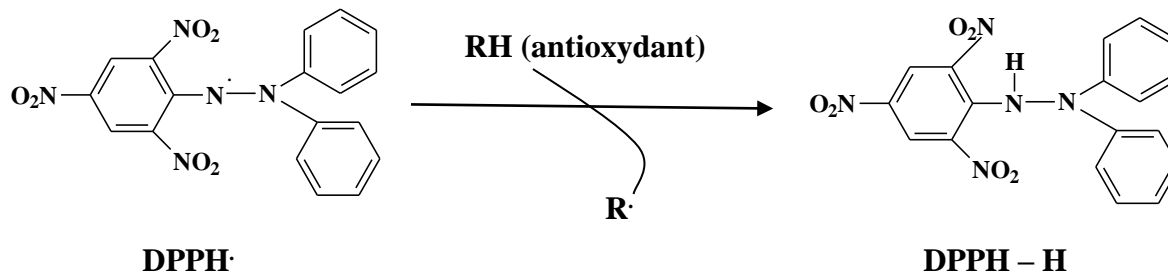


Figure I.15 : Réaction entre le radical DPPH \cdot et le composé antioxydant pour former le DPPH – H

Dans ce test, le pourcentage d'inhibition PI de l'absorbance correspond à :

$$PI = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. I.1})$$

A_0 : Absorbance de la solution DPPH \cdot Pure.

A_1 : Absorbance de l'échantillon à une concentration donnée.

I.6.5.2. Mesure de l'activité antioxydante par le test ABTS

Lors de la mise en œuvre de ce test, l'ABTS incolore (2, 2' - azinobis - [3 - éthylbenzothiazoline - 6 - Sulfonique]) est préalablement oxydé avec du persulfate de potassium (Re et al, 1999). L'addition d'un composé antioxydant engendre la réduction du radical ABTS⁺ en ABTS. C'est à dire le radical ABTS⁺, en contact avec un donneur de H⁺ Conduit à l'ABTS - H et à la décoloration à 734 nm de la solution (Lien et al, 1999).

L'activité antioxydante est déterminée par la décoloration de la solution et s'exprime par le pourcentage d'inhibition (PI) (Moon et Shibamoto, 2009 ; Osman et al, 2006).

Dans ce test, le pourcentage d'inhibition PI de l'absorbance correspond à :

$$PI = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. I.2})$$

A₀ : Absorbance de la solution ABTS⁺ Pure.

A₁ : Absorbance de l'échantillon à une concentration donnée.

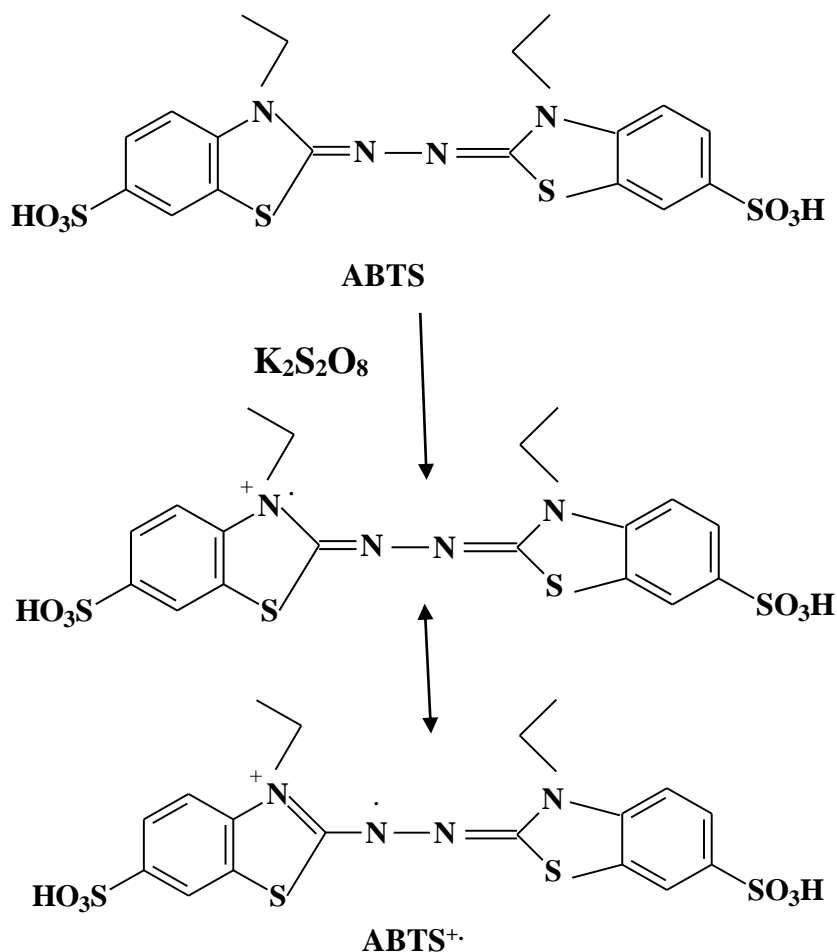
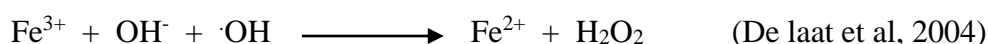


Figure I.16 : Formation du radical ABTS⁺ à partir de l'ABTS

I.6.5.3. Mesure de l'activité antioxydante par le test de réduction de Fer (FRAP)

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+}) présent dans le complexe $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})$ en ferreux Fe^{2+} . En effet, le Fe^{3+} participe à la formation du radical hydroxyl par la réaction de Fenton.



L'absorbance du milieu réactionnel est déterminé à 700 nm (Karagozler et coll, 2008). Une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des extraits testés (Hubert, 2006).

I.7. Corrosion et protection des matériaux

I.7.1. Définition

La corrosion peut être simplement définie comme dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer, elle 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 en contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Benmessaoud et al, 2013).

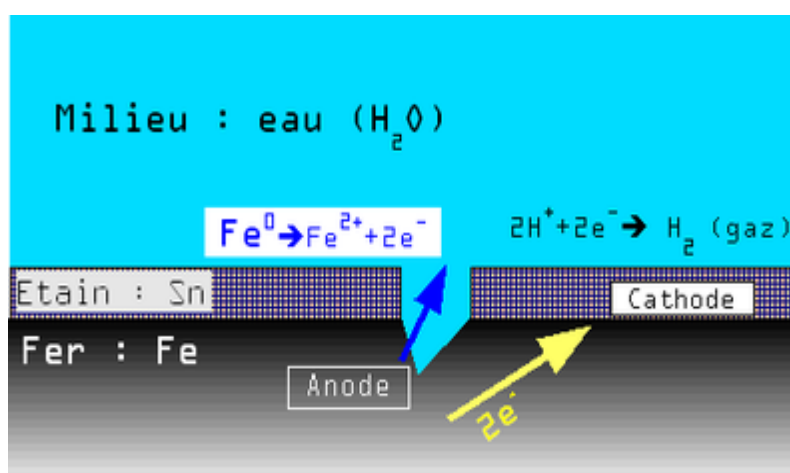


Figure I.17 : Phénomène de corrosion en milieu aqueux.

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux.

I.7.2. Principales formes de corrosion

I.7.2.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tout point du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou tout simplement un changement de couleur.



Figure I.18 : Corrosion uniforme.

I.7.2.2. Corrosion localisée

a) Corrosion par piqûre

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûres, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent.



Figure I.19 : Corrosion par piqûre.

b) Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales ; appauvrissement de l'un des constituants ou en contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple, il y'a alors formation de piles locales avec dissolution de zones anodiques.

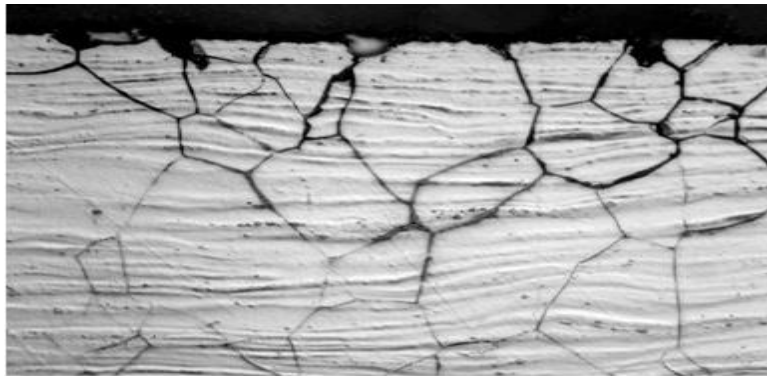


Figure I.20 : Corrosion intergranulaire.

c) Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y'a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. Elle se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif.



Figure I.21 : Corrosion caverneuse.

d) Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases, c'est l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Il y'a formation d'une pile. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode.



Figure I.22 : Corrosion galvanique.

I.7.3. Les inhibiteurs de corrosion

I.7.3.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion par l'association **NACE** (National Association of Corrosion Engineers) est la suivante : 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 (Nace, 1965). La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c.à.d. agissant sur le processus anodique, cathodique, ou les deux), soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte (en faisant modifier l'interface matériau/milieu) (Millet, 2008). Un inhibiteur de corrosion doit

abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas affecter la stabilité des composés contenus dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel, s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il doit être non toxique, pas cher et disponible (Raja et al, 2008).

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (Landolt, 1993).

- 1) Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- 2) Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- 3) Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et leurs principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- 4) Soit à partir du domaine d'application.

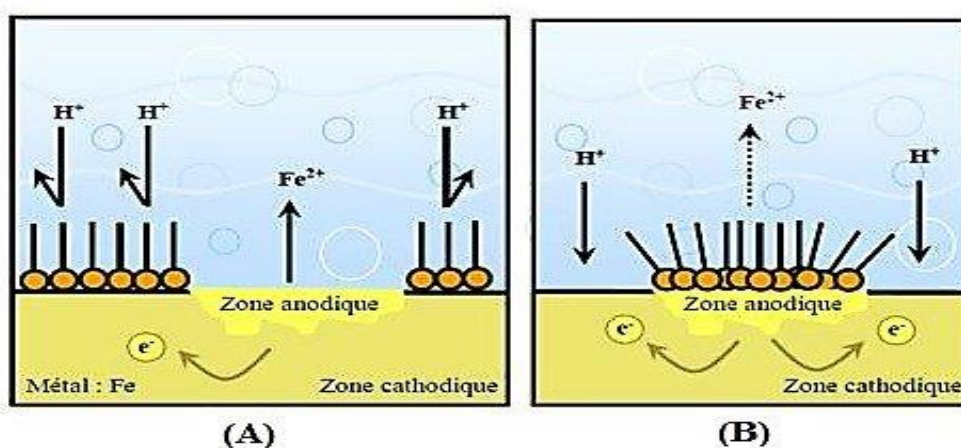


Figure I.23 : Formation des couches barrières (A) cathodiques (B) anodiques.

I.7.3.2. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a) Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissolvent en solution, et ce sont souvent leurs produits de dissolution qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et

cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} , et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tel que l'Hydroxyl (OH^-).

Les principaux inhibiteurs sont les oxo-anions du type XO_4^{n-} tels que les Chromates, les Molybdates, les Phosphates, les Silicates. Le nombre de molécules minérales en usage comme inhibiteur de corrosion à l'heure actuelle est en restriction, car la plupart des produits efficaces sont néfastes pour l'environnement. Cependant de nouveaux complexes organiques de Chrome III, et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ,) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

b) Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués des sous-produits de l'industrie pétrolière (Fiaud et Lemaitre, 2002). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'Azote, l'Oxygène, le Phosphore ou le Soufre.

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur fine, qui empêche l'accès de la solution au métal.

• Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques. En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux. Les composés Azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

- **Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif** : la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive en milieu légèrement acide, en milieu neutre à température élevée où l'activité des ions H^+ devient suffisante pour que le rôle de l'Oxygène comme espèce cathodique puisse être négligée et en milieu neutre à

température ordinaire. Le déplacement du pH amenant le métal dans une zone où la corrosion est ralentie.

- **Action filmante à la surface du métal :** cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C_{16} ou C_{18}). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire des atomes d'Azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal, peut adsorber à son tour des molécules hydrocarbures, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en général une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule. Plusieurs explications sont proposées pour rendre des relations entre la structure de la molécule et les propriétés inhibitrices (Donahue et al, 1965) : allongement de la chaîne entraînant une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tendant à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique, optimum de longueur de chaîne en relation avec les propriétés hydrophobes de l'extrémité non adsorbée et l'effet de l'allongement sur la solubilité de l'amine : on tend vers des composés de moins en moins solubles.
- **Hydrophobisation de la surface du métal :** l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité hydrophile de la molécule. L'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Des travaux ont montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice.
- **Composés organiques soufrés**

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de Sulfure d'Hydrogène favorisant la pénétration d'Hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du Soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement, on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N - CS - NH_2$). Sont également utilisés : les Mercaptans (RSR'), les composés Sulfonium ($RR'R''S$), les Sulfoxydes ($RR'SO$), les Thiocyanates ($RSCN$) et les Thiazoles (C_3H_3NS).

- **Composés organiques dont l'Oxygène est le centre actif**

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent être cités étant donné leur importance : alcools acétyléniques ($R - C \equiv C - CH_2OH$) et les acides carboxyliques et carboxylates.

c) Inhibiteurs verts

Le terme "inhibiteur vert" ou "inhibiteur écologique" fait référence aux substances qui ont une biocompatibilité dans la nature. Les inhibiteurs comme les extraits de plantes sans doute possèdent une biocompatibilité en raison de leur origine biologique.

Semblable à la classification générale des "inhibiteurs", "Inhibiteurs verts" peuvent également être regroupés en deux catégories, à savoir les inhibiteurs verts organiques et inhibiteurs verts inorganiques.

I.7.3.3. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera.

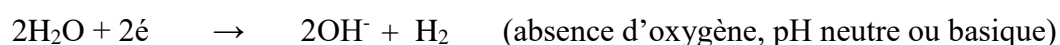
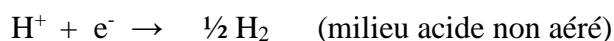
a) Mécanisme d'action électrochimique

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

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



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



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.

b) Mécanisme d'action interfaciale

Dans les milieux acides, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption et les inhibiteurs dits d'interphase. Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissant en formant un film par adsorption à la surface du métal, alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment un film entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur (Karman et al, 1998).

I.7.3.4. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures à base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion (M'hiri, 2015).

I.7.4. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles

Les composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques (Moretti et al, 2004). Par conséquent, les substances

naturelles sont considérées de plus en plus comme une alternative à ces inhibiteurs synthétiques, elles sont écologiques et sans dangers. Les inhibiteurs d'origine naturelle sont utilisés pour la protection des métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement. Ces inhibiteurs se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices très élevées pour les alliages métalliques en milieu acide HCl pouvant atteindre 99%, et d'autre part par leur effet écologique, respect des normes de santé et d'environnement (Benmessoud et al, 2013).

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui, sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'Azote, le Soufre, le Phosphore ou l'Oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée (Faustin, 2013). Cependant la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme (Raja et Sethuraman, 2008).

Très récemment, de nombreux articles ont porté sur l'utilisation potentielle des huiles et des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion. Diverses substances naturelles ont été testées comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, l'henna (Rehan, 2003 ; Ostovari et al, 2009 ; Hamdy et El - Gendy, 2013). Le Thym (Chetouani et Hammouti, 2003), le Blé (Rehan, 2003) la Camomille (Abdel – Gaber et al, 2006), des extraits de feuilles, la feuille du palmier dattier (Rehan, 2003), les feuilles d'olivier (EL – Etre, 2007). Les extraits de plantes sont riches en composés tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les tanins qui assurent la capacité d'agir comme inhibiteurs de corrosion.

Tableau I.7 : Extraits de feuilles autant qu'inhibiteurs de corrosion dans une solution d'acide Chlorhydrique, ainsi que la technique, la nature du métal et des électrolytes, et la nature de l'adsorption des constituants actifs.

Nom de la plante	Technique(s)	Métal/ électrolyte	Nature d'adsorption	Remarque
<i>Tabernaemontana divaricata</i>	EIS, SEM-EDX	Fe/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 95% obtenue à une concentration de 500 ppm [89].
<i>Ficus hispida</i>	EIS, XRD, FT-IR, EDXS	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type cathodique	EI% maximale 90% obtenue à une concentration de 250 ppm [90].
<i>Solanum Xanthocarpum</i>	EIS, MM	Acier au carbone/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 83,2% obtenue à une concentration de 800 ppm [91].
<i>Emblica Officinalis</i>	UV-visible, FT-IR, SEM	Acier doux/1M HCl	Isotherme Langmuir	EI% maximale 88% obtenue à une concentration de 1000 ppm [92].
<i>Sesbania sesban</i>	EIS	Acier au carbone/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 91,08% obtenue à une concentration de 2,00 g/l [93].
<i>Bryophyllum pinnatum</i>	SEM	Acier doux/0,5M HCl	Isotherme Langmuir	EI% maximale 94,27% obtenue à une concentration de 8,00 g/l [94].
<i>Azadirachta excelsa</i>	SEM	Acier doux/1M HCl	Isotherme Langmuir	EI% maximale 78,55% obtenue à une concentration de 800 ppm [95].
<i>Phoenix dactylifera</i>	EIS, SEM	Acier au carbone/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 97,70% obtenue à une concentration de 2,00 g/l [96].
<i>Michelia alba</i>	EIS, SEM, FT-IR, DFT	Acier au carbone/ Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 98,40% obtenue à une concentration de 1,686 g/l [97].
<i>Anthocleista djalonensis</i>	SEM	Acier doux/1M HCl	Isotherme Langmuir	EI% maximale 97,23% obtenue à une concentration de 0,60 g/l [98].

<i>Vitex negundo</i>	EIS	Acier au carbone/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 79,20% obtenue à une concentration de 800 ppm [99].
<i>Argemone mexicana</i>	UV-vis, EIS	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% max 92,50% à une concentration de 500 mg/l [100].
<i>Acalypha torta</i>	UV-vis, EIS, SEM.	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 90% obtenue à une concentration de 1000 ppm [101].
<i>Passiflora foetida</i>	SEM, AFM EIS	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 94,61% obtenue à une concentration de 130 ppm [102].
<i>Shorea Robusta</i>	SEM	Acier doux/1M HCl	Isotherme Langmuir	EI% maximale 94,50% obtenue à une concentration de 5,00 g/l [103].
<i>Funtumia elastica</i>	FT-IR EIS, DFT, MD simulations	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% max 90,10% à une concentration de 1500 mg/l [104].
<i>Tithonia diversifolia</i>	FT-IR	304 SS/1 M HCl	type mixte	EI% maximale 77,27% obtenue à une concentration de 2,00 g/l [105].
<i>Gnetum africananum</i>	EIS	Acier doux/1M HCl	Langmuir, type mixte	EI% maximale 98,37% obtenue à une concentration de 0,50 g/l [106].

I.8. Modélisation moléculaire

I.8.1. Introduction

Avec les nouvelles méthodes théoriques de calcul, la chimie informatique est maintenant devenue un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique (Leach, 1996).

La modélisation moléculaire est un ensemble de techniques pour modéliser ou simuler le comportement des molécules, elle est utilisée pour reconstruire la structure tridimensionnelle des molécules. Elle permet la détermination de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires, elle a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules.

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique (Liotta, 1988).

I.8.2. Méthode quantique *ab initio*

I.8.2.1. Equation de Schrödinger

En 1925, grâce aux efforts de Heisenberg, Schrödinger, Bohr, Von Neumann et d'autres, une nouvelle mécanique a été créée : la mécanique quantique (Heisenberg, 1949 ; Landau et Lifchitz, 1967), qui a permis d'expliquer de nombreuses propriétés physiques telles que les propriétés chimiques des éléments et la formation des liaisons chimiques (Marle, 2003).

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire.

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{Eq. I. 3})$$

Où :

H : est l'opérateur hamiltonien du système.

E : est l'énergie totale du système.

Ψ : est la fonction d'onde du système (fonction d'état, contient toutes les informations possibles sur le système).

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes monoélectroniques. La description des systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations (Epstein, 1974).

L'hamiltolien exact d'un système comportant N noyaux et n_e électrons, où les noyaux désignés par A et B et les électrons par k et l, l'équation s'écrit comme suit :

$$H = - \sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^n \sum_{l>k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Opérateur cinétique des électrons	Opérateur d'attraction des électrons par les noyaux	Opérateur de répulsion entre les électrons	Opérateur cinétique des noyaux	Opérateur de répulsion entre les noyaux
-----------------------------------	---	--	--------------------------------	---

(Eq. 1. 4)

\hbar est la constante de Planck divisée par 2π , m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A, R_{AB} est la distance entre les noyaux A et B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du k^{ième} électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \tag{Eq. I. 5}$$

I.8.2.2. Approximation de Born – Oppenheimer

Etant donné que les électrons sont plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois à celle de l'électron). Ils se déplacent plus rapidement, et par conséquent réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux, on fait alors appel à l'approximation de Born – Oppenheimer, qui consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans l'opérateur Hamiltonien (Rouahna, 2016).

L'Hamiltonien dans ce cas s'écrit comme suit :

$$H = H_N + H_e (r, R) \tag{Eq. I. 6}$$

Où : H_N est l'opérateur nucléaire et H_e l'opérateur électronique.

Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par r, et R.

I.8.2.3. Méthode de Hartree – Fock

L’approximation orbitalaire, introduite par Hartree consiste à écrire la fonction d’onde pour un système polyélectronique sous forme de produit de spin – orbitales monoélectroniques (Rouahna, 2016).

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \Phi_1(1).\Phi_2(2).\Phi_3(3) \dots \Phi_{n_e}(n_e) \tag{Eq. I. 7}$$

Sachant que chaque spin – orbitale est le produit d’une fonction de position de l’électron Φ et d’une fonction de spin $\eta(s_i)$.

$$\Phi_i(n_i) = \varphi_i(r_i) \cdot \eta(s_i) \tag{Eq. I. 8}$$

On associe à la formation de spin $\eta(s_i)$ deux formes : α pour le spin (+1/2) et β pour le spin (-1/2). Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock en écrivant la fonction d’onde sous forme d’un déterminant de Slater d’ordre n_e électrons construit sur la base des fonctions d’ondes de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli (Madjdoub, 2012).

$$\Psi_e(1, 2, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_2(1)\beta(1) & \Phi_3(1)\alpha(1) & \dots & \Phi_{n_e}(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_2(2)\beta(2) & \Phi_3(2)\alpha(2) & \dots & \Phi_{n_e}(2)\beta(2) \\ \Phi_1(3)\alpha(3) & \Phi_2(3)\beta(3) & \Phi_3(3)\alpha(3) & \dots & \Phi_{n_e}(3)\beta(3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(n_e)\alpha(n_e) & \Phi_2(n_e)\beta(n_e) & \Phi_3(n_e)\alpha(n_e) & \dots & \Phi_{n_e}(n_e)\beta(n_e) \end{vmatrix} \tag{Eq. I. 9}$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$: est le facteur de normalisation (n_e : nombre d’électron du système)

I.8.2.4. Méthode post Hartree – Fock

L’approximation Hartree – Fock consiste à remplacer le terme d’interaction ou inter – électronique de l’équation Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cas un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les électrons. L’utilisation de la méthode Hartree – Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer 99% de l’énergie. Néanmoins, les 1% restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation des liaisons. La différence d’énergie exacte non relativiste et l’énergie Hartree – Fock est l’énergie de corrélation électrique (Chabbal, 2011).

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{Eq. I. 10})$$

Généralement la corrélation peut être séparée en deux types : la corrélation courte portée et la corrélation longue portée, même si la frontière entre les deux reste vague.

Les méthodes post Hartree – Fock peuvent être classées en trois catégories :

- 1) Celles utilisant une approche perturbatrice.
- 2) La méthode variationnelle d'interaction de configurations (CI).
- 3) Les approches multidéterminantes MCSCF (multiconfiguration self – consistent field) et CASSCF (complete active – space self consistent field).

Les deux premières estiment essentiellement la corrélation dynamique en élargissant l'espace des configurations à partir d'une fonction monodéterminante (Pilmé, 2003).

I.8.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a eu naissance par les travaux réalisés par Thomas et Fermi. Dans leurs premiers travaux, ils ont isolé les interactions entre les électrons, en considérant le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange – corrélation qui surgit entre les électrons, mais ce défaut fut corrigé par Dirac, qui a introduit l'approximation d'échange locale (EIHorri, 2018). Mais cette approche est inappropriée pour la description des électrons constituant la matière. Pour cela, Hohenberg, Khon, et Sham ont fait la correction de cette approche (Aaeid, 2010).

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été formulée par Hohenberg, Khon, et Sham qui a fourni des fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de coulomb due à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie

I.8.3.1. La densité électronique

Les électrons ont été définis comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique), et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où

les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement de trois coordonnées (x, y, z) de l'espace.

I.8.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Khon

La théorie de la DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Khon :

- Premier théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel est uniquement déterminé lorsque la densité $\rho(r)$ de la particule est dans son état fondamental. L'énergie totale E peut s'écrire comme suit :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{Eq. I. 11})$$

$$\text{Où : } F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (\text{Eq. I. 12})$$

$F(\rho)$: est une fonction universelle de la densité électronique (ρ).

$T(\rho)$: est l'énergie cinétique.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron – électron.

- Deuxième théorème :

Ce théorème montre que la fonctionnelle de l'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique $\rho(r)$ quelconque correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho). \quad (\text{Eq. I. 13})$$

I.8.3.3. Equations de Khon – Sham

En 1965, Khon et Sham proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la DFT. Ces deux auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif.

La fonctionnelle d'énergie peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r. \quad (\text{Eq. I. 14})$$

Où :

$T_0[\rho(r)]$ désigne l'énergie cinétique sans interaction.

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree des électrons.

$E_{xc}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange – corrélation.

La résolution des équations de Kohn – Sham n'est pas possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont :

- 1) L'approximation de la densité locale (LDA).
- 2) L'approximation du gradient généralisée (GGA).

I.8.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) (ElHorri, 2018) consiste à traiter un système inhomogène, comme homogène. L'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique ρ en un point. Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{Eq. I. 15})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho). \quad (\text{Eq. I. 16})$$

Où : ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

I.8.3.3.2. L'approximation du gradient généralisée (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange – corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient (Medjdoub, 2012).

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)d^3r \quad (\text{Eq. I. 17})$$

Où : E_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange – corrélation.

I.8.3.3. Fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3 – parameter Lee – Yang – Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke, et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigé du gradient de Lee, Yang, et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (\text{Eq. I. 18})$$

Où les paramètres a_0 , a_x , et a_c ont été ajustés respectivement à 0,20 ; 0,72 ; et 0,81 (Becke, 1993).

Références bibliographiques

A

Aaeid A (2010). Etude ab – initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et thermodynamiques de la calcite et la withrite sous haute pression. thèse de doctorat en génie civil. Université Lille 1.

Abdel – Gaber A, Abdel – Nabey B, Sidahmed I, El – Zayadi A, Saadawy M (2006). Inhibitive action of some plants extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion. Sci. 48: 2765 – 2779.

Andjelkovic M, Van Camp J, Meulenaer B, Depaemelaere G, Socaciu C, Verloo M, Verke R (2006). Iron chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. Food Chem. 98(1): 23 – 31.

André R (1998). La maladie de Parkinson. Edition Masson: 16 – 19.

Antwerpen PV (2006). Contribution à l'étude du pouvoir antioxydant de divers agents d'intérêt thérapeutique. Ciblage du système myclopéroxydase/péroxyole d'hydrogène/chlorure. Thèse présentée en but d'obtention du grade de docteur en sciences pharmaceutiques Bruxelles.

Aruma OI (1998). Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease. J. Am. Oil Chem Soc. 75: 199 – 212.

Al – Sahlanee HH, Sultan AWA, Al – Faize MM (2013). Corrosion inhibition of Carbon steel in 1M HCl solution using Sesbania Sesban extract. Aquatic. Sci. Tech. 1: 135 – 151.

Aurousseau B (2002). Les radicaux libres dans l'organisme des animaux d'élevage. Conséquences sur la reproduction. La physiologie et la qualité de leurs produits. INRA. Product of Animal. 15 : 67 – 82.

B

Balasundram N, Sundram K, Samman S (2006). Phenolic compounds in plants and agri – industrial by products: Antioxidant activity, occurrence and potential uses. Food. Chem. 99 (1): 191 – 203.

Barlow SM (1990). Toxicological aspect of antioxidants used as food additives. Ed. Hudson BJJ. Food antioxidants. pp. 253 – 307.

Barry AL, Garcia F, Thrupp PLD (1970). An improved single disk method for testing the antibiotic susceptibility of rapidly growing pathogens. *Am. J. Clin. Pathol.* 53(2): 149 – 158.

Becke AD (1993). Density – functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. chem. Phys.* 98: 5648.

Benmessaoud left D, Zertoubi M, Irhzo A, Azzi M (2013). Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. *J. Mater. Env. Sci.* 4(6) : 855 – 866.

Berger Z, Davies JE, Luo S, Pasco MY, Majoui I, O’kane CJ, Rubinsztein DC (2006). Deletions and protective properties of an aggregate – prone protein with a polyalanine expansion. *Hum. Mol. Genet.* 15(3): 453 – 465.

Beta T, Nam S, Dexter JE, Sapirstein HD (2005). Phenolic content and antioxidant activity of pearled ulreat and roller – milled fractions. *Cereal Chem*: 390 – 393.

Boizot N, Charpentier JP (2006). Méthode rapide d’évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d’un arbre forestier. *Cah. Tech. INRA N° spécial.* pp. 79 – 82.

Braud W, Cuvelier ME, Berset C (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Sci. Technol.* 28: 25 – 30.

Bruneton J (1999). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Tec et Doc. Lavoisier 3^{ème} édition.

C

Celikel G, Demirsoy L, Demirsoy H (2008). The strawberry tree (*Arbutus unedo* L) selection in Turkey. *Scientia of horticulturae.* 118 (2): 115 – 119.

Chabbal S (2011). Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes Sr – DFT/Ir – WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT. Thèse de doctorat en physico – chimie théorique. Université Paul Sabatier, Toulouse.

Chen Y, Zhou Y, Yao Q, Bu Y, Wang H, Wu W, Sun W (2015). Evaluation of a low – phosphorus terpolymer as calcium scales inhibitor in cooling water. *Des. Water Treat.* 55: 945 – 955.

Chetouani A, Hammouti B (2003). Corrosion inhibition of Iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna. *Bulletin of Electrochemistry*. 19: 23 – 25.

Chih T (2018). Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables. Thèse de doctorat en physique. Université Ferhat Abbas, Sétif.

Chira K, Suh JH, Saucier C, Teissèdre PL (2008). Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie*. 6(2) : 75 – 82.

Cook N, Samman S (1996). Flavonoïds – chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *J. Nutr. Biochem*. 7(2): 66 – 76.

Cowan MM (1999). Plant products as antimicrobial agents. *Clin. Microbial. Rev.* 12(4): 564 – 582.

Curtay JP, Robin JM (2000). Intérêt des complexes antioxydants. Centre d'étude et de développement de la nutrithérapie. Octobre 2000, *Nutrithérapie Info* : 1 – 4.

D

De Laat J, Le GT, Legube B (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of the composition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/ H₂O₂. *Chemosphere*. 55: 715 – 723.

Diplock AT (1991). Antioxidant nutriments and disease prevention: an overview. *Am. J. Clin. Nutr.* 53 (Suppl): 189S -193S.

Donahue FM, Nobe K (1965). Theory of organic corrosion inhibitors: Adsorption and linear free energy relationships. *J. electrochem. Soc.* 112: 886.

E

El – Etre A (2007). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *J. colloid interface Sci.* 314: 578 – 583.

El Gharras H (2009). Polyphenols: Food sources, properties and applications. *Int. J. Food Sci and Tech.* 44(12): 2512 – 2518.

El – Haouari M, Lopez JJ, Mekhfi H, Rosado JA, Salido GM (2007). Antiagregant effects of *Arbutus unedo* extracts in human platelets. *J. Ethnopharm.* 113: 325 – 331.

Evans RJ, Reynhout GS (1992). Alternates to synthetic antioxidants. Food. Sci. Hum. Nutr. P29: 27 – 42.

F

Faustin M (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C₃₈ en milieu acide chlorhydrique 1M. Thèse de doctorat en chimie. Université des Antilles et de la Guyane.

Favier A (2003). Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. L'actualité chimique. 108 – 115.

Fiaud C, Lemaitre C, Pebere N (2002). Inhibiteur de corrosion. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), mécanique et ingénierie des matériaux. Lavoisier Paris, Hermès Science publication.

Firdansi S, Kurniawan F (2016). Corrosion inhibition by *Tithonia diversifolia* (Hemsl) A. Gray leaves extract for 304SS in hydrochloric acid solution. J. phys: conference series. IOP publishing. p: 012042.

G

Garait B (2006). Le stress oxydant induit par voie métabolique (régimes alimentaires) ou par voie gazeuse (Hyperoxie) et effet de la Glisodin. Thèse de doctorat en biologie cellulaire. Université Joseph Fourier, Grenoble.

Gardès – Albert C (2003). Phytochemical methods. A guide to modern techniques of plant analysis. Ed 3. Chapman and Hall. p: 202 – 209.

Georgetti SR, Casagrande R, Di Mambro VM, Azzolini AECS, Fonseca MJV (2003). Evaluation of the antioxidant activity of different flavonoïds by the chemiluminescence method. AAPS pharm sci. 5(2): 5p.

Gerard – Monnier D, Chaudière J (1996). Métabolisme et fonction antioxydante du glutathion. Path. Biol. 44 : 77 – 85.

Ghedira K (2005). Les flavonoïdes, structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. Phytothérapie. 3(4): 162 – 169.

Godinho – Ferreira P, Azevedo A, Rego F (2005). Carta da tipologia florestal de Portugal continental. Silva lusitana. 13 (1): 1 – 34.

Gonzalez A, Estevez – Braun A (1997). Coumarins. Nat. Prod. Reprod. 14: 465 – 475.

Goussard JP (1999). Les radicaux libres et antioxydants. P: 7 – 11.

Gutteridge JMC (1993). Free radicals in disease processes: A compilation of cause and consequence. Free. Rad. Resea. Comm. 19: 141 – 158.

H

Halliwel B (1994). Free radicals and antioxidants: A personal view. Nutr. Rev. 58: 253 – 265.

Hamdy A, El – Gendy NS (2013). Thermodynamic adsorption and Electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by Henna extract in acid medium. Egp. J. petr. 22: 17 – 25.

Hamitouche O, Zabachi R (2016). Évaluation de l'effet de la température de séchage sur l'activité antioxydante et antibactérienne des feuilles de *l'Arbutus unedo* L. Chapitre I: généralités sur l'Arbousier p. 3.

Harbone H (1998). Ultrastructural cytology of pathogenic fungi. In : Hayward DH (Ed). Fungal protoplasts. Application in biochemistry and genetics: 3 – 30. Marcel Dekker (New York).

Heisenberg W (1949). The Physical Principles of the Quantum Theory, Dover, New York.

Hema K, Sirajunnisa A, Venkatraman B, Subramania A (2015). The effect of Solanum Xanthocarpum leaves extract on corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium. Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. 2: 10 – 20.

Hubert AJ (2006). Caractérisation biochimique et propriétés biologiques des micronutriments du germe de Soja. Etude des voies de sa valorisation en nutrition et santé. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : qualité et sécurité des aliments. p : 174.

I

Igor Passi LB (2002). Etude des activités biologiques de Fagara Zanthoxylo des lam. (Rutaceae). Thèse pharmacie. Bamako : p. 133.

Ikpi M, Udoh I, Okafor P, Ekpe U, Ebenso E (2012). Corrosion inhibition and adsorption behavior of extracts from piper guineensis on mild steel corrosion in acidic media. Int. J. Electrochem. Sci. 7: 12193 – 12206.

J

Jha P, Flather M, Lonn E, Farkouh M, Yusuf S (1995). The antioxidant vitamins and cardio – vascular disease. A critical review of epidemiologic and clinical trial data. *Ann. Int. Med.* 11: 860 – 872.

Ji G, Shukla SK, Dwivedi P, Sundaram S, Prakash R (2011). Inhibitive effect of Argemone Mexicana plant extract on acid corrosion of mild steel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 11954 – 11959.

K

Karagözler A, Erdag B, Calmaz Emek Y (2008). Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas Hastata*. *Food Chem.* 111(2): 400 – 407.

Kàrmàn FH, Felhösi L, Kàlman E, Cserny L, Kövér L (1998). The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochemical Acta.* 43: 69 – 75.

Khanbabaee K, Van Ree T (2001). Tanins: classification and definition. *Nat. Prod. Rep.* 18: 641 – 649.

Krishnegowda PM, Venkatesha VT, Krishnegowda PKM, Shivayogiraju SB (2013). *Acalypha torta* leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52: 722 – 728.

Kuppusany S, Palanisami T, Meghari M, Venkateswarlu K, Naidu R (2016). In – Situ remediation approaches for the management of contaminated sites. A comprehensive Overview. *Rev. Env. Cont. Toxicol.* 236: 1 – 115.

L

Landau L, Lifchitz E (1967). *Mécanique quantique*, Editions Mir, Moscou.

Landis GN, Tower J (2005). Superoxide dismutase evolution and life span regulation. *Mechanisms of ageing and development.* 126: 365 – 379.

Landolt D (1993). *Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Traité des matériaux* (volume 12). Ed. presses polytechniques et universitaires Romandes.

Leach AR, Molecular Modelling (1996). Principles and Applications, Longman, New york.

Lebham (2005). Thèse au laboratoire d'écophysiologie et de la biotechnologie des Halophytes et des algues au sein de l'institut européen de la mer (IVEM). Université de Bretagne occidentale (UBO).

Lesgards JF (2000). Thèse de doctorat: Contribution à l'étude du statut antioxydant de l'homme : aspects chimiques et biochimiques. 19 – 20.

Li L, Xu W, Lei J, Wang J, He J, Li N, Pau F (2015). Experimental and theoretical investigations of *Michelia alba* leaves extract as a green highly – effective corrosion inhibitor for different steel materials in acidic solution. RSC Ad. 5: 93724 – 93732.

Lien EJ, Ren S, Bui HH, Wang R (1999). Quantitative structure – activity relationship analysis of phenolic antioxidants. Free. Rad. Biol. Med. 26: 285 – 294.

Lindau – Sehpard BA, Shaffer JB (1993). Expression of human catalase in acatalasemic murine SV-B2 cells confers protection from oxidative damage. Free. Rad. Biol. Med. 15: 581 – 588.

Liotta D (1988). Advances in Molecular Modeling, JAI Press Greenwich. 1 : 101 – 134.

M

Mahat M, Kamarudin M, Isa J, Bonnia N, Jani N (2012). Azadirachta excelsa as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, business. Engineering and industrial applications (ISBEIA). IEEE Symposium. pp: 538 – 541.

Manach C, Scalbert A, Morand C, Remsey C, Jimenez L (2004). Polyphenols: Food sources and bioavailability. Am. J. clin. Nutr. 79(5): 727 – 747.

Marfak A (2003). Radiolyse gamma des flavonoïdes : étude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools : formation de depsides. Thèse présentée en but d'obtention du grade de docteur en pharmacie : Sciences – Biologie – Santé : Biophysique.

Mariti M, Grigoriadou K, Nanos GD (2002). Micropogation of the strawberry tree, *Arbutus unedo* L. Scientia horticulturae. 93 (2): 143 – 148.

Marle CM (2003). De la mécanique classique à la mécanique quantique : pourquoi et comment quantifier?, Université Pierre et Marie Curie Paris, France.

Medjdoub A (2012). Contribution à l'étude de la réactivité chimique à l'aide de la DFT conceptuelle. Applications à la chimie hétérocycliques. Thèse de doctorat en chimie physique. Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

M'Hiri N (2015). Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « maltaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone. Thèse de doctorat en procédés biotechnologiques et alimentaires. Université de Lorraine Nancy (France).

Millet JP. Duabilité et corrosion (cours master sciences et technologie des matériaux). Pitesti 2008.

Molyneux P (2004). The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakar. J. Sci. technol. 26(2): 211 – 219.

Moon JK, Shibamoto T (2009). Antioxidant assays for plant and food components. J. Agric. Food. Chem. 57(5): 1655 – 1666.

Moretti G, Guidi F, Grion G (2004). Tryptamine as a green Iron corrosion inhibitor in 0,5M deaerated sulphuric acid. Corrosion Sci. 46: 387 – 403.

Muthukrishnan P, Prakash P, Jeyaprabha B, Shankar K (2015). Stigmasterol extracted from Ficus Hispanica leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCl solution. Arab. J. Chem. 12: 3345 – 3356.

Muthumanickam S, Jeyaprabha B, Karthik R, Elangovan A, Prakash P (2015). Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Passiflora foetida leaf extract on mild steel corrosion. Int. J. corr. Sca. Inh. 4(4): 365 – 381.

N

Nnanna LA, Owate IO (2015). Electrochemical study of corrosion inhibition of mild steel in acidic solution using Genetum Africana leaves extracts. Br. J. Appl. Sci. Tech. 5(6): 556 – 567.

Nnanna LA, John WO, Emenike EC, Ihekoronye U, Dike II (2015). Corrosion Inhibition Effect of Anthocleista Djalensis on Mild Steel in 1.0 M HCl. Int. J. Eng. Reas. Rev. 3(4) : 31 – 36.

Novais MH, Santos I, Mendes S, Pinto – Gomes C (2004). Studies on pharmaceutical ethnobotany in Arrabida Natural Park (Portugal). J. Ethnopharm. 93: 183 – 195.

Q

Ohrvall M, Sundlöf G, Vessby B (1996). Gamma, but not alpha, Tocopherol levels in serum are reduced in Coronary heart disease patients. *J. Int. Med.* 239(2): 111 – 117.

Oliveira I, Baptista P, Matheiro R, Casal S, Bento A, Pereira J (2011). Influence of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) fruit ripening stage on chemical composition and antioxidant activity. *Food. Res.Int.* 44 (5): 1401 – 1407.

Osman AM, Wong KKY, Fernyhough A (2006). ABTS radical – driven oxidation of polyphenols: isolation and structural elucidation of covalent adducts. *Biochem. Biophys. Res.* 364: 321 – 329.

Ostovari A, Hoseinieh SM, Peikari M, Shadizadeh SR, Hashemi SJ (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by Henna extract: A comparative study of the inhibition by Henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α – D – Glucose and Tannic acid). *Corrosion Sci.* 51: 1935 – 1949.

Özcan MM, Haciseferogullan H (2007). The strawberry (*Arbutus unedo* L) fruits: chemical composition, physical properties and mineral contents. *J. Food. Eng.* 78: 1022 – 1028.

P

Packer RJ, Ater J, Allen J, Phillips P, Geyer R, Nicholson HS, Jakacki R, Kurczynski E, Needle M, Finlay J, Reaman G, Boyett JM (1997). Carboplatin and vincristine chemotherapy for children with newly diagnosed progressive low – grade gliomas. *Neurosurg.* 86(5): 747 – 754.

Pallauf K, Rivas – Gonzalo JC, Del Castillo MD, Cano MP, De Pascual – Teresa S (2008). Characterization of the antioxidant composition of strawberry tree (*Arbutus unedo* L). *J. food compos. Anal.* 21(4): 273 – 281.

Pilmé J (2003). Analyse topologique de quelques interactions métal – ligand: MX (M = Sc, Ti, ..., Cu; X = CO, N₂, CN⁻, H₂O, NH₃ et F⁻). Thèse de doctorat en chimie informatique et théorique. Université Pierre et Marie Curie, Paris centre.

Pincemail J, Defraigne JO (2004). Les antioxydants: un vaste réseau de défense pour lutter contre les effets toxiques de l'Oxygène. Symposium « antioxydants et alimentation ». Institut Danone 23/10/2004.

Preston C.D, Hill MO (1997). The geographical relationships of British and Irish vascular plants. Botanical journal of the linear society. 124 (1): 1-120.

R

Rahman AU, Nasim S, Baig I, Jalil S, Orhan I, Sener B, Choudhary MI (2003). Anti-inflammatory isoflavonoïds from Rhizomes of Iris Germanica. Journal of Ethnopharmacology. 86(2 – 3): 177 – 180.

Raja PB, Sethuraman MG (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. Mat. Lett. 62: 2977 – 2979.

Raja PB, Sethuraman MG (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. Mater. Lett. 62: 113 – 116.

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice – Evans C (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free. Rad. Biol. Med. 26: 1231 – 1237.

Rehan HH (2003). Corrosion control by water soluble extracts from leaves of economic plants. Werkstofftech. 34: 232 – 237.

Rose K, Kim BS, Rajagopal K, Arumugam S, Deverayan K (2016). Surface protection of steel in acid medium by Tabernaemontana Divaricata extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. J. Mol. Liq. 214: 111 – 116.

Rouahna Y (2016). Etude multivariée de plusieurs séries de composés hétérocycliques à intérêt thérapeutique. Thèse de doctorat en chimie informatique et pharmaceutique. Université Mohamed Khider Biskra.

Ruiz – Rodriguez BM, Morales P, Fernandez – Ruiz V, Sanchez – Mata MC, Camara M, Diez – Marques C, Pardo – de – Santayana M, Tardio J (2011). Valorisation of strawberry tree fruits (*Arbutus unedo* L). Through nutritional assessment and natural production data. Food. Res. Int. 44:1244 – 1253.

S

Sirajunnisa A, Mohamed MF, Subramania A, Venkatraman B (2014). The inhibitive effect of Ziziphus jujuba leaves extract on the alkaline corrosion of the Aluminium. Eur. J. Appl. Sci. Tech. 1: 23 – 30.

Stamler JS, Slivka A (1996). Biological chemistry of Thiols in the vasculature and in vascular – related disease. Nutr. Rev. 54: 1 – 30.

T

Tardio J, Pascual H, Morales R (2002). Alimentos silvestres de Madrid : Guia de plantas y setas de uso alimentario tradicional en la comunidad de Madrid. Ediciones la liberia. Madrid.

Torres JA, Valle F, Pinto C, Garcia – Fuentes A, Salazar C, Cano E (2002). *Arbutus unedo* L, communities in southern Iberian Peninsula montains. Plant Ecol. 160(2): 207 – 223.

U

Umoren S, Gasem Z, Obot I (2015). Date Palum (Phoenix Dactylifera) leaf extract as an ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution. Anticor. Met. Mat. 62: 19 – 28.

V

Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MTD, Mazur M (2007). Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. Int. J. Biochem. And Cell Biol. 39(1): 44 – 84.

Valko M, Rhodes CJ, Moncol J, Isakovic M, Mazur M (2006). Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress induced cancer. Chem. Biol. Interact. 160: 1 – 40.

Verma DK, Khan F (2015). Corrosion inhibition of mild steel by extract of Bryophyllum Pinnatum leaves in acidic solution. Chem. Mater. Res. 7: 69 – 76.

Y

Yu Z, Dahlgren RA (2000). Evaluation of methods for measuring polyphenols in conifer foliage. J. chem. Ecol. 26(9): 2119 – 2140.

Z

Ziyyat A, Legssyer A, Mekhfi H, Dessouli A, Serhrouchni M (1997). Phytotherapy of hypertension and diabetes in oriental Marocco. *J. Ethnopharmacol.* 58: 45 – 54.

Chapitre II :
Matériels & Méthodes

II.1. Matériel végétal

II.1.1. Récolte de la plante

L'Arbutus unedo a été récoltée de la région de Larbaa (commune d'Oudjana, wilaya de Jijel), durant le mois de Mars 2019. Les feuilles sont prélevées au milieu du rameau et transportés dans des filets. Une fois triées, les feuilles ont été séchées dans un endroit sec, et à l'abri de la lumière.

II.1.2. Extraction de la matière végétale

Le matériel végétal est mis à macérer dans un mélange hydroalcoolique (Éthanol/eau : 70/30 : v/v) pendant 24 heures à température ambiante. Le premier extrait récupéré est concentré sous pression réduite à une température ne dépassant pas 35°C. La macération est répétée trois fois, et chaque macération dure 24 heures (3×24h). Les trois extraits hydroalcooliques sont réunis et concentrés sous vide. L'extrait obtenu est dilué avec de l'eau distillée à raison de 400 ml pour 1 kg de matière sèche. La solution ainsi obtenue est laissée au repos et au frais pendant une nuit pour décantation. Après filtration, la solution aqueuse obtenue subit une extraction liquide – liquide en utilisant des solvants à polarité croissante, en commençant par le chloroforme, l'acétate d'éthyle, et enfin le n – butanol.

Les trois phases organiques récupérées sont concentrées à sec sous pression réduite, puis pesées. Les rendements sont calculés en fin d'opération.

Le protocole d'extraction liquide – liquide est résumé dans l'organigramme présenté dans la **Figure II.1**.

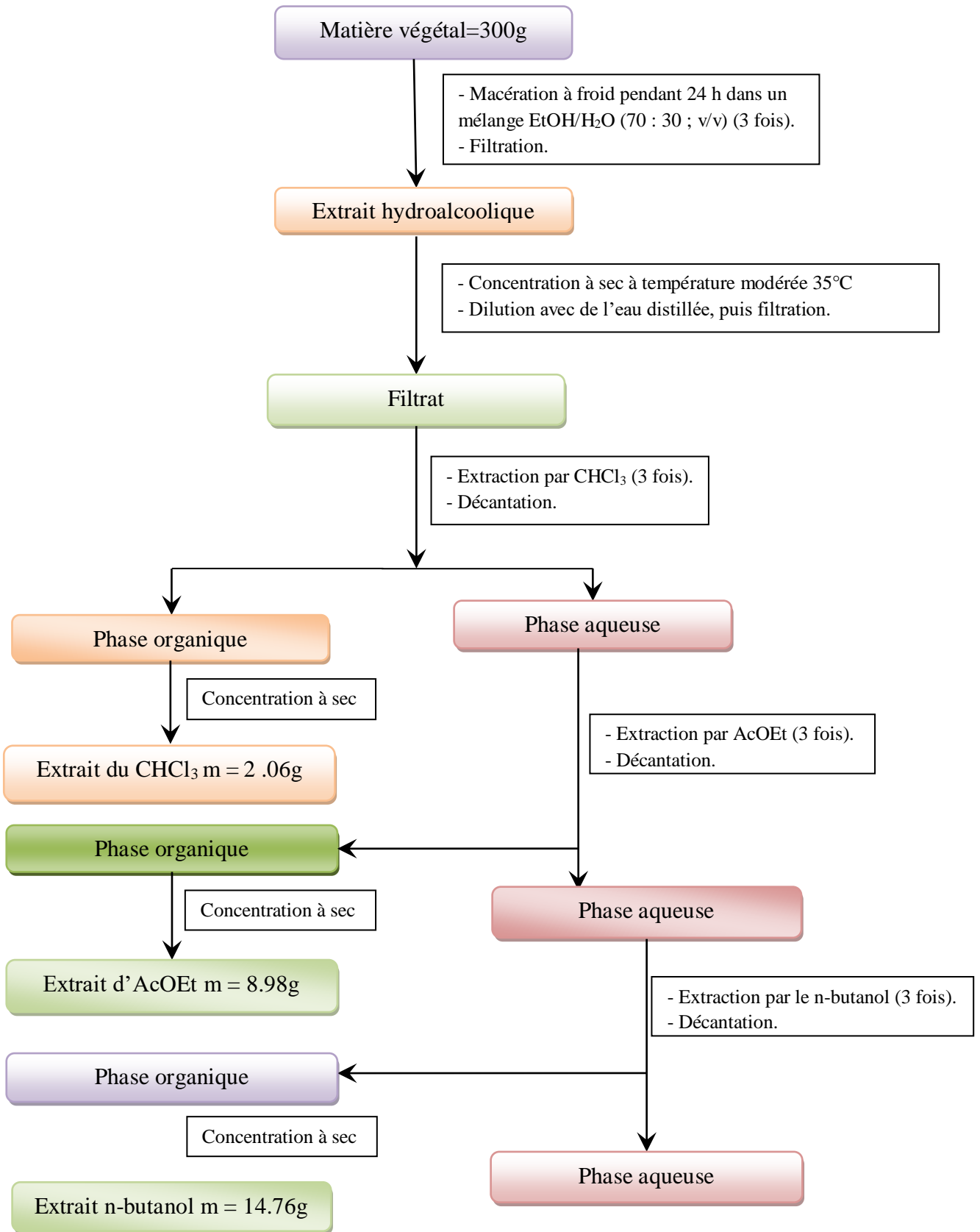


Figure II.1 : Protocole d'extraction liquide – liquide

II.2. Étude biologique

II.2.1. Détermination de la teneur en Polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux est effectué selon la méthode décrite par (Singleton et al, 1999) en utilisant le réactif de Folin – ciocalteu. Ce réactif est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) (Mezouar et al, 2014), qui sont réduits lors de l'oxydation des phénols, en mélange d'oxyde bleu de tungstène et de molybdène (Boizot et Charpentier, 2006). L'intensité de la couleur bleu est proportionnelle aux taux des composés phénoliques contenus dans l'échantillon à analyser.

Un volume de 500 μ l de chaque extrait (1 mg/ml) est introduit dans des tubes à essais auxquels 2,5 ml du réactif de Folin – ciocalteu (10%) et 2,5 ml de carbonates de sodium Na_2CO_3 (7,5%) sont ajoutés. Puis les tubes sont incubés pendant 30 minutes à 4°C. L'absorbance a été mesurée à 760 nm (spectrophotomètre UV-visible, Shimadzu 1800). L'opération est répétée 3 fois. Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait (mg EAG/g) en se référant à la courbe d'étalonnage de l'acide gallique réalisée aux concentrations allant de 80 à 200 mg/ml.

II.2.2. Détermination de la teneur en Flavonoïdes totaux

La teneur en flavonoïdes a été déterminée en utilisant la méthode colorimétrique décrite par (Swamy et al, 2012), au trichlorure d'aluminium qui forme un complexe jaune avec les flavonoïdes (Akrouit et al, 2011).

Un volume de 500 μ l de chaque extrait, dilué avec 2 ml d'eau distillée, est mélangé avec 150 μ l de nitrite de sodium ($NaNO_2$) (5%). Le mélange est laissé au repos pendant 6 minutes à température ambiante. On rajoute 150 μ l de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) à 10%. Après incubation pendant 6 minutes et à température ambiante, 2 ml de NaOH (4%) et 200 μ l d'eau distillée sont ajoutés au mélange. Après 15 minutes d'incubation, les mesures ont été effectuées. La densité optique de toutes les solutions, y compris les solutions étalons sont mesurées à 510 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-visible, Shimadzu 1800).

Une courbe d'étalonnage a été réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires que celles des échantillons, et qui servira à la quantification des flavonoïdes, en utilisant la quercétine comme étalon à différentes concentrations (80 mg/ml – 300 mg/ml). Les tests sont répétés 3 fois.

II.2.3. Activité antioxydante

II.2.3.1. Test de piégeage du radical 2,2 – diphényl – 1 – picrylhydrazyl

Pour étudier l'activité antioxydante, nous avons opté pour la méthode de (Sanchez – Moreno et al, 1998), qui utilise le radical 2,2 – diphényl – 1 – picrylhydrazyl (DPPH) comme un radical libre relativement stable.

Dans ce test les antioxydants réduisent le DPPH, ayant une couleur violette en un composé jaune (Prior et al, 2005), dont l'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons (Sanchez – Moreno, 2002). Brièvement, 50 µl des solutions pour les concentrations 0.5 µg/ml, 1 µg/ml, 2 µg/ml, 3 µg/ml, 4 µg/ml, 6 µg/ml, et 8 µg/ml, ont été ajoutés à 1950 µl de la solution alcoolique de DPPH. La lecture de l'absorbance est faite contre un blanc préparé pour chaque concentration à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-visible, Shimadzu 1800) après 30 minutes d'incubation à l'obscurité et à température ambiante. Le contrôle positif est représenté par une solution d'antioxydant standard l'acide ascorbique dont, l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons. Le test est répété 3 fois.

Le pourcentage de piégeage du radical DPPH est calculé selon l'équation :

$$\text{Piégeage du DPPH (\%)} = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100 \quad (\text{Eq.II.1})$$

A_0 : Absorbance de la solution DPPH.

A_1 : Absorbance de l'échantillon.

Les valeurs de EC_{50} ont été déterminées graphiquement par la régression linéaire.

II.2.3.2. Réduction du Fer (FRAP)

Le pouvoir réducteur du Fer (Fe^{3+}) dans les extraits, est déterminé selon la méthode décrite par (Oyaizu, 1986).

1 ml de l'extrait à différentes concentrations (10, 20, 30, 40, 50 µg/ml) est mélangé avec 2,5 ml d'une solution tampon phosphate (0,2 M, PH = 6,6) et 2,5 ml d'une solution de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à 1%. L'ensemble est incubé au bain – marie à 50°C pendant 20 minutes ensuite 2,5 ml d'acide trichloroacétique (10%) sont ajoutés pour stopper la réaction, et les tubes sont centrifugés à 3000tr/s pendant 10 minutes. Un aliquote (2,5 ml) du

surnageant est combiné avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml d'une solution de FeCl_3 à 0,1%. La lecture de l'absorbance du milieu réactionnel se fait à 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-visible, Shimadzu 1800) contre un blanc semblablement préparé, en remplaçant l'extrait par de l'eau distillée. Le contrôle positif est représenté par une solution d'antioxydant standard (l'acide ascorbique), préparé dans les mêmes conditions que les échantillons. Une augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des extraits testés (Bougandoura et Bendimerad, 2012).

II.3. Etude électrochimique

II.3.1. La cellule électrochimique et montage expérimental

Le montage expérimental des études électrochimiques comporte la cellule de mesure (une cellule à double paroi d'une capacité de **100 ml**) avec trois électrodes, un potentiostat, et un micro-ordinateur (**Figure. II. 2**).

Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée. Les électrodes utilisées sont :

- Une électrode de travail (ET) d'acier ordinaire ou d'inoxidable 316L d'une surface carrée mesurant entre **1 et 2 cm^2** . Avant chaque mesure, les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif SiC (grade 180, 500 et 1200), rincés à l'eau distillée, dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons et séchés avant l'utilisation.
- Une contre électrode (électrode auxiliaire) en platine (CE) : assure la circulation du courant électronique.
- Une électrode de référence au calomel saturé $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (ECS).



Figure II.2 : Dispositif de mesure électrochimique.

Les tests de corrosion ont été menés grâce à des mesures électrochimiques réalisées à l'aide d'un Solartronpotentiostat (1287A) et un analyseur de réponse en fréquence Solartron (FRA, 1260), qui ont été connecté à une cellule classique à double paroi thermostatée à trois électrodes. Les courbes de polarisation ont été enregistrées après 60 minutes d'immersion dans la solution concernée.

II.3.2. Matériau utilisé : l'acier doux

Les études électrochimiques sont réalisées sur l'acier doux. Dans le but de confirmer la composition de l'acier annoncée par le fabricant, des analyses de la composition chimique ont été réalisées à l'institut des Matériaux de Nantes (IMN, France) avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5800LV équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie (EDX) SAMxIDFix (SDD). Le **Tableau II.1** résume la composition chimique déterminée par EDX:

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier doux.

Elément (%)massique	Cr	Ni	Mo	Si	C	P	Mn	Al	Fe
Acier Doux	-	-	-	≤ 0,31	≤ 0,38	≤ 0,09	≤ 0,05	≤ 0,01	balance

II.3.3. Préparation de la solution électrolytique d'étude

Nous avons utilisé comme milieu corrosive une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Cette solution agressive d'acide chlorhydrique (1M) a été préparée à partir de la solution commerciale HCl à 37 % acheté auprès de Merck KGaA Corporation, Darmstadt, Allemagne.

II.3.4. Méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion

Dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide, les techniques les plus utilisées sont le suivi du potentiel à circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.3.4.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Également désigné par le potentiel spontané, de repos ou encore libre. Le potentiel en circuit ouvert est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Elle permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire pour

l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et impédance électrochimique).

Au bout d'un temps, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence (électrode au calomel saturé (ECS)). E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. L'OCP indique également le type d'inhibiteur (anode, cathode ou mixte), selon le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré sans l'inhibiteur.

L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel devient constant en fonction du temps. Dans notre travail à 298°K, 60 minutes sont nécessaires pour atteindre cet équilibre, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, c'est le potentiel de corrosion (E_{corr}).

II.3.4.2. Courbes de polarisation : Courant-Potentiel

A l'aide d'un potentiostat et avec un montage à trois électrodes (l'électrode de travail ET et une électrode de référence ER, contre électrode CE), on impose un potentiel (une tension) donné à l'échantillon par rapport à l'électrode de référence, et on mesure la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail.

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.

Cette technique permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte comme : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion et permet aussi d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur. Elles permettent aussi de connaître le type d'inhibition (cathodique, anodique, ou mixte).

Dans le cas où les réactions qui sont déroulées à l'électrode sont limitées par le transfert de charges (système lent), la relation entre le courant de corrosion et le potentiel est donnée par la formule simplifiée de l'équation de Butler – Volmer.

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp\left((1 - \alpha_c) \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\alpha_c \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{Eq.II.2})$$

Avec : $\eta = E - E_{corr}$

I_a et I_c : les densités des courants partiels anodique et cathodique.

α : le coefficient de transfert de charge cathodique.

I_{corr} : densité de courant de corrosion.

F : la constante de Faraday.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température absolue.

n : le nombre d'électrons transférés.

η : La surtension.

En tout point de la courbe de polarisation, la densité de courant global est la somme de la densité de courant partiel anodique (I_a) et de la densité de courant partiel cathodique (I_c). Par convention, la densité de courant anodique est positive ($I_a > 0$), et la densité de courant cathodique négative ($I_c < 0$).

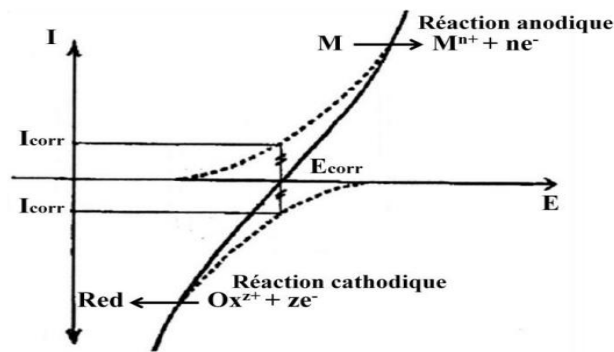


Figure II.3 : Courbe Courant-potentiel, en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques I_{corr} , E_{corr} , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable.

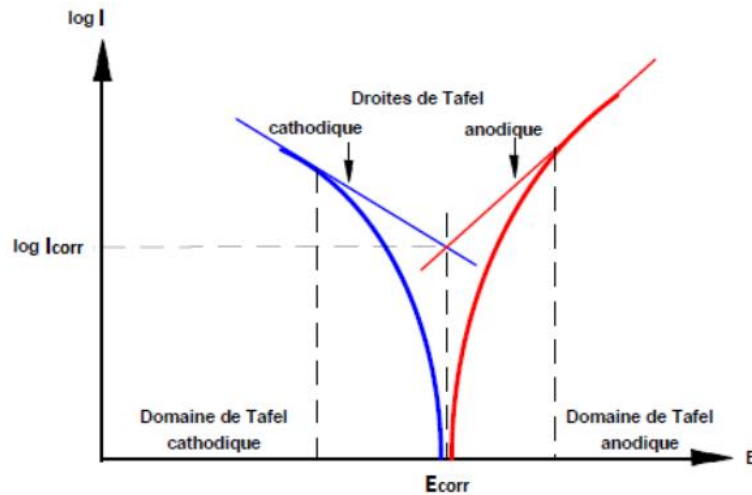


Figure II.4 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

On définit les coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{Eq. II.3})$$

et :
$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{Eq.II.4})$$

L'équation II.1 devient :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{1}{\beta_a} \eta\right) - \exp\left(-\frac{1}{\beta_c} \eta\right) \right] \quad (\text{Eq.II.5})$$

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à $\eta > 0$ ($E > E_{corr}$), la relation (II.5) devient :

$$I \approx I_a = I_{corr} \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (\text{Eq.II.6})$$

L'équation de droite de Tafel anodique :
$$\text{Log } I_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \text{Log } I_{corr} \quad (\text{Eq.II.7})$$

La pente de droite de Tafel anodique est égale :
$$b_a = \frac{1}{2.3\beta_a} \quad (\text{Eq.II.8})$$

On appelle domaine de Tafel cathodique le domaine de potentiel qui correspond à $\eta < 0$ ($E \ll E_{corr}$), la relation devient :

$$I \approx I_c = -I_{corr} \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (\text{Eq.II.9})$$

L'équation de droite de Tafel cathodique:
$$\text{Log } I_c = \frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \text{Log } I_{corr} \quad (\text{Eq.II.10})$$

La pente de droite de Tafel cathodique est égale :
$$b_c = -\frac{1}{2.3\beta_c} \quad (\text{Eq.II.11})$$

II.3.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

C'est une technique extrêmement sensible et largement utilisée pour étudier le comportement des interfaces, et cela utilisant le courant alternatif. 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. Pour réaliser cette technique, un signal d'excitation est envoyé à la surface de l'électrode de travail pour la perturber (**Figure II.5**). Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude, et de mesurer la réponse de l'électrode en fonction de la fréquence (M'Hiri, 2015).

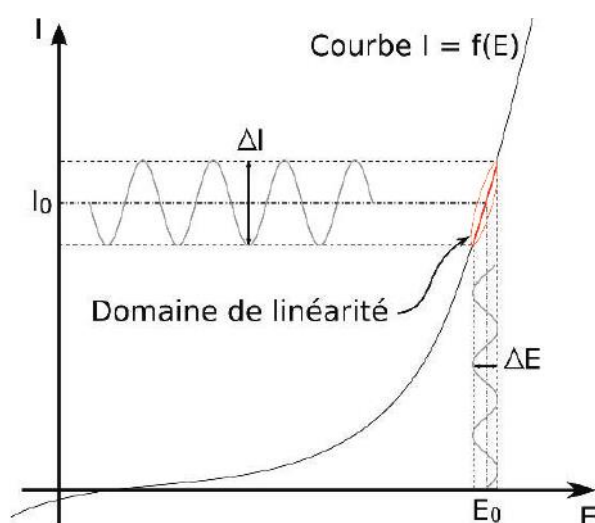


Figure II.5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance électrochimique apportent une analyse plus complète du mécanisme d'analyse de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition, et contrairement à la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie (SIE) est une technique non destructive.

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique, représentation de Nyquist, et représentation de Bode. Ces deux diagrammes différents d'un même résultat ne sont pas en compétition, ils sont complémentaires, chacun d'entre eux montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence.

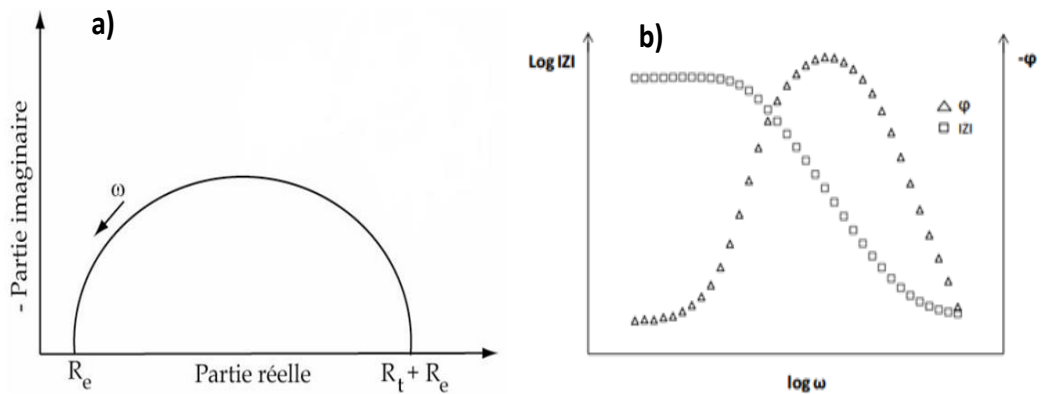


Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en mode (a) de Nyquist et (b) de Bode.

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance (R), et la capacité C (substituée par l'élément à phase constante CPE). En conséquence, le circuit équivalent de Randles présenté sur la **Figure II.7** est composé de R_e attribué à la résistance de l'électrolyte placé en série avec C_d et Z_F qui sont respectivement l'impédance capacitive et faradique de l'interface.

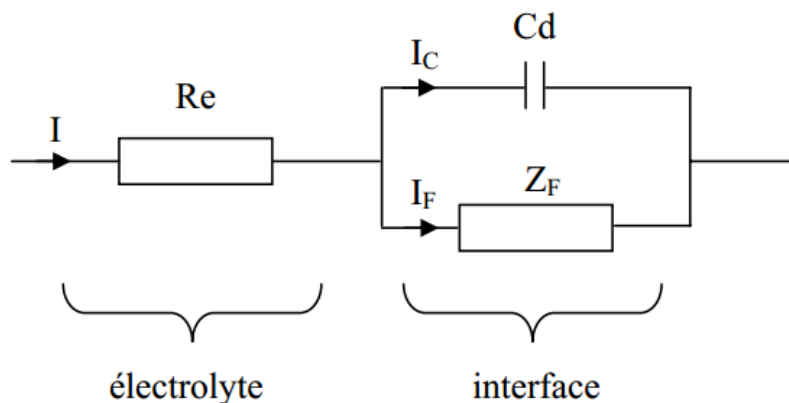


Figure II.7 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

II.4. Analyse par MEB et IR

La morphologie de surface des échantillons d'acier doux sans et avec extrait de feuilles a été réalisée par microscopie électronique à balayage sous vide poussé (FEG – SEM, JEOL 7600). L'échantillon d'acier doux a été poli à une surface de 1200 grains et immergé dans une solution de HCl 1M, sans et avec extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* (0,5 g/l) pendant 24 heures et à température ambiante. L'échantillon a été ensuite nettoyé avec de l'eau distillée et séché à l'air frais avant l'analyse (MEB).

Pour confirmer la présence des groupements fonctionnels des molécules organiques dans l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L*, l'analyse par (DRIFT) a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Brucker, d'où les nombres d'ondes varient entre 400 et 4000 cm^{-1} .

II.5. Etude chimique quantique

Les méthodes de chimie quantique ont été depuis longtemps utilisées pour comprendre la réactivité des molécules organiques et tenter de faire un lien avec leur aptitude à inhiber la corrosion des métaux. Leur efficacité est reliée à leurs propriétés électroniques.

La géométrie des deux molécules (*quercétine* et *catéchine*) de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* ont été entièrement optimisées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la corrélation fonctionnelle B3LYP, avec la base 6 – 311G ++ (p, d) (Boughoues, 2020). La structure moléculaire de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* a été optimisée par le logiciel Gaussian 09, par contre Gauss View a été utilisée pour la visualisation (Boughoues, 2020). Les paramètres électroniques de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* ont été inspectés à partir des énergies LUMO et HOMO (E_{LUMO} et E_{HOMO}), gap (ΔE), moment dipolaire (μ), l'électronégativité χ , la dureté (η), la mollesse (σ), ainsi que la fraction des électrons transférés (ΔN).

II.5.1. Les orbitales frontières LUMO et HOMO

HOMO (Highest occupied molecular orbital) est l'aptitude d'une orbitale à donner un électron à l'orbitale vacante d de métal et former une liaison de coordinance (Saha et al, 2016). HOMO indique la capacité de la molécule cible à céder un électron (nucléophile). Plus l'énergie HOMO de la molécule inhibitrice est élevée, plus les électrons peuvent être cédés facilement aux orbitales d inoccupées du métal. Des valeurs élevées d' E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de

l'inhibiteur à la surface métallique d'où l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (Obot et al, 2015).

LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) est l'aptitude d'un orbital d'inhibiteur à recevoir un électron provenant de la surface métallique (Saha et al, 2016). LUMO indique donc, la capacité des molécules à accepter les électrons (électrophile). Avec des valeurs E_{LUMO} faibles, il y'aura systématiquement une bonne capacité d'adsorption, la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande, ce qui nous ramène à une bonne inhibition de la corrosion (Obot et al, 2015).

II.5.2. Le gap (ΔE)

Le gap entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de la molécule est également un paramètre qui peut être pris en considération dans le processus de corrosion par inhibition en utilisant des composés organiques (Bentiss et al, 2011). Lorsque la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur est faible, les électrons d'inhibiteurs passent facilement à la surface du métal et l'efficacité inhibitrice sera élevée (Hamani, 2015). ΔE est calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{Eq. II.11})$$

II.5.3. Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire (μ) est la grandeur la plus utilisée pour décrire la polarité d'une molécule. Elle est définie comme étant le produit de la charge des atomes et la distance entre les deux atomes liés. Cette disposition des charges est représentée par un vecteur $\vec{\mu}$, de magnitude μ :

$$\mu = q \times d \quad (\text{Eq. II.12})$$

Où q représente la charge, et d la distance entre les deux atomes. L'unité SI pour le moment dipolaire est le coulomb mètre (C.m), mais il est aussi exprimé par l'unité debye D, où $1D = 3.33564 \times 10^{-30}$ C.m (Obot et al, 2015).

II.5.4. Electronégativité et affinité électronique

La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons. D'après le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation I peut être approché comme le négatif de l'énergie orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO):

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq. II.13})$$

Le négatif de l'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) est également lié à l'affinité électronique **A** :

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{Eq. II.14})$$

L'électronégativité absolue théorique (χ) des molécules inhibitrices peut être calculée selon l'équation suivante:

$$\chi = \frac{I+A}{2} = -\frac{(E_{\text{HOMO}}+E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (\text{Eq. II.15})$$

II.5.5. La dureté et la mollesse

La dureté (η) est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, est donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{I-A}{2} = -\frac{(E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (\text{Eq. II.16})$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{Eq. II.17})$$

Le comportement d'adsorption d'une molécule est lié à la mollesse de la molécule d'inhibiteur. Ainsi, l'interaction molle-molle est le facteur prédominant pour l'adsorption de la molécule de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo*. Les molécules molles sont plus réactives que les molécules dures car elles pourraient facilement offrir des électrons à un accepteur (Abdel – Lateef, 2015). La molécule ayant la plus faible valeur de la dureté globale pourrait avoir l'efficacité d'inhibition la plus élevée (Mourya et al, 2015).

II.5.6. La fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés peut être (ΔN) exprimé selon l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} - \eta_{\text{inh}})} \quad (\text{Eq. II.18})$$

Où : $\chi_{\text{Fe}} = 7$ et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités du métal et de l'inhibiteur, et η_{Fe} et η_{inh} représente successivement la dureté du métal ($\eta_{\text{Fe}} = 0$) et de l'inhibiteur.

Une valeur de $\Delta N < 3,6$ indique que la molécule a tendance à donner des électrons à la surface métallique. En générale, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du nombre d'électrons transférés ΔN (Saha et al, 2016).

Références bibliographiques

A

Akrouit A, Gonzalez LA, El Jani H, Madrid PC (2011). Antioxidant and antitumor activities of *Artemisia Campestris* and *Thymelaea Hirsuta* from southern Tunisia. *Food. Chem. Toxicol.* 49(2): 342 – 347.

B

Boizot N, Charpentier JP (2006). Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. *Le cahier des techniques de INRA. Numéro spécial 2006. Méthodes et outils pour observation et évaluation des milieux forestiers prairiaux et aquatiques.* 79 – 82.

Bommersbach P, Alemany – Dumont C, Millet JP (2005). Formation and behavior study of an environment – friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electroch. Acta.* 51(6): 1076 – 1084.

Bougandoura N, Bendimerad N (2012). Evaluation de l'activité des extraits aqueux et méthanolique de *Satureja Calamintha Ssp. Nepta (L) Briq.* *Nat. Tech.* 5(2): 14 – 19.

F

Faustin M (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C₃₈ en milieu acide chlorhydrique 1M. Thèse de doctorat en chimie. Université des Antilles et de la Guyane.

M

Mezouar D, Lahfa FB, Djaziri R, Boucherit – Otmani Z (2014). Evaluation de l'activité antioxydante de *Berberis Vulgaris L.* *Phytothérapie:* 12: 297 – 301.

M'Hiri N (2015). Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « maltaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone. Thèse de doctorat en procédés biotechnologiques et alimentaires. Université de Lorraine Nancy (France).

Q

Oyaizu M (1986). Studies on products of browning reaction antioxidative activities of products of browning reaction prepared from Glucosamine. Japanese. J. Nutr. 44: 307 – 315.

P

Popova A, Sokolova E, Raisheva S, Christov M (2003). AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corros. Sci. 45: 33 – 58.

Prior RL, Wu X, SChaich K (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food dietary supplements. J. Agric. Food. Chem. 53(10): 4290 – 4302.

S

Sanchez – Moreno C (2002). Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. Food. Sci. Tech. Int. 8(3): 121 – 137.

Sanchez – Moreno C, Larrauri JA, Saura – Calixto F (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. Sci. Food. Agric. 76(2): 270 – 276.

Swamy NR, Samatha T, Shyamsundarachary R, Srinivas P (2012). Quantification of total phenolic and total flavonoids contents in extracts of *Oroxylum indicum* L. Kurz. Asian. J. Pharm. Clin. Res. 5(4): 177 – 179.

Chapitre III :
Résultats & Discussion

III.1. Etude phytochimique

III.1.1. Extraction liquide – liquide

La préparation des extraits à partir des feuilles d'*Arbutus unedo* L a été effectuée en utilisant des solvants de polarité croissante, il s'agit du chloroforme, Acétate d'éthyle, et le n – butanol. Cette opération a permis d'obtenir trois fractions : la phase chloroformique, la phase acétate d'éthyle, et phase n- butanolique.

L'aspect et la couleur des extraits sont reportés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Aspect et couleur des différentes phases extraites d'*Arbutus unedo* L.

Phase extraite	Aspect	Couleur
Phase Chloroformique	Pâteux	Jaune
Phase Acétate d'éthyle	Pâteux	Brune
Phase n-Butanolique	Pâte collante	Couleur de miel

Les résultats du rendement de chaque phase extraite par rapport à 300 g de matière végétale sèche, sont portés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Rendements des trois phases extraites des feuilles d'*Arbutus unedo* L pour 300 g de matière végétale.

Phase extraite	Masse (g)	Rendement (%)
Phase Chloroformique	2,06	0,68
Phase Acétate d'éthyle	8,98	2,99
Phase n - Butanolique	14,76	4,92

Nous constatons que le rendement le plus élevé est dans l'extrait n – butanol, à raison de 14,76 g pour 300 g de matière végétale, suivi de l'acétate d'éthyle 8,98 g, et enfin l'extrait du chloroforme qui présente le plus faible rendement 2,06 g.

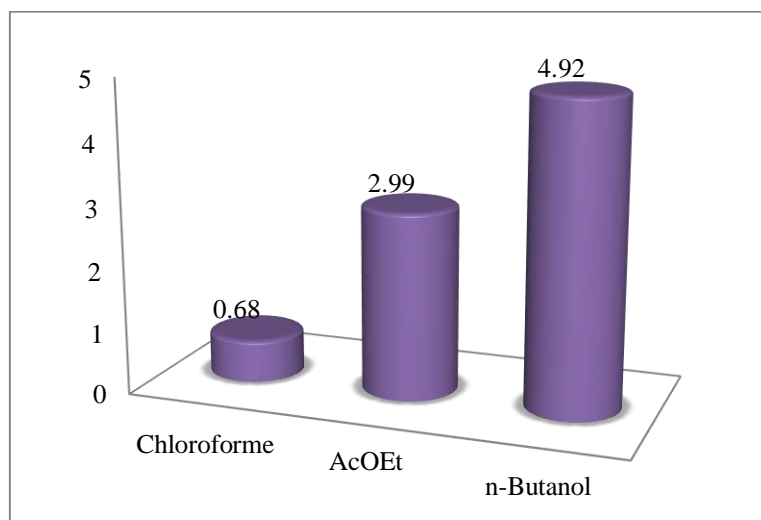


Figure III.1 : Rendements des différentes phases extraites des feuilles d'*Arbutus unedo* L pour 300 g de matière végétale (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

Les feuilles d'*Arbutus unedo* L contiennent plusieurs classes de composés phytochimiques, les plus abondants détectés sont la quercétine, la catéchine, l'acide chlorogénique, α - tocophérol, α - terpinéol, (E) – 2 – undecenal, acide linoléique, 2, 6 – di – tert – butyl – p – crésol, 2 – éthoxyéthylacétate, nonanale et decanale (Asmaa et al, 2019 ; Bessah et Benyoussef, 2014). Les quantités de ces composants varient en fonction de la saison, de la collecte, et de la région.

La détermination de la teneur en polyphénols totaux, et en flavonoïdes totaux ont été réalisés pour les trois phases extraites, à savoir la phase chloroformique, la phase acétate d'éthyle et la phase n-butanolique des feuilles d'*Arbutus unedo* L, ainsi que le test de piégeage du radical DPPH. et le test de La réduction du Fer (FRAP).

III.1.2. Teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux

Les analyses quantitatives des polyphénols et des flavonoïdes totaux sont déterminés à partir des équations de la régression linéaire de chaque courbe d'étalonnage respectivement de l'acide gallique et de la quercétine (**Figure III.2** et **Figure III.3**). Les résultats sont exprimés successivement en mg équivalent acide gallique par rapport à un gramme d'extrait (mg EAG/g extrait) et en mg équivalent quercétine par rapport à un gramme d'extrait (mg EQ/g extrait). Le **Tableau III.3** résume les résultats obtenus des teneurs en polyphénols et en flavonoïdes dans les trois extraits (n – butanol, acétate d'éthyle, et chloroforme).

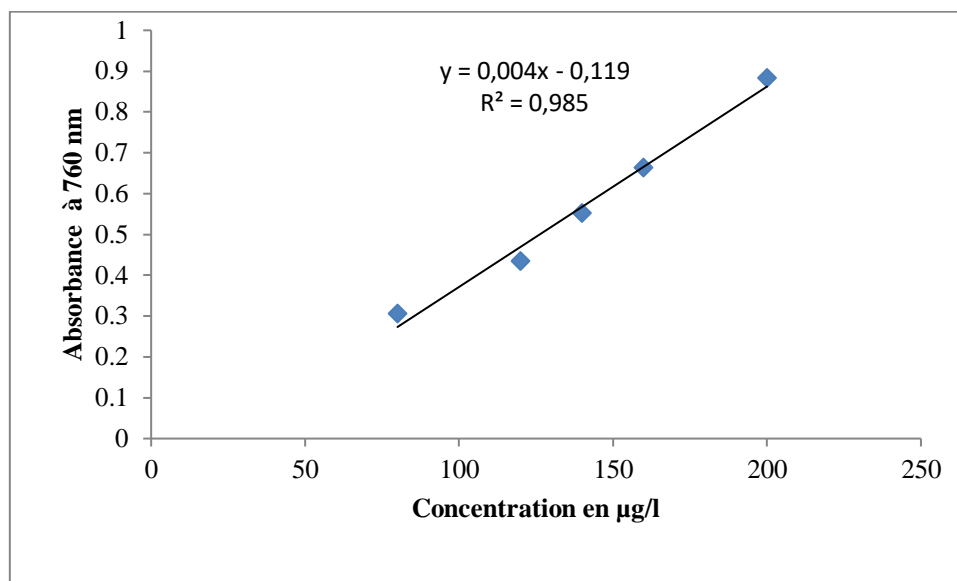


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

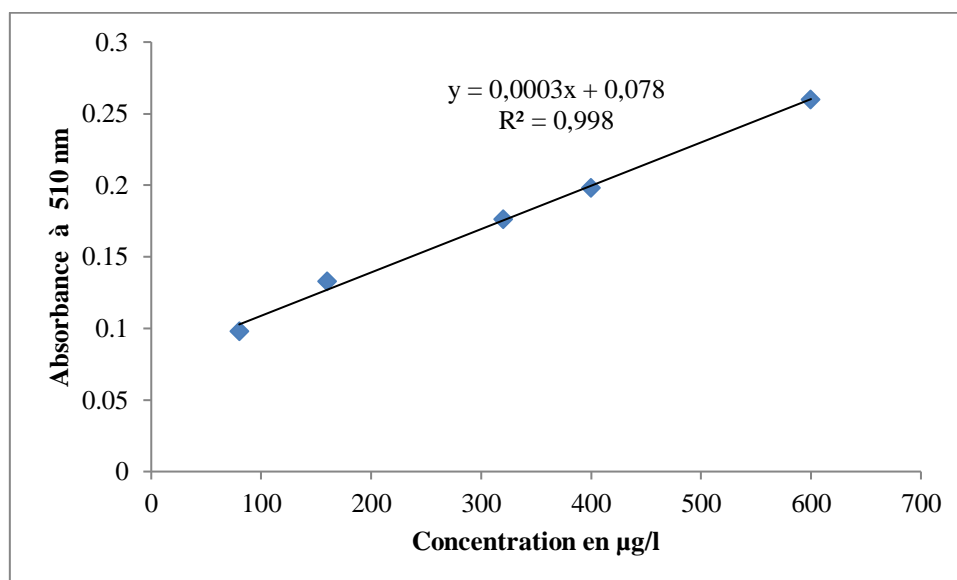


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de la Quercétine.

Tableau III.3 : Teneur en polyphénols et en flavonoïdes totaux dans les trois phases extraites des feuilles d'*Arbutus unedo* L.

Phase extraite	Polyphénols totaux (mg EAG/g extrait)	Flavonoïdes totaux (mg EQ/g extrait)
Phase Chloroformique	25,97 ± 0,40	16,88 ± 1,92
Phase Acétate d'éthyle	200,33 ± 2,92	178 ± 3,33
Phase n - Butanolique	219,46 ± 5,88	174,66 ± 35,11

La teneur en polyphénols totaux varie dans les différentes phases extraites : 219,46 ; 200,33 ; et 25,97 (mg EAG/g extrait) dans respectivement le n – butanol, acétate d'éthyle, et le chloroforme. Parmi ces trois extraits, l'extrait n –butanolique s'avère le plus riche en composés phénoliques.

Ces résultats se rapprochent de ceux trouvés pour l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L de la région de Tizi – Ouzou, cités par (Moualek, 2018), et qui sont de l'ordre de 207,84 mg EAG/g extrait, et qui sont faibles en les comparant avec les résultats cités par (Djabou et al, 2013), qui étaient à 555,19 EAG/g extrait, résultant de l'extrait des racines de *l'Arbutus unedo* L de la région de Tlemcen. Nos résultats sont nettement supérieurs à ceux trouvés par (Bouزيد, 2015) pour trois régions différentes de l'ouest algérien (Terni, Tiaret, et El – Marsa). Pour la région de Terni, la moyenne de la teneur en polyphénols dans les trois extraits : n – butanol, acétate d'éthyle, et chloroforme étaient respectivement 23,48 ; 14,75 ; 22,02 mg EAG/g extrait, pour la région de Tiaret, les résultats étaient comme suit : 34,17 ; 32,84 ; 29,46 mg EAG/g extrait, pour la région d'El – Marsa, la moyenne des taux étaient respectivement 45,65 ; 48,23 ; 32,46 mg EAG/g extrait.

En comparant nos résultats par rapport à ceux trouvés par (Kachkoul et al, 2019) qui sont de l'ordre de 105,45 mg EAG/g extrait, nous constatons que, l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L de la région de Jijel (Algérie) est beaucoup plus riche que celui de la région de Taounate situé au nord du Maroc.

La composition chimique des métabolites secondaires varient en fonction d'un très grand nombre de paramètres d'origine extrinsèque, intrinsèque et d'origine technologique (Bouزيد, 2015). Les facteurs extrinsèques touchent particulièrement l'origine géographique (localisation) et conditions écologiques (climat et sol), par contre les facteurs intrinsèques sont variables qui dépendent de la plante elle-même (génétique et maturité). Les facteurs

technologiques se résument surtout dans le mode d'extraction des composés naturels qui marque son empreinte sur la composition chimique et le rendement de ceux-ci.

Ces multiples et divers facteurs sont liés entre eux et constituent un ensemble qui interfère au niveau du produit obtenu.

La teneur en flavonoïdes totaux exprimée en (mg EQ/g extrait) donne une estimation globale de la teneur des différentes classes de flavonoïdes contenues dans l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L analysé. D'après nos résultats, la teneur en flavonoïdes qui sont des substances bioactives à usages thérapeutiques multiples d'où l'usage en médecine traditionnelle, est élevée dans l'extrait d'acétate d'éthyle qui est d'une moyenne de 178 mg EQ/g extrait, comparativement à celle de n – butanol qui est de 174,66 mg EQ/g extrait et celle du chloroforme dont le taux est très faible par rapport aux précédents 16,88 mg EQ/g extrait.

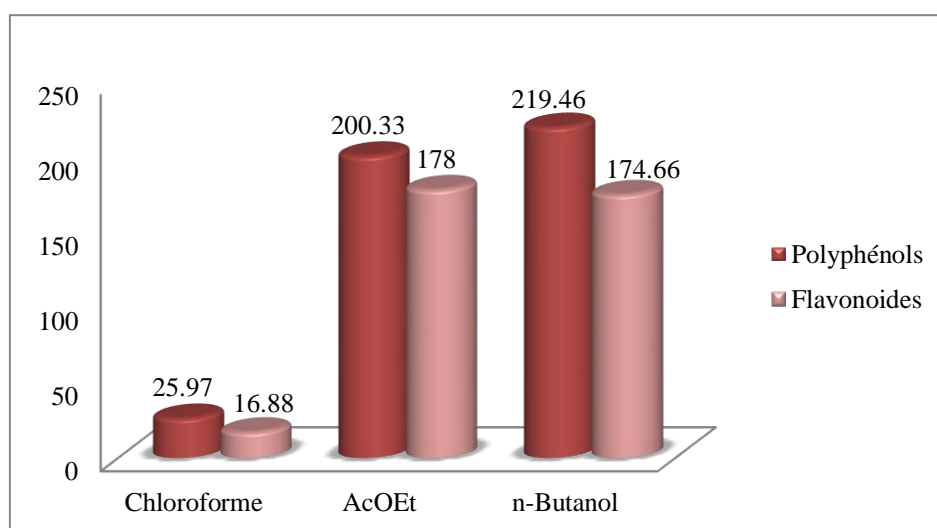


Figure III.4 : Teneur en polyphénols et en flavonoides totaux dans les trois phases extraites de feuilles d'*Arbutus unedo* L (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

Des travaux (Bouزيد, 2015) ont montré que les trois phases extraites de feuilles d'*Arbutus unedo* L (n – butanol, acétate d'éthyle, chloroforme) présentent des taux très faibles en flavonoïdes dans différentes régions de l'ouest algérien. Pour la wilaya de Tiaret, nous avons une moyenne de 34,17 mg EQ/g extrait dans le n – butanol, 32,84 mg EQ/g extrait dans l'acétate d'éthyle, et 29,46 mg EQ/g extrait dans la phase chloroformique. Pour la région d'Al – Marsa, nous observons une légère augmentation, dont les valeurs varient dans la phase n- butanolique, acétate d'éthyle, et chloroformique respectivement comme suit : 45,65 ; 48,23 ; 32,46 mg EQ/g

extrait. Enfin pour la région de Terni, les teneurs en flavonoïdes, sont très faibles, elles sont de l'ordre de 23,48 ; 14,75 ; 22,02 mg EQ/g extrait successivement dans les trois extraits.

III.1.3. Test de piégeage du radical DPPH :

L'activité antioxydante d'un extrait, en particulier lorsqu'il s'agit d'échantillons alimentaires et biologiques dépend de plusieurs paramètres tels que les paramètres d'oxydation, les conditions et les mécanismes de réaction de l'antioxydant. Les propriétés antioxydantes sont conférées aux flavonoïdes par les groupes hydroxyles phénoliques attachés aux structures cycliques et ils peuvent agir comme piègeurs de radicaux libres, agents réducteurs, et chélateurs de métaux (Carocho et Ferreira, 2013). Il est bien admis que le piégeage des radicaux libres DPPH \cdot par les antioxydants est dû à leur capacité de donner de l'hydrogène (Chen et Ho, 1995 ; Majhenic et al, 2007).

L'activité antioxydante des trois phases extraites de feuilles d'*Arbutus unedo* L, et de l'antioxydant standard (acide ascorbique) vis – à – vis du radical DPPH \cdot a été évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre en suivant la réduction de ce radical qui s'accompagne par son passage de la couleur violette (DPPH \cdot) à la couleur jaune (DPPH – H) mesurable à 517 nm (Talbi et al, 2015).

La concentration inhibitrice (IC₅₀) est inversement proportionnelle à la capacité antioxydante d'un composé, parce qu'il exprime la quantité d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du radical libre de 50%. Plus la valeur d'IC₅₀ est petite plus l'activité antioxydante du composé est grande (Khoudali et al, 2014).

Les deux extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* (acétate d'éthyle et n – butanol) ont montré une bonne activité de piégeage du radical DPPH \cdot , sachant que la moyenne d'IC₅₀ (acétate d'éthyle) est de 1,94 μ g/ml, et celle du n –butanol est de 3,94 μ g/ml. Le potentiel radicalaire (IC₅₀) des deux extraits s'avèrent être plus important que les valeurs d'IC₅₀ rapportés par (Moualek, 2018) (7,956 μ g/ml), (Mrabti, 2018) (7,24 μ g/ml), (Oliveira et al, 2009) (73,7 μ g/ml), (Mendes et al, 2011) (87 μ g/ml), et (Orak et al, 2011) (487,2 μ g/ml) pour le même extrait végétal.

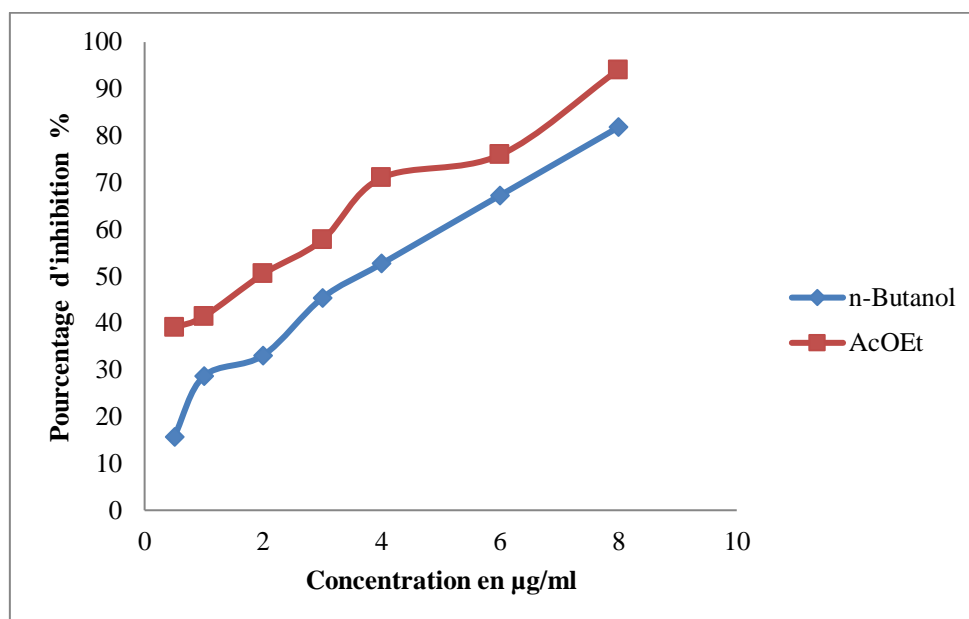


Figure III.5 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH des deux phases extraites n – butanolique et acétate d'éthyle d'*Arbutus unedo* L (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

L'extrait de la phase chloroformique s'est montré le moins efficace avec une moyenne d'IC₅₀ de 11,03 µg/ml.

Cette différence est marquée par la variabilité de la composition en polyphénols totaux (Kilicgun et Altiner, 2010) et plus particulièrement par la variabilité de la composition de ces derniers en flavonoïdes (Farasat et al, 2014). Les flavonoïdes grâce à leur forte tendance à céder des atomes d'hydrogène portés par les groupements hydroxyles sont de puissants agents antiradicalaires (Sandhar et al, 2011).

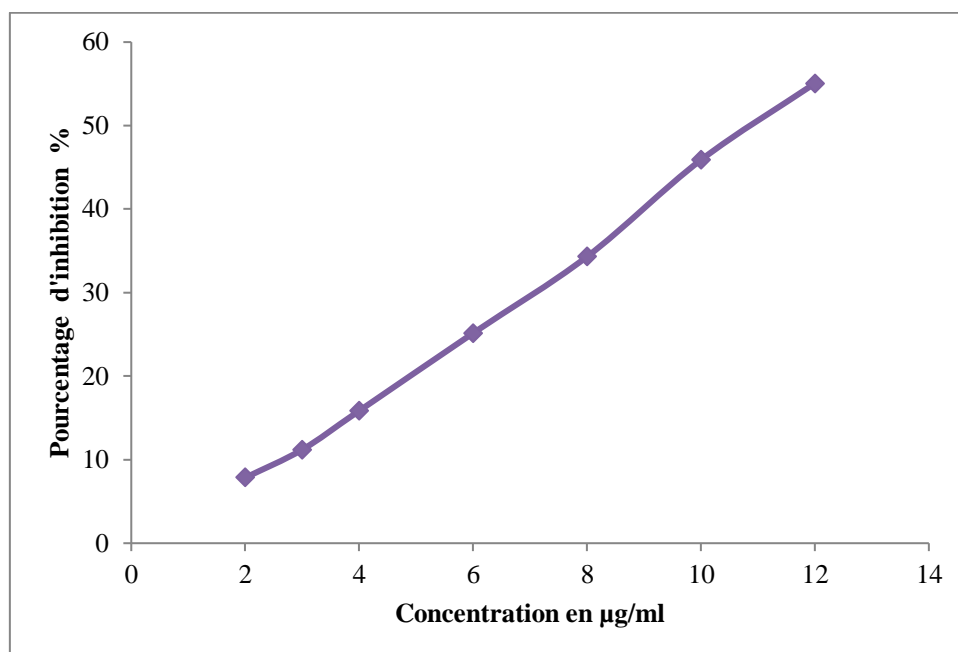


Figure III.6 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH de l'extrait de la phase chloroformique d'*Arbutus unedo* L (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

L'acide ascorbique ($IC_{50} = 9,1 \mu\text{g/ml}$) montre une activité antiradicalaire moins importante que l'extrait d'arbousier.

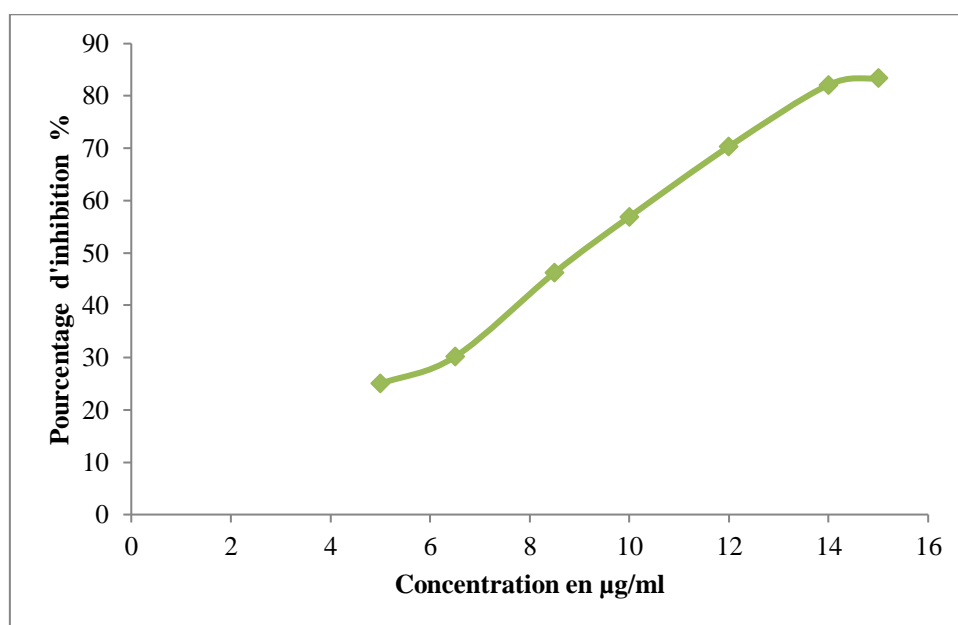


Figure III.7 : Pourcentage d'inhibition du radical DPPH par l'antioxydant de référence l'acide Ascorbique (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

III.1.4. Réduction du fer (FRAP) :

C'est une méthode simple et rapide et reproductible pour l'évaluation de l'activité antioxydante. La détermination de cette dernière est basée sur la capacité des polyphénols à réduire le fer ferrique Fe^{3+} de couleur jaune au fer ferreux de couleur bleu – vert qui pourrait être surveillé à 700 nm.

Dans notre travail, nous avons testé par la méthode de FRAP, les trois extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L, le n – butanol, acétate d'éthyle, et le chloroforme.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer des courbes pour chaque extrait. D'après ces résultats, nous pouvons déduire que les trois extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L ont la capacité de réduire le fer, et que le pouvoir de réduction des deux extraits n – butanol et acétate d'éthyle sont nettement supérieures à celle de l'acide ascorbique, sachant qu'à une concentration de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ de l'extrait n – butanol la moyenne de la densité optique (DO) est égale à 0,85 et presque totale à 0,6 $\mu\text{g/ml}$. Pour l'extrait acétate d'éthyle, les moyennes des densités optiques étaient respectivement 0,757 et 0,854 correspondant aux concentrations 0,5 $\mu\text{g/ml}$ et 0,6 $\mu\text{g/ml}$.

Par contre, la capacité de réduire le fer (III) par l'extrait chloroformique est nettement inférieure à celle de l'acide ascorbique. À 0,5 $\mu\text{g/ml}$, la moyenne de la DO était de l'ordre de 0,524 et une capacité presque totale à 8 $\mu\text{g/ml}$.

En comparant les résultats des trois extraits de feuilles avec ceux obtenus avec l'antioxydant de référence (acide ascorbique) dont les densités optiques étaient successivement 0,754 à une concentration de 0,5 $\mu\text{g/ml}$ et une capacité presque totale 2 $\mu\text{g/ml}$, nous constatons que les deux extraits n – butanol et acétate d'éthyle présentent une grande capacité de réduction du fer due à sa richesse en polyphénols par rapport à celle de l'acide ascorbique.

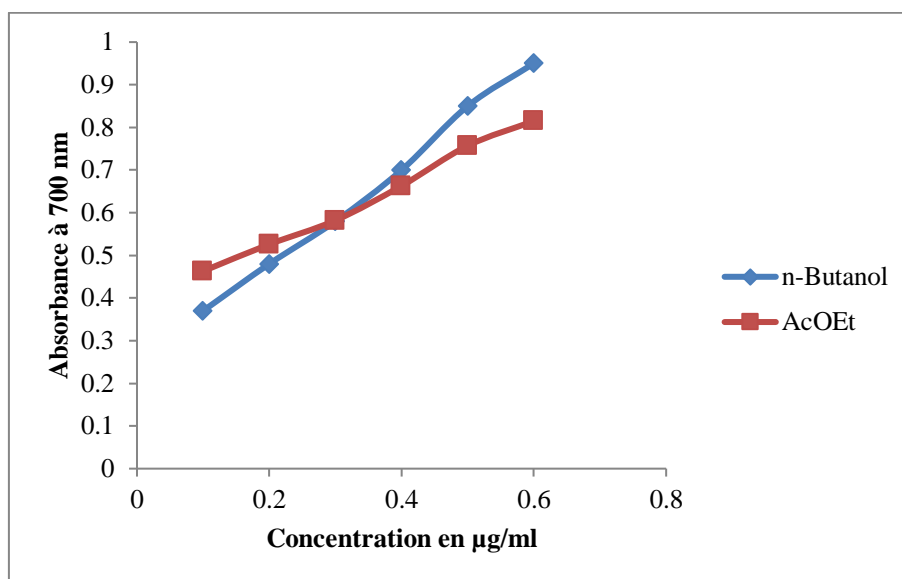


Figure III.8 : Pouvoir réducteur des extraits n – butanol et acétate d'éthyle de l'*Arbutus unedo* L
(Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

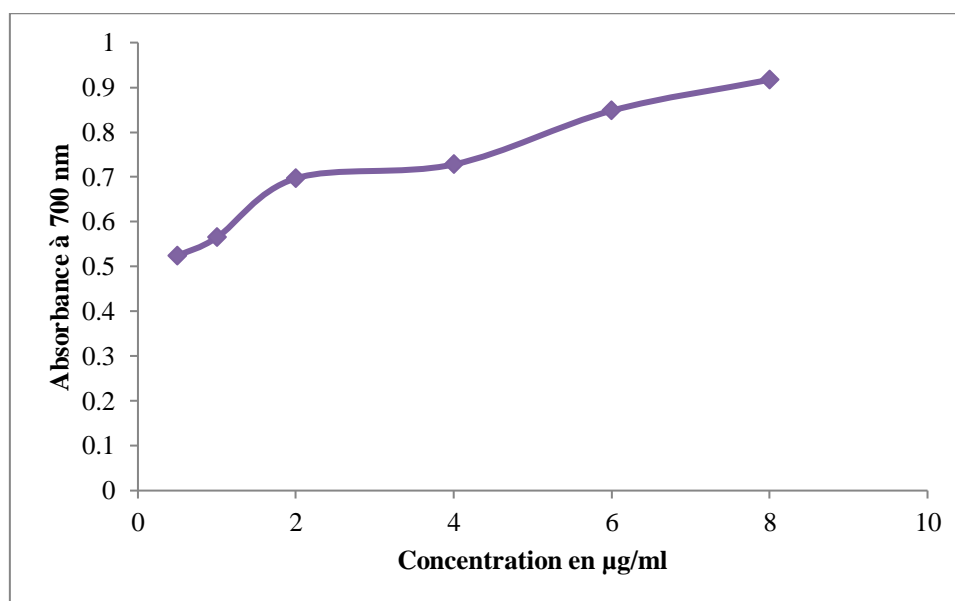


Figure III.9 : Pouvoir réducteur de l'extrait chloroformique de l'*Arbutus unedo*
(Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type (n = 3)).

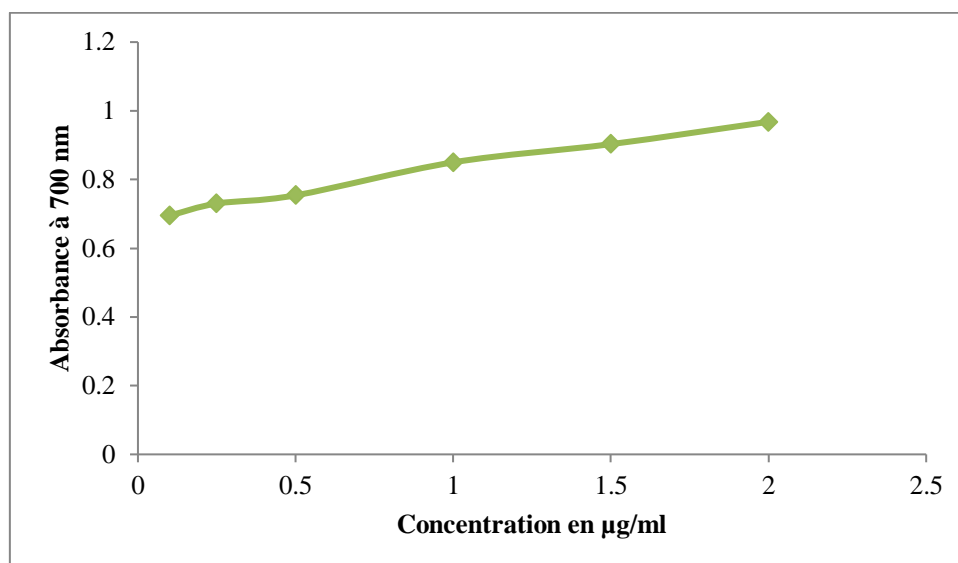


Figure III. 10 : Pouvoir réducteur de l'antioxydant de référence l'acide Ascorbique (Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm écart type ($n = 3$)).

Nous remarquons aussi, que la capacité de réduction du fer pour les trois extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L est proportionnelle à l'augmentation de la concentration des échantillons.

Si nous classons nos extraits selon la puissance de réduction du fer par rapport à l'acide ascorbique, nous obtiendrons l'ordre suivant :

n – butanol > acétate d'éthyle > acide ascorbique > chloroforme.

III.2. Etude électrochimique de l'activité inhibitrice

III.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes $I = f(E)$ de la **Figure III.11** sont obtenues par variation continue du potentiel appliqué à l'électrode de travail à partir du domaine cathodique jusqu'au domaine anodique. Le potentiel appliqué varie dans un intervalle de $E_{\text{corr}} - 0,25 \text{ V} < E_{\text{corr}} < E_{\text{corr}} + 0,25 \text{ V}$ autour du potentiel de corrosion (E_{corr}) et en utilisant une vitesse de balayage de 1 mV/s. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un potentiostat, piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel CorrWare® commercialisé par la société Scribner Associates Inc.

Ces courbes de polarisation de l'acier doux en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L sont obtenues après 60 minutes d'immersion, au potentiel de corrosion E_{corr} à une température de 298°K. Le **Tableau III.3** 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 (β_c) et la pente de Tafel anodique (β_a).

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\eta (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodique et anodique de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (déterminées à ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion E_{corr}) de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le **Tableau III.4**.

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion, l'efficacité inhibitrice η (%) est déterminée par l'équation suivante :

$$\eta (\%) = \frac{R_P(inh) - R_P}{R_P(inh)} \times 100 \quad (\text{Eq. III.2})$$

Où R_P et $R_P(inh)$ correspondent respectivement aux résistances de polarisation de l'acier sans et avec addition de l'extrait de feuilles *d'Arbutus unedo* L.

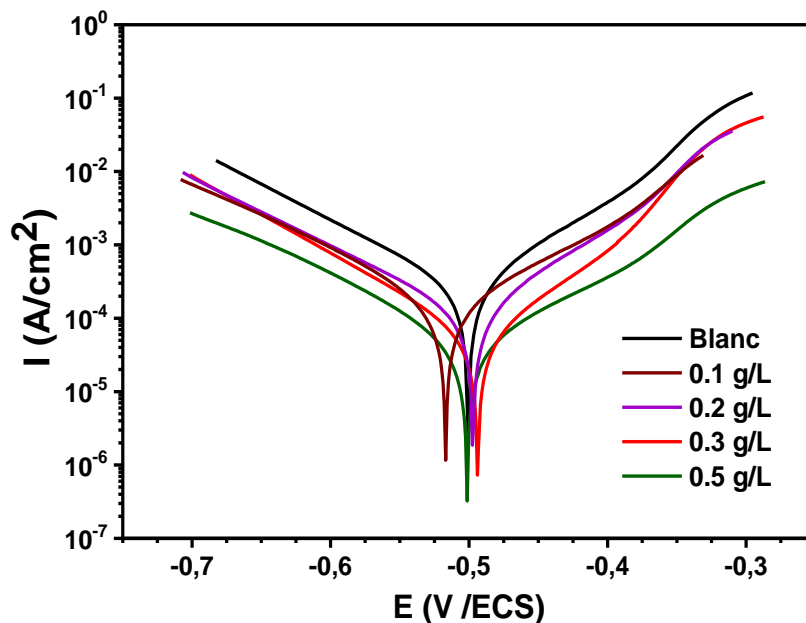


Figure III.11 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans HCl 1M obtenues à 298°K sans et avec addition de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à différentes concentrations.

Tableau III.4 : Paramètres de polarisation potentiodynamique après 60 minutes d’immersion de l’acier doux dans une solution HCl 1M sans et avec extrait de feuilles *d’Arbutus unedo* L.

Concentration (g/L)	E_{corr}/SCE (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p ($\Omega.cm^2$)	η (%)	θ
Blanc	-500,79	348,98	86,539	110,75	58,57	-	-
0,1	-516,72	158,76	109,73	108,79	145,85	54,51	55
0,2	-497,34	127,59	85,09	114,86	204,5	63,50	64
0,3	-493,67	52,13	73,08	90,345	299,17	85,06	85
0,5	-501,54	41,55	112,15	106,87	389,63	88,09	88

La corrosion métallique en solution HCl 1M étudiée se traduit par la présence d’une réaction d’oxydation du métal et une réaction de réduction de l’agent corrosif (les ions H^+ dans notre cas). L’ajout de l’extrait en solution HCl 1M, induit la diminution du courant partiel cathodique correspondant à la réduction du proton : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$

On admet généralement que cette réaction nécessite trois étapes successives :

- $Fe + H^+ \longrightarrow (FeH^+)_{ads}$
- $(FeH^+)_{ads} + e^- \longrightarrow (FeH)_{ads}$
- $(FeH)_{ads} + H^+ + e^- \longrightarrow Fe + H_2$

Dans le domaine cathodique, l’addition de l’extrait à différentes concentrations diminue les densités du courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodiques en l’absence et en présence de l’extrait (faibles valeurs de β_c dans les environs de 100 mV/dec) montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l’acier n’est pas modifiée par l’addition de l’inhibiteur et qu’elle se fait selon un mécanisme d’activation pure.

L’inhibiteur semble s’adsorber d’abord sur la surface de l’acier avant d’agir par simple blocage de ses sites actifs. De la même manière, l’ajout de l’extrait des feuilles *d’Arbutus unedo* en solution HCl 1M se traduit par la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par les réactions suivantes :

- $Fe + Cl^- \longrightarrow (FeCl)_{ads}$
- $(FeCl)_{ads} \longrightarrow (FeCl)_{ads} + e^-$
- $(FeCl)_{ads} \longrightarrow (FeCl^+) + e^-$
- $(FeCl^+) \longrightarrow Fe^{2+} + Cl^-$

De manière générale, nous pouvons constater qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, les valeurs de E_{corr} se déplacent légèrement vers des valeurs plus positives et qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît, les densités de courant (I_{corr}) diminuent, et par conséquent les résistances de polarisation augmentent. De plus les deux courants partiels cathodique et anodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction cathodique des protons. Nous observons aussi que l'efficacité inhibitrice η (%) calculée à partir des valeurs de I_{corr} augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint les valeurs de 85 % et 88 % aux concentrations respectives de 0,3 g/l et 0,5 g/l.

III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier doux en milieu acide HCl 1M. Ces diagrammes sont obtenus après 60 minutes d'immersion dans le milieu agressif HCl 1M à 25°C en circuit ouvert, et ils sont représentés dans la **Figure III.12**.

Les spectres d'impédances obtenus au potentiel de corrosion (E_{corr}) sont enregistrés en utilisant un analyseur de fréquence de marque Solartron1260, piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel Zplot® commercialisé par la société *Scribner Associates Inc* et qui fonctionne dans une gamme de fréquence de 10^{-3} Hz - 1MHz et peut délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable. Nos mesures sont effectuées entre 10^{+5} Hz et 10^{-2} Hz.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (η %) pour différentes concentrations en extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le **Tableau III.5**. L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir des valeurs de R_p selon l'équation III.2.

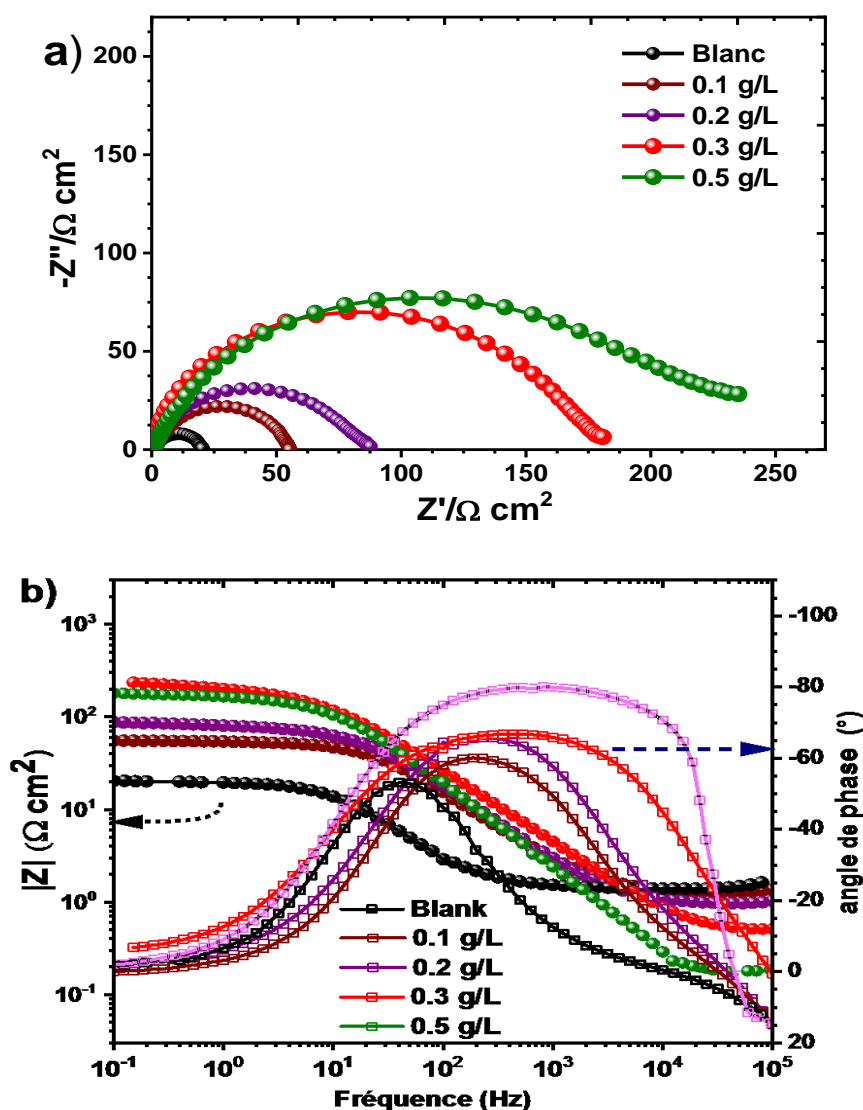


Figure III.12 : (a) Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier doux après 60 minutes d'immersion dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 298°K (b) Diagrammes de Bode pour l'acier doux dans HCl 1M.

Tableau III.5 : Paramètres (SIE) pour l'acier doux sans et avec extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L dans HCl 1M à 298°K.

C_{inh} (g/L)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	η (%)
Blanc	1,104	18,79	-	18,79	-
0,1	1,363	31,92	23,47	55,39	66,08
0,2	0,974	41,24	40,03	81,27	76,88
0,3	0,510	101,50	58,30	159,80	88,24
0,5	0,466	129,30	97,70	227,00	91,72

Le diagramme de Nyquist d'impédance électrochimique (**Figure III.12(a)**) obtenu sans extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L est un demi-cercle capacitif.

Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière (Faustin, 2013).

Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en inhibiteur.

Le diagramme de Bode est la représentation du logarithme en fonction de la fréquence en fonction de l'angle de déphasage. Il est représenté dans la **Figure III.12(b)**.

Etant donné que l'interface électrode/électrolyte agit comme un condensateur imparfait, l'angle de déphasage s'écarte de 90° . Les tracés de Bode s'élargissent au fur et à mesure que la concentration en extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L augmente, ce qui confirme l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance R, et la capacité C (substitué par l'élément à phase constante CPE). Le circuit d'une interface électrochimique simple comprend la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance d'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence lorsque le courant passe, et de la capacité de la double couche (C_{dl}).

L'impédance du système interface électrode/électrolyte en absence de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L, a été assimilée par le circuit électrique équivalent représenté sur la **Figure III.13(a)**. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte R1, d'un élément à phase constante (CPE2) utilisé à la place de la capacité C_{dc} pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites (Tao et al, 2020 ; Keleş et al, 2008), positionné en parallèle à une résistance R2 qui correspond à la résistance de transfert de charge.

Les formes différentes des diagrammes d'impédance obtenus en présence de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L, nous a conduit à les modéliser en utilisant le circuit électrique représenté sur la **Figure III.13(b)**. Ce circuit est utilisé dans le cas de la présence de l'extrait de feuilles à cause de l'aplatissement du demi-cercle attestant l'existence de deux constantes de temps qui dans certains cas difficiles à les séparer. Ce phénomène se manifeste dans le diagramme de Bode (**Figure III.12(b)**) par la présence d'un plateau mieux visible. Dans ce circuit électrique, R2 et CPE2 sont attribuées à l'extrait de feuilles déposé sur l'acier doux, tandis que R3 et CPE3 sont attribuées à la résistance de transfert de charge et à la capacité de la double couche respectivement. La résistance de polarisation totale R_p comprend la résistance du film R_f d'extrait de feuilles et la résistance au transfert de charge R_{tc} , ($R_p = R_f + R_{tc}$).

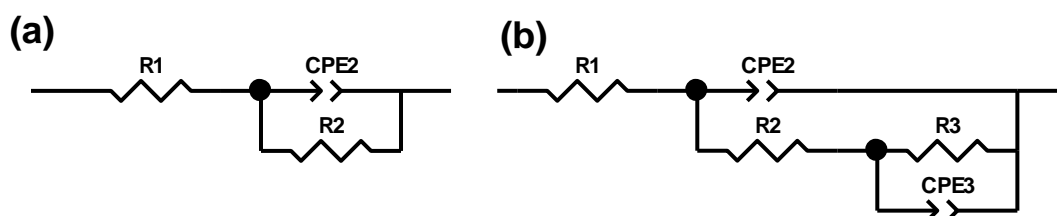


Figure III.13 : Circuits électriques modélisant les diagrammes de Nyquist (a) Sans extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L (b) Avec extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L.

D'après les paramètres obtenus, nous constatons que l'addition de l'inhibiteur à différentes concentrations augmente la résistance de polarisation, qui est attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice. La double couche formée à l'interface électrode – solution est considérée comme un condensateur électrique dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L adsorbées à la surface de l'acier, en formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion (Dupin et al, 1982).

L'addition des inhibiteurs augmente fortement la résistance de polarisation. Des valeurs comprises entre 55,39 et 227 $\Omega.cm^2$ ont été obtenues avec une valeur maximale du taux d'efficacité de l'ordre de de 91,72 pour une concentration en extrait de feuilles de 0,5 g/L. L'augmentation de R_p en présence d'inhibiteurs atteste de l'existence et de l'efficacité du film d'extrait de feuilles adsorbé à la surface de l'acier doux. Un tel phénomène s'est accompagné d'une augmentation de la résistance de transfert de charge qui améliore considérablement la résistance à la corrosion.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice (η %) avec la concentration de l'extrait reflète aussi la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui est le résultat de l'adsorption des molécules de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L sur la surface de l'acier doux après une heure d'immersion dans le milieu agressif HCl 1M. Ce résultat est confirmé par l'augmentation des valeurs de la résistance du film R_f en fonction des concentrations de l'extrait.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour différentes concentrations en extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L, confirment une fois encore, que les extraits naturels de plantes sont capables de servir d'inhibiteurs de corrosion.

III.2.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. L'efficacité du processus d'adsorption de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L est liée au taux de recouvrement θ et à la concentration de l'extrait de feuilles. L'isotherme de Langmuir présente le meilleur ajustement linéaire. Le taux de recouvrement de la surface métallique a été calculé par l'équation III.3.

$$\Theta = \frac{\eta(\%)}{100} = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Le taux de recouvrement de la surface du métal θ est lié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{C_{inb}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inb} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Où K_{ads} : désigne la constante d'équilibre du processus.

C_{inb} : concentration de l'inhibiteur dans la solution.

La constante d'adsorption K_{ads} est calculée à partir de l'intersection de l'ordonnée avec la ligne du graphe $\frac{C_{inb}}{\theta}$ en fonction de C_{inb} (**Figure III.14**). L'analyse de cette courbe montre qu'à une concentration de 0,50 g/l d'extrait d'*Arbutus unedo* L, la variation du rapport $\frac{C_{inb}}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption de l'extrait de feuilles sur l'acier doux et dans le milieu HCl 1M, obéit à l'isotherme de Langmuir.

Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier doux dans le milieu HCl 1M.

Concentration	K_{ads} (L/g)	Slope	R^2	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)
Extrait de Feuilles à 0,5 g/l	19,246	1,02	0,998	-24,441

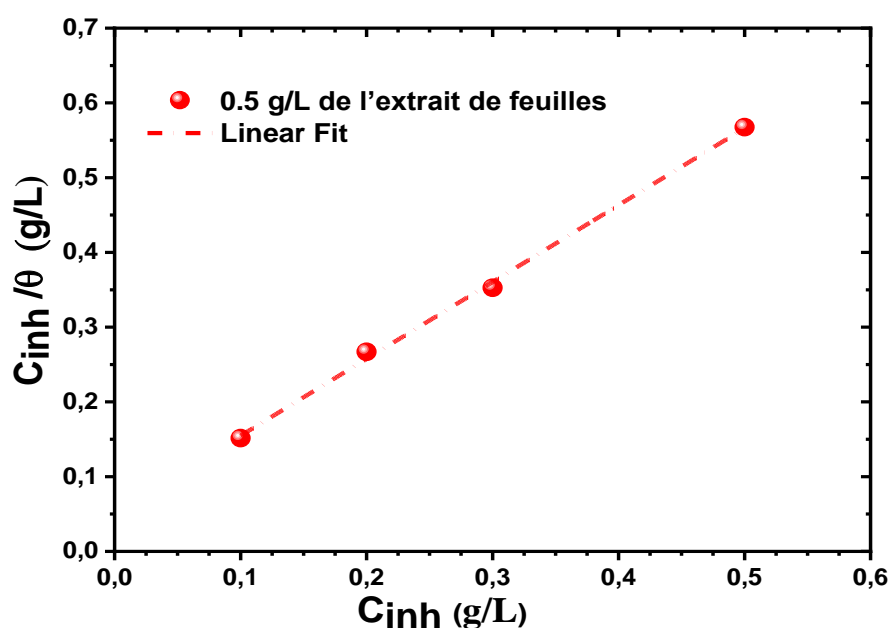


Figure III.14 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* pour l'acier doux dans un milieu acide HCl 1M.

La valeur de ΔG^0 négatif (-24,44 kJ/mol) obtenue dans cette étude (**Tableau III.6**), indique que l'adsorption des composés de l'extrait de feuilles sur la surface métallique est forte et spontanée. Selon, la littérature, les valeurs de ΔG^0 comprises entre - 20 et - 40 kJ/mol sont le signe respective d'une adsorption mixte chimique et physique des molécules par le transfert de charge entre les composés de l'extrait de feuilles et le métal, et la force d'attraction électrostatique entre la surface métallique et les composés riches en électrons (Boughoues et al, 2020 ; Alkathlan et al, 2015).

III.2.4. Effet de la température :

L'effet de la température a été également étudié pour une solution qui contient 0,5 g/l d'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L. Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur des extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L sur un acier doux dans le milieu HCl 1M, nous avons effectué des tests électrochimiques à différentes températures (25°C, 30°C, 35°C, et 40°C).

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données est très importante pour son utilisation. Les élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation de la couche inhibitrice et sa stabilité. La température constitue en effet, l'un des facteurs qui peut modifier le comportement des inhibiteurs dans un milieu agressif donné. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide a fait l'objet de nombreuses publications, citons Aljourani et al, qui ont ainsi étudié l'effet de la température sur l'efficacité du benzimidazole et ses dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans l'intervalle de 25 à 55°C (Aljourani et al, 2009). Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température.

Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L sur l'acier doux en milieu agressif HCl 1M, nous avons effectué des tests électrochimiques à différentes températures (25°C, 30°C, 35°C, et 40°C) pour une concentration de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L de 0,50 g/l. Les paramètres électrochimiques et thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.7**.

D'après les résultats obtenus, nous observons que les densités du courant (I_{corr}) augmentent avec l'accroissement de la température de 25°C à 40°C sans et avec extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* à 0,50 g/l dans HCl 1M, et que le potentiel de corrosion est peu modifié dans les mêmes conditions. La diminution de η % de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L avec l'augmentation de la température est une preuve de l'adsorption physique de l'extrait sur la surface de l'acier doux. En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont faciles à rompre dès que celle-ci augmente (Faustin, 2013).

En conclusion, l'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption – désorption en faveur du processus de désorption et conduirait à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi une diminution du pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* dans le milieu HCl 1M.

Tableau III.7 : Influence de la température sur l'efficacité de l'inhibition de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 0,50 g/l sur un acier doux dans HCl 1M.

	T(C°)	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	η (%)
Blanc	25	-500,79	348,98	58,57	/
	30	-491,01	368,71	30,46	/
	35	-497,17	421,35	27,17	/
	40	-493,03	474,27	21,84	/
Extrait de Feuilles	25	-501,54	41,55	389,63	88,09
	30	515,28	65,2	287,21	82,32
	35	508,71	90,14	151,82	78,61
	40	-503,75	144,88	96,37	69,45

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation (E_a), l'entropie d'activation (ΔS_a), et l'enthalpie d'activation (ΔH_a) sont donnés dans le **Tableau III.8**. Ils ont été calculés à partir des équations suivantes (Ouakki et al, 2020) :

$$\ln(I_{corr}) = \ln A + \left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III.5})$$

$$\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right) = \ln\frac{R}{N_a \times h} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (\text{Eq. III.6})$$

A : facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

h : constante de planck.

T : température absolue.

R : constante des gaz.

N_a : nombre d'Avogadro.

Tableau III.8 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 0,50 g/l.

Inhibiteur	R^2	$E_a(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_a(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_a(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
Blanc	0,971	16,324	13,784	-150,179
Extrait de Feuilles	0,994	63,179	60,639	-10,526

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a de l'acier doux avec et sans extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* ont été calculées en utilisant un ajustement linéaire de $\ln(I_{corr})$ en fonction de $(1/T)$ (**Figure III.15(a)**). Les coefficients de régression linéaire (R^2) sont proches de 1 ce qui indique que la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M peut être élucidée à l'aide du modèle cinétique.

La valeur de E_a avec l'inhibiteur à 0,50 g/l est quatre fois supérieure à celle de la solution en blanc, suggérant que la dissolution de l'acier doux est lente en présence d'inhibiteur. Donc l'utilisation de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* retarde le processus de corrosion. En effet, l'adsorption des ions sur la surface de l'acier doux en présence de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L est limitée par la haute barrière énergétique (E_a).

Les valeurs d'entropie et d'enthalpie ont été déterminées respectivement à partir de l'intersection et de la pente d'ajustement linéaire $\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right)$ en fonction de $(1/T)$ (**Figure III.15(b)**). Les valeurs positives de ΔH_a confirment que le processus de dissolution du métal est endothermique et que l'augmentation de cette valeur en présence de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 0,50 g/l est liée à la diminution du processus de corrosion de l'acier doux dans le milieu agressif HCl 1M (Ali et al, 2017 ; Satpati et al, 2020).

ΔS_a décrit le phénomène de désordre associé à la formation du complexe activé (complexe fer-molécules). L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique.

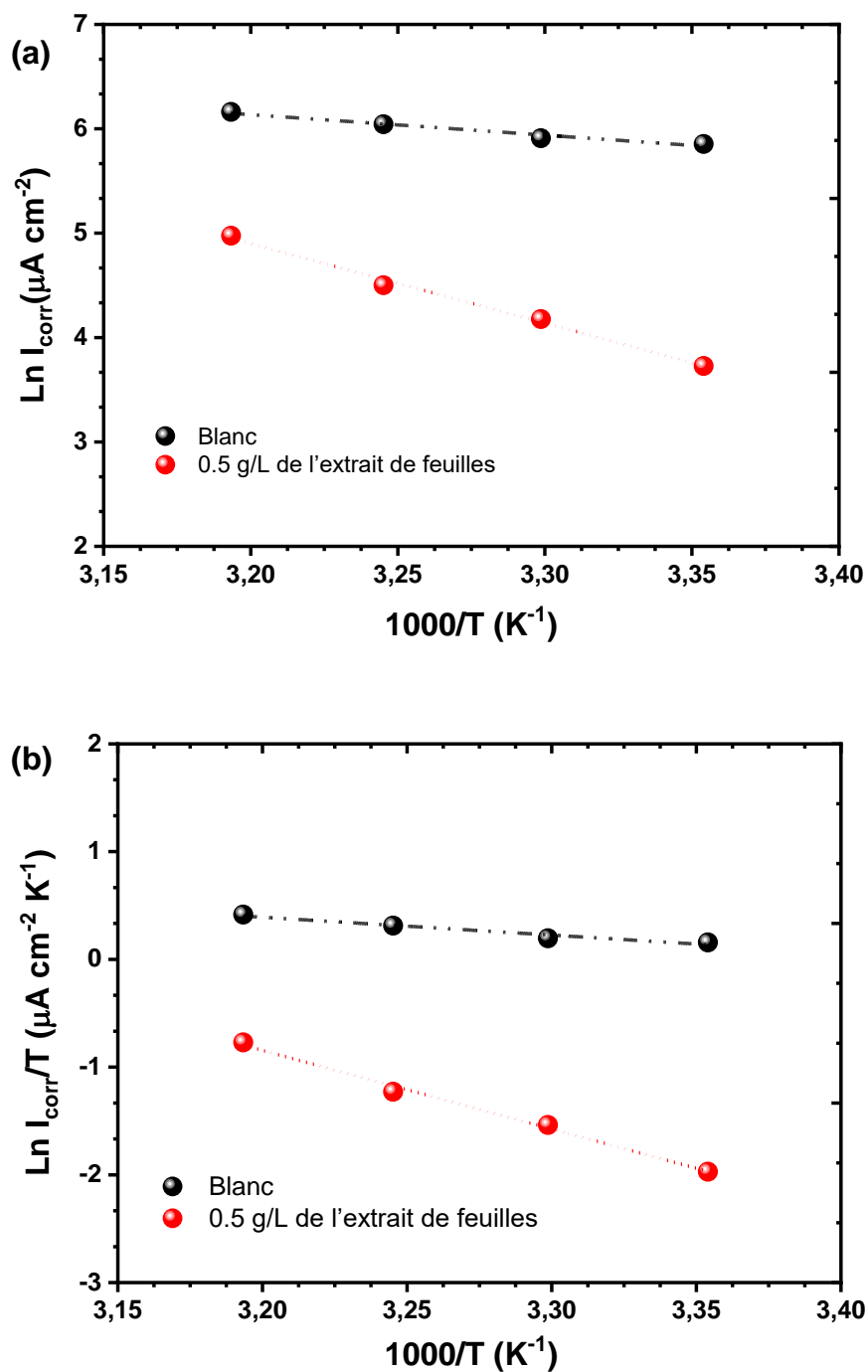


Figure III.15 : (a) Courbe d'Arrhenius $\text{Ln } (I_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$. (b) Tracés de la variation de $\text{Ln } (I_{\text{corr}}/T)$ vs, $1/T$ pour l'acier doux dans HCl 1M avec et sans extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 0,50 g/l.

III.3. Analyse par microscopie électronique à balayage :

Afin de confirmer la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier par l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à 0,1 g/l et 0,5 g/l, nous avons suivi l'état de surface de l'acier doux avec et sans extrait de feuilles après immersion de 24 h dans une solution de HCl 1M par microscopie électronique à balayage (MEB).

La surface de l'échantillon sans extrait de feuilles (**Figure III.16(b)**) est extrêmement endommagée par rapport à la surface avant immersion (**Figure III.16(a)**), la surface métallique perd sa rugosité et des déformations visibles en présence d'amas gris et quelques piqûres sont observées. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur.

L'ajout de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L à la solution corrosive diminue significativement cet endommagement même à faible concentration 0,1 g/l (**Figure III.16(c)**). L'extrait de feuilles couvre la totalité de la surface de l'acier doux et forme un film protecteur empêchant le contact entre la solution agressive et l'acier métallique. De plus l'augmentation de la quantité de l'extrait d'*Arbutus unedo* L de 0,1 g/l à 0,50 g/l (**Figure III.16(d)**) améliore la qualité de la protection à partir de la formation du film protecteur avec disparition des rayures superficielles causées par le papier abrasif SiC lors du polissage. Nous pouvons conclure que l'acier doux est presque exempt de corrosion en présence de l'inhibiteur, et surtout à la concentration de 0,5 g/l.

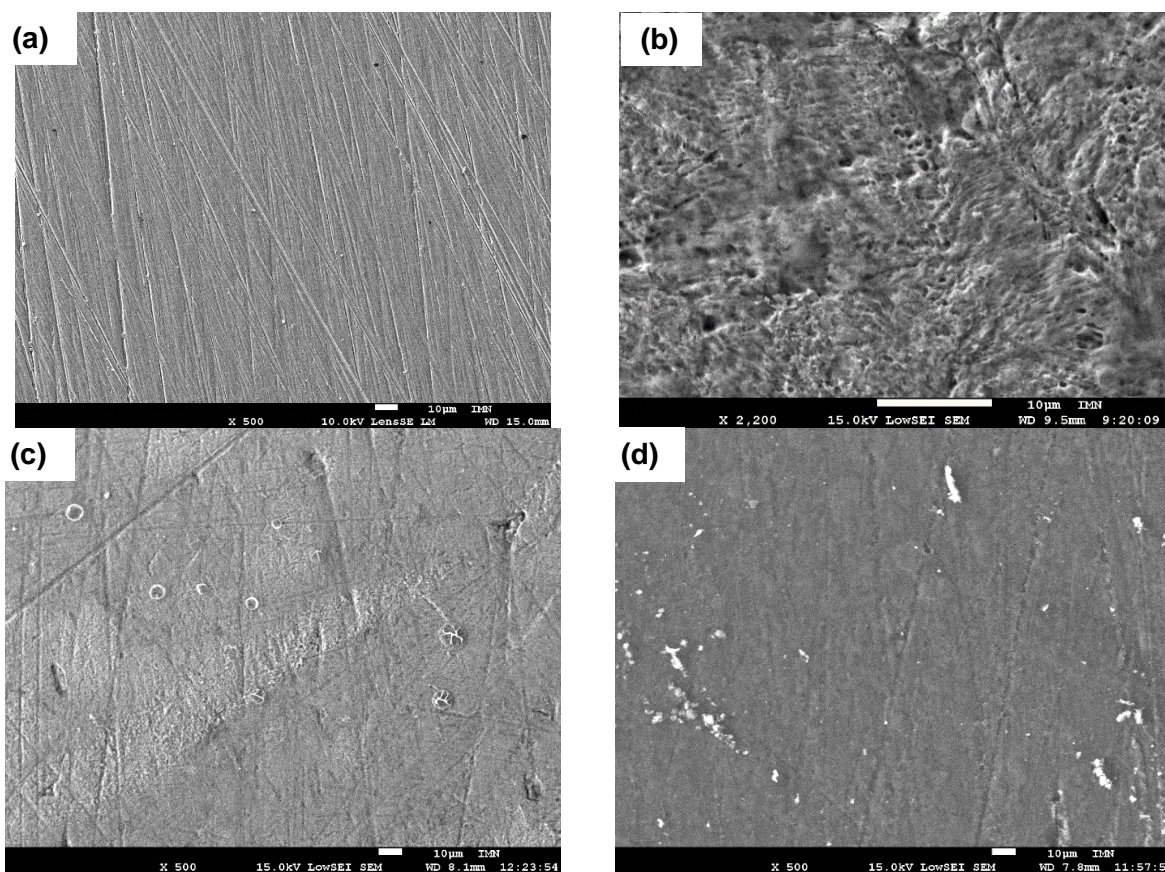


Figure III.16 : Images MEB de l'acier doux (a) avant immersion (b) après 24 heures d'immersion dans HCl 1M et sans inhibiteur (c) après immersion en présence de 0,1 g/l de l'extrait de feuilles (d) après immersion en présence de 0,5 g/l de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L.

III.4. Caractérisation des bandes par infrarouge à transformée de Fourier

Pour confirmer la présence des groupements fonctionnels dans les molécules organiques de l'extrait d'*Arbutus unedo* L, et pour l'analyse du film protecteur formé sur la surface de l'acier doux, nous avons effectué une analyse Infrarouge (DRIFT) à partir d'un spectrophotomètre Bruker avec un balayage de fréquences entre 400 et 4000 cm^{-1} (Figure III.17).

La bande de la liaison O – H est observée à 3322 cm^{-1} , la liaison C – H aromatique est observée à 3080 cm^{-1} , la bande de la liaison C – H aliphatique est observée à 2900 cm^{-1} . La bande observée à 1600 cm^{-1} est caractéristique du groupement carbonyle (ester, acide carboxylique, cétone, ou aldéhyde). Les bandes entre 1400 et 1250 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des groupements OH et/ou les groupements carbonyle (Dehghani et al,

2020 ; Bahlakeh et al, 2019), ainsi que la bande de déformation de CH aromatique qui apparaît à 1300 cm^{-1} . Les bandes entre $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de déformation des deux liaisons CH et NH.

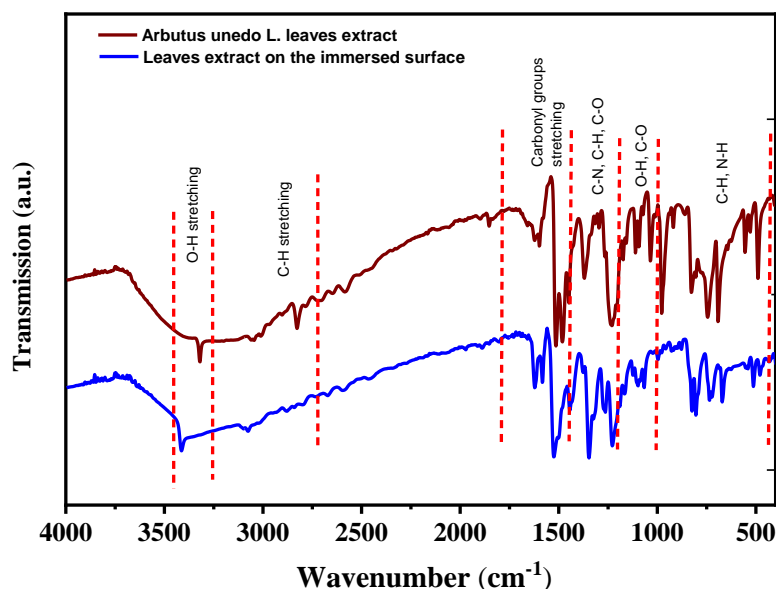


Figure III.17 : Spectres IR de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* avant immersion et sur la surface métallique immergée dans la solution HCl 1M.

III.5. Etude quantique

III.5.1. La protonation des principales molécules de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L*

La réactivité des deux principaux composés de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* (Bouزيد, 2015) a été évaluée à la fois sous forme neutre et protonée pour une corrélation entre les résultats expérimentaux et les propriétés électroniques et orbitales.

La tendance à la protonation des molécules organiques est généralement observée en solution acide. Les composés de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* peuvent être protonés pour fournir des espèces cationiques. La distribution (%) des formes neutres et protonées des molécules telles que la *quercétine* et la *catéchine* dans l'intervalle de pH entre 0 et 14 est présentée dans la **Figure III.18**. Nous observons que l'atome d'oxygène du groupement OH ($pK_a = 6,38$) de la *quercétine* est le site le plus favorable pour la protonation dans un milieu acide. Néanmoins, la forme neutre reste la forme la plus dominante dans l'intervalle de pH entre 0 et 7 (**Figure III.18(a)**). Dans le cas de la *catéchine* (**Figure III.18(b)**), la première forme protonée est observée à un pH qui varie entre 7 et 11, tandis que la forme neutre reste prédominante avec 100 % d'abondance en milieu acide.

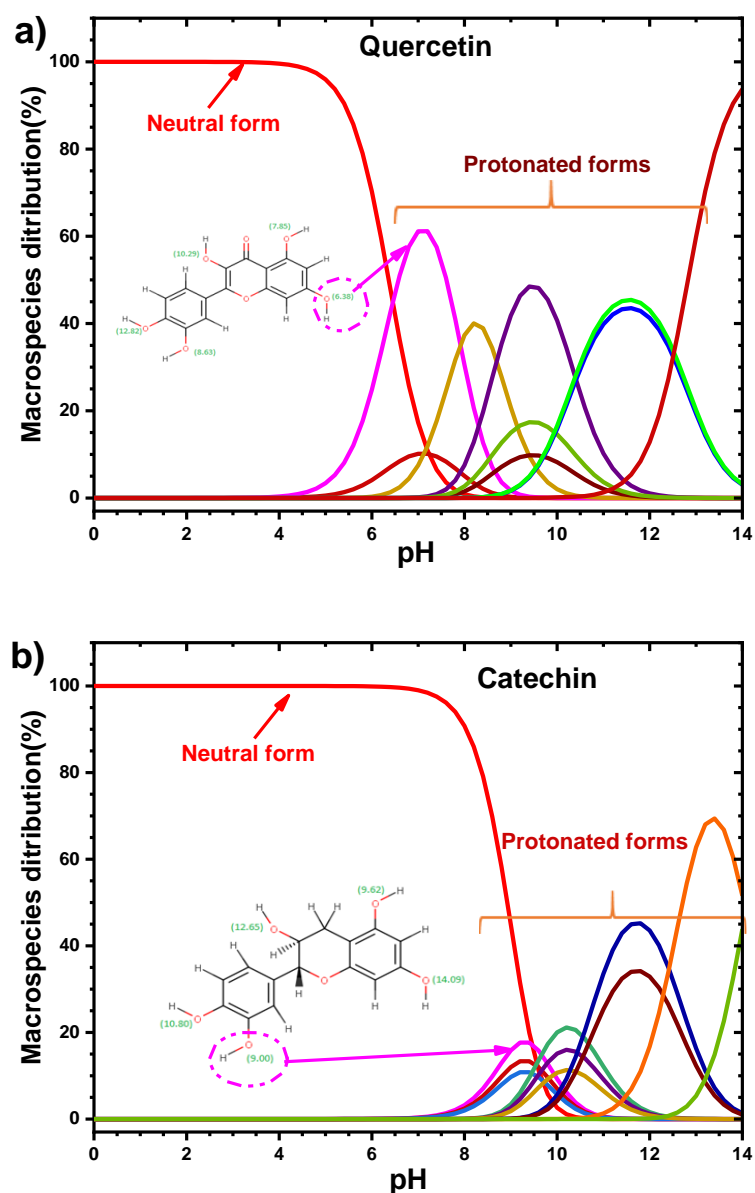


Figure III.18 : Distribution des formes neutres et protonées en fonction du pH des deux molécules (a) la quercétine (b) la catéchine.

III.5.2. Calculs de la chimie quantique

Les paramètres de chimie quantique calculés sont présentés dans le **Tableau III.9**. L'optimisation géométrique, la densité électronique, et les orbitales moléculaires frontières (FMO : *frontier molecular orbitals*) (HOMO, LUMO) sont présentées successivement dans la **Figure III.19** et la **Figure III.20**.

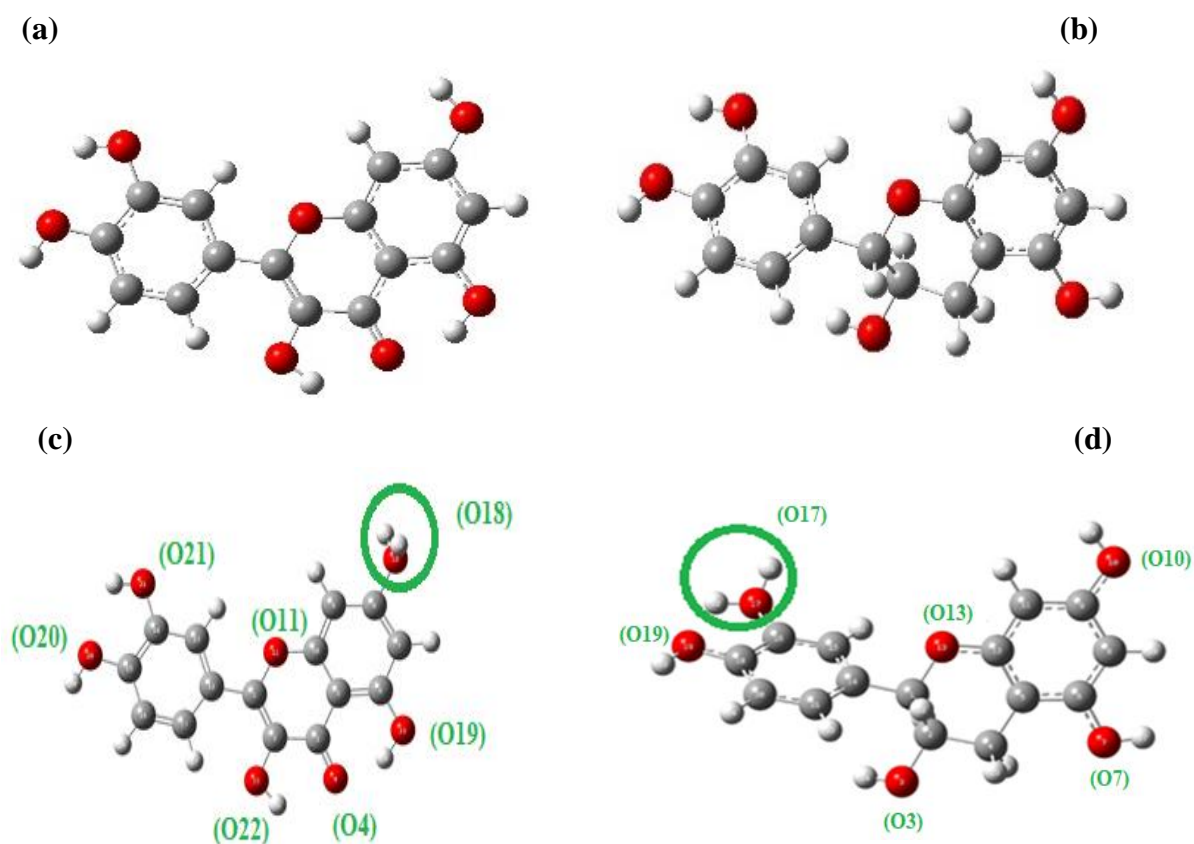


Figure III.19 : Structures moléculaires optimisées à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/6 – 311G++ (d, p) en phase gazeuse des formes neutres **(a) quercétine** **(b) catéchine**, et des formes protonées **(c) quercétine** **(d) catéchine**.

Les tracés 3D des formes neutres et protonées de la *quercétine* montrent une distribution homogène de la densité électronique HOMO et LUMO sur tous les noyaux aromatiques et groupements fonctionnels de la molécule. Par contre, la densité électronique est plus concentrée sur le cycle aromatique dans le cas de la *catéchine*. Cette répartition donne une indication générale des régions préférées pour une attaque électrophile ou nucléophile.

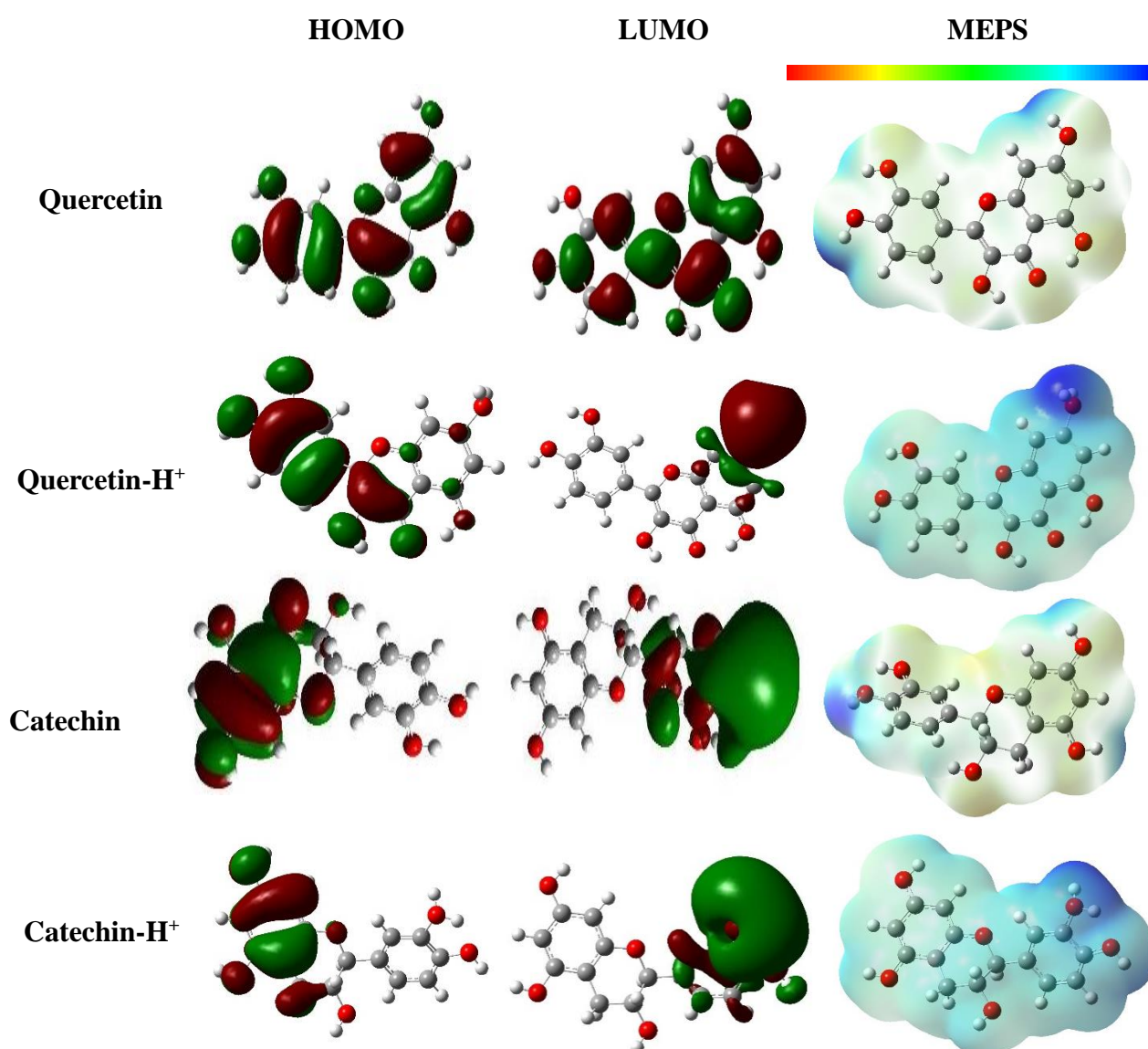


Figure III.20 : Distribution des densités HOMO et LUMO des formes neutres et protonées dans la phase gazeuse et les potentiels électrostatiques cartographiés sur la densité électronique et calculés par l'ensemble de bases B3LYP/6 – 311G++ (d, p).

Les valeurs de l'énergie E_{HOMO} de la *catéchine* et de la *quercétine* sont respectivement - 6,006 et - 5,994 eV (**Tableau III.9**). La *catéchine* et la *quercétine* sont considérées comme des molécules donneurs d'électrons pour les orbitales d inoccupées de Fe, avec une fraction d'électrons transférés ΔN élevé et qui vaut respectivement 0,689, et 0,770. La valeur positive de ΔN est liée à la capacité des molécules à céder un électron à la surface du métal, par contre

une valeur négative est liée à la capacité des molécules à capter un électron de la surface métallique. L'écart d'énergie ΔE décrit la stabilité électronique et la réactivité des molécules, et les petites valeurs sont associées à une bonne adsorption des molécules de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* à l'interface solution/acier doux (Dehghani et al, 2020 ; Boughoues et al, 2020).

La différence d'énergie de la *quercétine* (3,717 eV) est plus faible que celle de la *catéchine* (5,257 eV), ce qui lui confère une bonne adsorption, et donc elle présente une bonne activité d'inhibition. La forte adsorption de la *quercétine* est confirmée par la valeur élevée de la mollesse ($\sigma = 0,538$).

Tableau III.9 : Paramètres de chimie quantique calculés à partir de la DFT en utilisant l'ensemble de base B3LYP/6 – 311G ++ (d, p) pour les molécules inhibitrices en phases gazeuse et liquide, sous forme neutre et protonée.

Inhibitors	Total Energy (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	$\mu(D)$	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ΔN_{110}
Gas phase											
Catechin	-28071.448	-6.006	-0.748	5.257	3.227	6.006	0.748	3.377	2.628	0.380	0.689
Quercetin	-30053.835	-5.994	-2.277	3.717	5.328	5.994	2.277	4.136	1.858	0.538	0.770
Catechin-H ⁺	-28079.749	-8.317	-5.397	2.920	15.726	8.317	5.397	6.857	1.46	0.684	0.048
Quercetin-H ⁺	-30061.745	-8.580	-5.866	2.713	13.179	8.580	5.866	6.170	1.357	0.736	-0.082
Aqueous phase											
Catechin	-28072.040	-6.202	-0.734	5.468	4.243	6.202	0.734	3.468	2.734	0.365	0.645
Quercetin	-30054.325	-6.007	-2.344	3.663	7.581	6.007	2.344	4.176	1.831	0.545	0.770
Catechin-H ⁺	-28082.342	-6.273	-1.518	4.755	22.626	6.273	1.518	3.895	2.377	0.420	0.652
Quercetin-H ⁺	-30064.436	-6.236	-2.800	3.436	17.523	6.236	2.800	4.518	1.718	0.581	0.722

Dans le cas des formes protonées de la *quercétine* et de la *catéchine*, les valeurs d'écart énergétique ont diminué respectivement à 2,713 et à 2,920 eV, favorisant ainsi le caractère accepteur d'électrons avec une nouvelle distribution de la densité électronique. Les valeurs E_{HOMO} et E_{LUMO} des deux molécules protonées sont inférieures à celles des formes neutres (**Figure III.20**) ce qui diminue l'efficacité de céder des électrons au surface métallique, et augmente la tendance à accepter des électrons des orbitales d de Fe.

III.5.3. Résultats de simulation de la dynamique moléculaire

Les **Figures (III.21(a))** et **(III.21 (b))** montrent que la molécule de *quercétine* est absorbée parallèlement à la surface de Fe, ce qui lui confère une position idéale pour une interaction maximale et un revêtement de surface en acier doux. Ce comportement est lié au nombre d'hétéroatomes d'oxygène et de cycle aromatiques dans la molécule. De plus, la molécule de *quercétine* est plus proche de l'acier doux par rapport aux autres constituants de la solution agressive, confirmant la substitution de ces constituants par la molécule de *quercétine*, favorisant ainsi une protection maximale de la surface de l'acier doux.

La vue de côté et de dessus (**Figure III.21 (c))** et (**Figure III.21 (d))**, montrent que l'orientation de la molécule de *catéchine* est moins parallèle, et les trois cycles aromatiques ne sont pas alignés dans le même plan, cela diminue le nombre de sites actifs capables d'interagir avec la surface métallique. Les valeurs d'énergies d'interaction (E_{int}) et l'énergie de liaison ($E_{liaison}$) de la *quercétine* et de la *catéchine* sont présentées dans le **Tableau III.10**. La valeur négative de l'énergie d'interaction (E_{int}) est le signe d'une interaction stable et élevée entre les structures probables de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* et la surface du métal, cela pourrait être également exprimé en terme d'énergie de liaison qui est égale à $-E_{int}$, dont la valeur élevée est le signe d'une configuration stable. Dans notre cas, les valeurs de l'énergie de liaison de la *quercétine* et de la *catéchine* sont successivement 613,265 et 594,057 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces résultats montrent une forte et spontanée adsorption des composants de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* sur la surface métallique, en formant un film vert sur la surface.

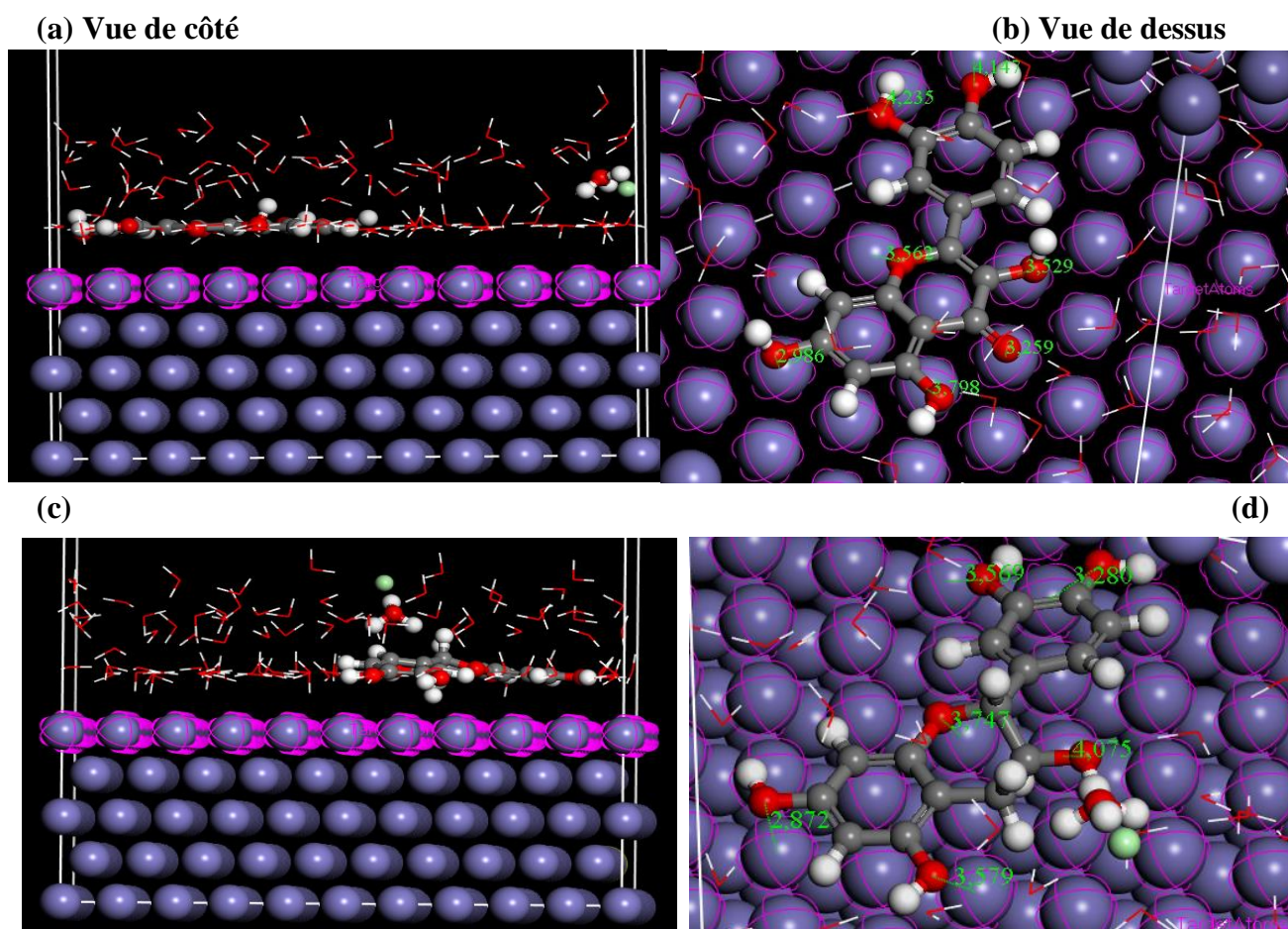


Figure III. 21 : (a), (b) Vue de côté et de dessus de la *quercétine* ; (c) et (d) Vue de côté et de dessus de la *catéchine*.

Tableau III. 10 : Energies calculées à partir des simulations dynamiques moléculaires pour l'adsorption sur surface Fe (110).

	$E_{\text{intra}}(\text{kJ/mol})$	$E_{\text{Liaison}}(\text{kJ/mol})$
Fe(110)+ quercetin+H ₃ O ⁺ +Cl ⁻ +100H ₂ O	-613.265	613.265
Fe(110)+ catechin.+ H ₃ O ⁺ +Cl ⁻ +100H ₂ O	-594.057	594.057

III.5.4. Mécanisme d'inhibition

Sur la base des études électrochimiques et théoriques effectuées, les molécules d'*Arbutus unedo L* ont été adsorbées à la surface du métal et forme un film protecteur qui limite l'attaque de l'eau et de HCl, diminuant considérablement le processus de corrosion. L'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* est riche en composés phénoliques et notamment en flavonoïdes, ce qui lui donne une bonne activité antioxydante. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion contre la solution agressive HCl 1M est représenté dans la **Figure III. 22**. Les composés organiques de

l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* ont été adsorbés sur la surface métallique par interaction entre les électrons libres des hétéroatomes et les orbitales d vacantes des atomes de Fer, ainsi que les électrons π des cycles aromatiques qui peuvent également faire un don au site actif du Fer à partir d'une adsorption chimique. De plus l'adsorption physique peut prendre place par interaction électrostatique. L'efficacité de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo L* en tant qu'inhibiteur organique est principalement liée à sa capacité d'être adsorbé sur la surface métallique, avec la substitution des molécules d'eau qui se trouvent sur la surface par les molécules constituant l'extrait de feuilles, et cela selon la réaction suivante (Moretti et al, 2013) :

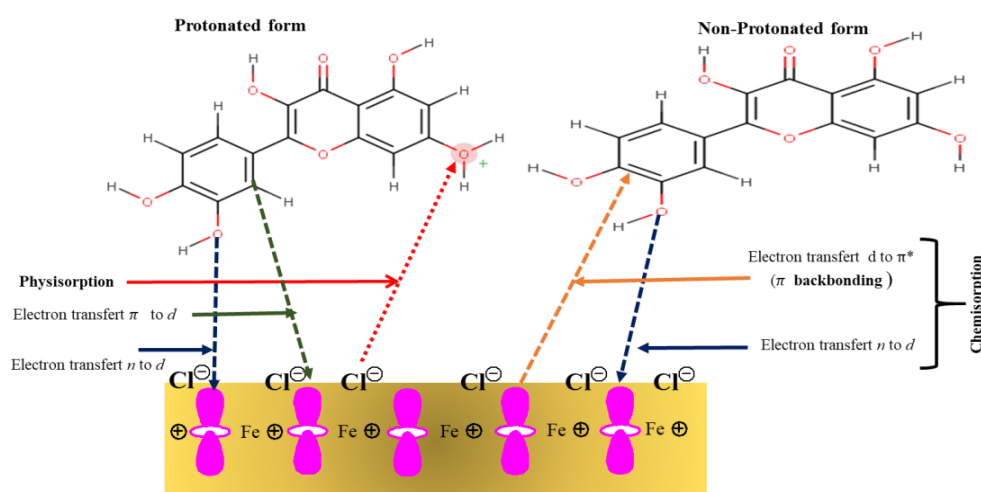


Figure III. 22 : Mécanisme d'adsorption proposé sur une surface de fer dans le milieu acide HCl

Références bibliographiques

A

Ali AI, Mahrous YS (2017). Corrosion inhibition of C – steel in acidic media from fruiting bodies of melia azedarach L extract and a synergistic Ni²⁺ additive. RSC Adv. 7: 23687 – 23698.

Alijourani J, Raeissi K, Golozar MA (2009). Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. Corrosion Sci.51: 1836 – 1843.

Alkathlan HZ, Khan M, Abdullah MMS, AlMayouf AM, Badjah – HadjAhmed AY, AlOthman ZA, Mousa AA (2015). Anticorrosive assay – guided isolation active phytoconstituents from Anthemis pseudocotula extracts and a detailed study of their effects on the corrosion of mild steel in acidic media. RSC. Adv. 5: 54283 – 54292.

Asmaa N, Abdelaziz G, Boulanouar B, Carbonell – Barrachina AA, Cano – Lamadrid M, Noguera – Artiaga L (2019). Chemical composition, antioxidant activity and mineral content of *Arbutus unedo* (leaves and fruits). J. Microbiol. Biotechnol. Food. Sci. 8: 1335 – 1339.

B

Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Delghani A, Ramezanzadeh M (2019). Novel cost – effective and high performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution. Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations. J. Mol. Liq. 283: 174 – 195.

Benchekroun K, Dalard F, Rameau JJ, ElGhazali A (2002). Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1M. Partie II: Etude des propriétés inhibitrices du 2 – aminothiophénol et du 2 – aminophenyl disulfure par spectroscopie d'impédance. New. J. chem. 26: 946 – 952.

Bessah R, Benyoussef EH (2014). Essential oil composition of Erica Arborea L leaves from Algeria. J. essent. Oil – Bearing plants. 17: 931 – 935.

Boughoues Y, Benamira M, Messaadia L, Bouider N, Abdelaziz S (2020). Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium. RSC Adv. 10: 24145 – 24158.

Bouid K (2015). Contribution à l'étude des options de valorisation de l'espèce *Arbutus unedo* L dans l'ouest Algérien. Thèse de doctorat en sciences de l'environnement. Université Djillali Liabès de Sidi Bel – Abbès.

C

Carocho M, Ferreira ICFR (2013). A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food. Chem. Toxicol.* 28(5): 1453 – 1461.

Chen CW, Ho CT (1995). Antioxidant properties of polyphenols extracted from green and black tea. *J. Food. Lipids.* 2: 35 – 46.

D

Delghani A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B (2020). Experimental complemented with microscopic (electronic/atomic) – level modeling explorations of *Laurus nobilis* extract as green inhibitor of carbon steel in acidic solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 84: 52 – 71.

Delghani A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Mostafatabar AH (2020). Construction of zinc – centered metal – organic film with high anti – corrosion potency through covalent – bonding between the natural flavonoïd – based molecules quercetin/divalent – zinc: computer modeling (integrated – DFT & MC/MD)/electrochemical – surface assessments. *J. Ind. Eng. Chem.* 88: 382 – 395.

Djabou N, Dib MEA, Allali H, Benderb A, Kamal MA, Ghalem S, Tabti B (2013). Evaluation of antioxidant and antimicrobial activities of the phenolic composition of Algerian *Arbutus unedo* L roots. *Pharmacognosy journal.* 5: 275 – 280.

Doukani K, Tabak S (2014). Profil physicochimique du fruit de “Lenj” (*Arbutus unedo* L). *Nature et Technol.* 12: 53 – 66.

Dupin P, Savignac A, Lattes A (1982). Hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées. Correlation propriétés – structure. *Informations chimie.* 169: 228.

F

Farasat M, Khavari – Nejad RA, Nabavi SMB, Namjooyan F (2014). Antioxidant activity, total phenolics and flavonoïd contents of some edible green seaweeds from northern coasts of the persian gulf. Iranian. J. Pharm. Res. 13(1): 163 – 170.

Faustin M (2013). Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Thèse de doctorat en chimie. Université des Antilles et de la Guyane.

K

Kachkoul R, Housseini TS, Mohim M, El Habbani R, Miyah Y, Lahrichi A (2019). Chemical compounds as well as antioxidant and litholytic activities of *Arbutus unedo* L leaves against calcium oxalate stones. J. Integ. Med. 17(6): 430 – 437.

Karagözler A A, Erdağ B, Calmaz Emek Y, Uygun DA (2008). Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas hastata*. Food. Chem. 111: 400 – 407.

Keleş H, Keleş M, Dehri I, Serindağ O (2008). Adsorption and inhibitive properties of aminobiphenyl and its Schiff base on mild steel corrosion in 0,5 M HCl medium. Colloids surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 320: 138 – 145.

Khoudali S, Left DB, Essaqui A, Zertoubi M, Azzi M, Benaissa M (2014). Etude de l'activité antioxydante et de l'action anticorrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L) du Maroc. J. Mater. Environ. Sci. 5(3): 887 – 898.

Kilicgun H, Altiner D (2010). Correlation between antioxidant effect mechanisms and polyphenol content of *Rosa Canina*. Pharmacognosy magazine. 6(23): 238.

L

Liu L, Sun Y, Laura T, Liang X, Ye H, Zeng X (2009). Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of Kudingcha made from *Ilex Kudingcha* CJ Tseng. Food. Chem. 112: 35 – 41.

M

Majhenic L, Kerget MS, Knez Z (2007). Antioxidant and antimicrobial activity of guarana seed extracts. Food. Chem. 104: 1258 – 1268.

Mendes L, De Freitas V, Baptista P, Carvalho M (2011). Comparative antihemolytic and radical scavenging activities of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) leaf and fruit. Food. Chem. Toxicol. 49(9): 2285 – 2291.

Moretti G, Guidi F, Fabris F (2013). Corrosion inhibition of the mild steel in 0,5 M HCl by 2 – butyl – hexahydropyrrolo[1,2 – b][1,2]oxazole. Corr. Sci. 76: 206 – 218.

Moualek I (2018). Activités biologiques de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* de la region de Tizi – Ouzou. Thèse de doctorat en sciences biologiques. Université Mouloud Mammeri, Tizi – Ouzou.

Mrabti HN (2018). Etude pharmacologique toxicologique de l'*Arbutus unedo* L au Maroc. Thèse de doctorat en sciences du médicament. Université Mohammed V de Rabat. Maroc.

Q

Oliveira I, Coelho V, Baltasar R, Pereira JA, Baptista P (2009). Scavenging capacity of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) leaves on free radicals. Food. Chem. Toxicol. 47(7): 1507 – 1511.

Orak HH, Yagar H, Isbilir SS, Demirci AS, Gümüs T, Ekinçi N (2011). Evaluation of antioxidant and antimicrobial potential of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) lead. Food. Sci. Biotech. 20(5): 1249 – 1256.

Ouakki M, Galäi M, Rbaa M, Abousalem AS, Lakhrissi B, Touhami ME, Cherkaoui M (2020). Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel. J. Mol. Liq. 319: 114063.

S

Sandhar HK, Kumar B, Prasher S, Tiwari P, Salhan M, Sharma P (2011). A review of phytochemistry and pharmacognosy of flavonoïds. Int. Pharm. Sci. 1(1): 25 – 41.

Satpati S, Saha SK, Suhasaria A, Banerjee P, Sukul D (2020). Adsorption and anti – corrosion characteristics of vanillin Schiff bases on mild steel in 1M HCl: experimental and theoretical study. RSC Adv. 10: 9258 – 9273.

Su MS, Shyu YT, Chien PJ (2008). Antioxidant activities of citrus herbal product extracts. Food. Chem. 111: 892 – 896.

T

Talbi H, Boumaza A, El – Mostafa K, Talbi J, Hilali A (2015). Evaluation de l'activité antioxydante et la composition physico – chimique des extraits méthanoliques et aqueux de la *Nigella Sativa* L. *J. Mater. Environ. Sci.* 6(4): 1111 – 1117.

Tao Z, Li Y, Peng X, Su H, Han L, Liu G (2020). Electrochemical studies of prothioconazole as a novel corrosion inhibitor for copper in acidic solutions. *RSC Adv.* 10: 21517 – 21529.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail a été vraisemblablement consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M par l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L. Biodégradable et respectueux de l'environnement, l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* est une bonne substance pour la protection de l'acier en milieu acide.

Dans une première partie, l'étude que nous avons entreprise s'inscrit dans les perspectives de la caractérisation et la valorisation des espèces végétales médicinales poussant à l'état spontané dans l'est Algérien, sachant que l'usage des plantes médicinales constitue un vrai patrimoine de l'être humain. Leur importance dans le domaine de la santé est très accentuée durant ces dernières années, grâce aux thérapeutiques qu'elles procurent. Cette diversité en propriétés biologiques est liée aux vertus thérapeutiques attribuées à une gamme extraordinaire de molécules bioactives synthétisées par la plante comme des molécules chimiques qui protègent contre les maladies, tels que les antioxydants.

Dans le même contexte nous avons mis en relief les potentialités thérapeutiques de l'*Arbutus unedo* L de la région de Jijel, à travers la caractérisation du profil chimique, en particulier sa composition en polyphénols et en flavonoïdes, leur quantification et la détermination du pouvoir antioxydant à partir du test de piégeage du radical DPPH et du test de la réduction du fer (FRAP).

La quantification par les méthodes spectrophotométriques ont révélé que l'extrait de la phase n – butanolique représente le taux le plus élevé 219,46 mg EAG/g en polyphénols totaux par le réactif Folin – ciocalteu, et 174,66 mg EQ/g en flavonoïdes totaux par le réactif trichlorure d'aluminium. Les deux extraits de feuilles d'*Arbutus unedo* L (Acétate d'éthyle et n – butanol) ont montré une bonne activité antioxydante sachant que la moyenne d'IC₅₀ (AcOEt) est de 1,94 µg/ml, et celle de n – butanol est de 3,94 µg/ml.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés inhibitrices de la corrosion de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L, en essayant d'évaluer le pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles sur l'acier doux en milieu HCl 1M. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la concentration et de la température sur le processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur, par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique).

Des analyses de surface ont également été réalisées par l'intermédiaire de la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus sous l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 0,50 g/l avec un pourcentage d'efficacité de 88 %. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants cathodique et anodique, ce qui prouve que l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L est un inhibiteur mixte (cathodique et anodique).

Les diagrammes d'impédance (diagramme de Nyquist) ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges, sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, d'où l'augmentation de la boucle capacitive en fonction de l'augmentation de la concentration.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle de 25°C à 40°C. Nous observons que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice de l'extrait de feuilles d'*Arbutus unedo* L. En effet, pour une concentration de 0,50 g/l l'activité inhibitrice diminue de 88,09 % à 25°C à 69,45 % à 40°C. De plus, les études ont montré que l'adsorption de l'inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir pour l'extrait d'*Arbutus unedo*. Les résultats obtenus lors de cette étude ont aussi permis de mettre en évidence la physisorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux à travers plusieurs paramètres thermodynamiques. La diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température suggère aussi la physisorption des molécules du film protecteur. L'étude quantique a aussi confirmé ces résultats.

Des études en chimie théorique ont été entamées, par le calcul chimique quantique (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (MD) pour corréliser entre la structure moléculaire des composés sur la conformation des espèces inhibitrices adsorbées sur les surfaces métalliques et l'énergie d'interaction entre eux.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- D'élargir le champ d'études d'autres familles de plantes médicinales en améliorant les méthodes d'extraction qui peuvent donner de meilleurs rendements, en utilisant des solvants moins toxiques.

- D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures. Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présent dans les additifs actuels, et leur dissémination progressive dans l'environnement.
- Utilisation d'autres techniques d'analyses, comme la microscopie à force atomique (AFM), et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).
- Compléter l'étude théorique par les dernières techniques utilisées. Les simulations de la fonction de distribution radiale (RDF) et au déplacement carré moyen (MSD).