

Université d'El Oued



Premier Séminaire National sur l'Electrochimie  
Méthode et Applications

**Actes du Séminaire 1SNEMA, Vol. 1 (2014)**

Du 7 au 8 mai 2014



Site du séminaire : <http://www.actsci.jfas.info>



Lab. Chim.

Cher(e)s participant(e)s,

C'est avec le plus grand plaisir que nous vous accueillons à El Oued, la ville aux mille coupoles, où se déroule le premier séminaire national sur l'électrochimie – méthodes et applications - organisé conjointement par le laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes VTRS et la faculté des sciences et de la technologie de l'Université d'El Oued. Ce séminaire ayant pour objectif de rassembler des chercheurs et enseignants-chercheurs de l'ensemble de pays afin qu'ils discutent et partagent leurs résultats scientifiques en rapport avec les thèmes retenus pour ce séminaire à savoir : l'évaluation de l'activité biologique des substances naturelles, la détection des substances toxiques et le suivi de formation des dépôts.

A cette occasion, le comité d'organisation du premier séminaire national sur l'électrochimie – méthodes et applications et l'administration de la faculté des sciences et de la technologie expriment leurs vifs remerciements et leur entière reconnaissance à l'administration centrale de l'université d'El Oued et à tous les partenaires commerciaux qui ont assuré par leur généreuse contribution matérielle ou financière le succès de ce premier séminaire nationale sur l'électrochimie méthodes et applications.

Fait à El Oued, le 19 avril 2014

Le Président du Comité Scientifique du Séminaire

Professeur Touhami LANEZ



## COMITÉ SCIENTIFIQUE

### PRÉSIDENT

Prof. Touhami LANEZ, Université d'El Oued, Faculté des Sciences et de la Technologie,  
Département des Sciences de la Matière, B. P. 789, El Oued 39000.

### MEMBRES

Prof. Aziz KADRI, Université de Tizi-Ouzou.

Prof. Belkacem NESSARK, Université Sétif 1.

Prof. Kamel BELMOKRE, Université de Skikda.

Prof. Mokhtar SAIDI, Université de Ouargla.

Prof. Mohamed Ridha OUAHRANI, Université d'El Oued.

Prof. Tahar DOUADI, Université de Sétif 1.

Prof. Ali OURARI, Université de Sétif 1.

## COMITE D'ORGANISATION

### COORDINATEUR

Abdelhamid KHELEF, Université d'El Oued.

### MEMBRES

Zoheir TIR, Université d'El Oued.

Redha AHMED, Université d'El Oued.

Mohamed DEHAMCHIA, Université d'El Oued.

Salah LAOUINI, Université d'El Oued.

Naima BENCHIKHA, Université d'El Oued.

Abdelkrim REBIAI, Université d'El Oued.

Nacer CHAABIA, Université d'El Oued.

Noureddine TAMMA, Université d'El Oued.

Soufiane BENHAMIDA, Université d'El Oued.

Ali CHEMSA, Université d'El Oued.

# **Programme du 1<sup>er</sup> Séminaire National sur L'électrochimie-Méthodes Et Applications**

**Mercredi 7 Mai 2014**

**Auditorium de l'université d'eloued**

**08 : 00 – 09 : 00**

[Hall d'entrée]

**Enregistrement**

**09 : 00 – 10 : 00**

[Amphithéâtre]

**Cérémonie d'ouverture**

- Allocution de Monsieur le Doyen de la faculté des sciences et de la technologie.
- Présentation du séminaire par Monsieur le chef du département des sciences de la matière.
- Statistique du séminaire par Monsieur le président du comité scientifique

**10 : 00 – 10 : 30**

**Pause café**

**Médiatèque de l'université d'eloued**

**10 : 30 – 11 : 00**

[Amphithéâtre]

**Session plénière 1**

Président de session: Pr. Ali Ourari

Les polymères organiques conducteurs et leurs applications électrochimiques et électroniques,

Prof. Nessark Belkacem (Université de Setif).

**11 : 00 – 12 : 30**

[Amphithéâtre]

**Communications Orales**

**Session 1**

Président de session: Pr. Aziz Kadri

- Evaluation de risque mutagène et cancérigène de pesticide Dicofol dans la région d'El Oued (Algérie),  
Mlle. Ghenabzi AImane (UniversitéUSTHB).
- Étude et caractérisation électrochimique de formation de dépôt mince sur le cuivre,  
Mr. Belhadj Fateh (Université de M'sila).

- Étude électrochimique, synthèse et caractérisation de deux dérivés du fluorene,  
Mr. Mosbah Belaidi Salima (Université de Constantine.)
- Étude phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante de l'extrait éthanolique d'une lamiacée: thymus ciliatussspcoloratus,  
Mlle. Kholkhal Fatima ( Université de Tlemcen).
- Dosage du plomb dans le khôl traditionnel par voltamétrie cyclique,  
Mr. Saha Ali El-Mehdi (Université d'El Oued).

12 : 00 – 14 : 00

**Déjeuner**

14 : 00 – 15 : 30

[Amphithéâtre]

### **Communications Orales**

#### **Session 2**

Président de session: Pr.Kamel Belmokre

- The study of the behavior of  $\text{CaCO}_3$  in the presence of sodium citrate on stainless steel by electrochemical way,  
Mlle. Karar Amina (Université de Sétif).
- Effet des conditions climatiques et du sol sur la composition phénolique et l'activité antioxydante des aubergines violettes pourpres,  
Mlle. Boubekri Chérifa (Université d'El Oued).
- Antioxydant activity evaluation of four varieties of Algerian common dates (phoenix dactyliferaL) cultivars by cyclic voltammetric techniques,  
Mlle. Gaiaba Zineb (Université de Ouargla).
- Evaluation of antioxydant activity and polyphenolic contents of two south Algerian eggplants cultivars,  
Mlle. Djouadi Assia (Université de Ouargla).
- L'étude électrochimique de tartrate double de sodium et potassium comme inhibiteur des dépôts de calcaire dans les conduites d'eau potable,  
Mr. Henni Abdellah (Université de M'sila).

15 : 30 – 15 : 45

Pause café

15 : 45 – 16 : 15

[Hall]

### Session poster

- P1 :Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide,  
Mlle. Berdjouh Nawal (Université d'El Oued).
- P2:Assessing the stability of form film on the surface of two shades of copper alloys used in central electric Skikda,  
Mr. Babouri Laidi (Université de Skikda).
- P3 : Synthèse, structure, et caractérisation électrochimiques de nouveau polyazomethine,  
Mr. Baghdouche Ammar Khelifa (Université Constantine1).
- P4:Electrochemical study of the initial stages of Bi electrodeposited on Cu substrates,  
Mr. Boudinar Salem (UniversitéTizi-Ouzou).
- P5 :Étude électrochimique de la protection de l'acier e24 contre la corrosion par clioquinol,  
Mr. Mezhoud Bilel (Université Constantine1).
- P6 :Synthesis of a novelfamily of ni (iii)-  $\alpha$ -dioximes complexes by electrochemicalprocess,  
Mlle. Kichou Nora (Université de Tizi-Ouzou).
- P7: synthesis, crystal structure and electrochemical studies of new ligand  
Mlle. Samra. Rahmouni (Université de Setif).

16 : 15 – 17 : 30

[Amphithéâtre]

### Communication orales

#### Session 3

Président de session: Pr.Mokhtar Saidi

- Electrochemical determination of ethanol, 2- propanol and 1-butanol on glassy carbon electrode modified with nickel oxide film,  
Mr. Benchettara Abdelhakim, USTHB, Alger

- Complexes de métaux de transition - bases de Schiff. synthèse, caractérisations spectrales et électrochimique. Approche biomimétique dans les réactions d'oxydation d'oléfines.  
Mr. Ouari Kamel (Université Sétif-1)
- Étude par impédancemétrie électrochimique de la formation du film de sulfates de métaux au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud,  
Mlle. Belaid Amina (Université d'El Oued)
- SnO thin film grown by electrochemical method and its application in environment,  
Mlle. Kaizra Salima (USHTB, Alger).

## Jeudi 8 Mai 2014

08 : 30 – 09 : 00

[Amphithéâtre]

### Session plénière 2

Président de session: Prof. Tahar Douadi

Comportement électrochimique des ithiolethiones, Prof. Saidi Mokhtar (Université de Ouargla)

09 : 00 – 10 : 15

[Amphithéâtre]

### Communications Orales

#### Session 3

Président de session: Pr Mohamed Ridha Ouahrani

- Electrochemical determination of polyphenols content in Algerian bee pollen,  
Mr. Abdelkerim Rebiai (Université de Ouargla).
- Square wave LogP determination of ferrocene derivatives,  
Mr. Ahmedi Reda (Université d'El Oued).
- Formation d'une couche d'oxyde  $Al_2O_3$  sur l'aluminium dans divers milieux,  
Mlle. Ramli Nesrine (USTHB, Alger).
- Étude par impédancemétrie électrochimique de la formation du film de sulfates de métaux au niveau des installations industrielles et des



puits pétroliers de la région Ourhoud,  
Mlle. Belaid Amina ( Université d'El Oued).

**10 : 15 – 10 : 30**

**Pause café**

**10 : 30 – 11 : 00**

[Hall]

**Session poster**

- P7:Study of the effect of temperature on omega-3 and omega-6 contents in fats food and oliveoil,  
Mlle. Djouadi Assia ( Université de Ouargla).
- P8:Phytochemical study and in vitro antimicrobial activity of pistacialentiscus l. (pistaciaceae) in boumerdes mountainous region (Algeria),  
Mlle. Bendifallah Leila ( Université de Boumerdes).
- P9:Mott-Schottky and EIS characterisation of oxide films formed on titanium immersed in sodium oxalate buffer solution,  
Mlle. Sadi Oufella Lynda (USTHB, Alger ).
- P10:Etude électrochimique de nouvelle molécule : 2-[5-(methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2ylidene]-1,3,4,6tétrathiapentalène,  
Mlle. Siham Tiaouinine ( Université de Tébessa).
- P11:Estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfates au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région Ourhoud,  
Mr. Zane Fouad ( Université d'El Oued).
- P12:Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux.  
Mlle. Kir Imane ( Université d'El Oued).
- P13:Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud ,  
Mlle. Chenguel Rym ( Université d'El Oued).

**11 : 00 – 12 : 15**

[Amphithéâtre]

**Communication orales**

**Session 4**

Présidentde session: Prof. NESSARK Belkacem

- Évaluation de l'activité antioxydante des polyphénols extraits de deux variétés de capsicumannuum L. de la région d'el-oued par voltampérométriecyclique,  
Mr. Khelef Abdelhamid (Université d'El Oued).
- Le rôle des éléments d'addition dans la corrosion de l'aluminium,  
Mlle. Allouche Leila Lamia( Université de Skikda).
- Polymérisation électrochimique et caractérisation de la polyaniline,  
Mlle. Harfouche Nesrine (Université de Sétif 1).
- Etude de l'Electropolymérisation de l'Aniline en Présence de l'Ion 5-para-Ferrocényl-1,2-Dithiole-3-Thione,  
Mr. Hadjadj Mouhamed (Université de Ouargla).

**12 : 15 – 12 : 30**

[Amphithéâtre]

**Cérémonie de clôture**

**12 : 30 – 14 : 00**

**Déjeuner**

**Visite touristique**

## Table des matières

### Thème I

#### Evaluation de l'activité biologique des substances naturelles et étude du comportement électrochimique

EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY AND POLYPHENOLIC CONTENTS OF TWO SOUTH ALGERIAN EGGPLANTS CULTIVARS .....	13
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM 6060 DANS L'HYDROXYDE DE SODIUM MODIFIE PAR DEPOT ORGANIQUE .....	20
ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANT DE L'EXTRAIT METHANOLIQUE D'UNE LAMIACÉE: <i>Thymus ciliatus</i> ssp <i>coloratus</i> .....	36
EVALUATION DE RISQUE MUTAGENE ET CANCEROGENE DE PESTICIDE DICOFOL UTILISES PAR LES AGRICULTEURS DANS LA REGION D'EL-OUED .....	43
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ETHANOL, 2- PROPANOL AND 1-BUTANOLON GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH NICKEL OXIDE FILM .....	48
PHYTOCHEMICAL STUDY AND IN VITRO ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF PISTACIALENTISCU (PISTACIACEAE) IN BOUMERDES MOUNTAINOUS REGION (ALGERIA) .....	57
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF POLYPHENOLS CONTENT IN ALGERIAN BEE POLLEN .....	66
ANTIOXIDANT ACTIVITY EVALUATION OF FOUR VARIETIES OF ALGERIAN COMMON DATES (PHOENIX DACTYLIFERA L) CULTIVARS BY CYCLIC VOLTAMMETRIC TECHNIQUE.....	74
EVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE DES POLYPHÉNOLS EXTRAITS DE DEUX VARIÉTÉS DE CAPSICUM ANNUM LDE LA RÉGION D'EL-OUED PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE .....	81
COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION - BASES DE SCHIFF.....	92
SYNTHESE, CARACTERISATIONS SPECTRALES ET ELECTROCHIMIQUE. APPROCHE BIOMIMETIQUE DANS LES REACTIONS D'OXYDATION D'OLEFINES.....	92

### Thème II

#### Détection des substances toxiques et valorisables et corrosion

DOSAGE DU PLOMB DANS LE KHOL TRADITIONNELLE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE .....	104
--	-----

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA PROTECTION DE L'ACIER E24 CONTRE LA CORROSION PAR CLIOQUINOL.....	117
ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NOUVELLE MOLECULE : 2-[5-(METHYLAMIDOCARBONYL)-1,3-DITHIOL-2-YLIDENE]-5-[4,5-BIS(PENTYLTHIO)-1,3-DITHIOL-2 YLIDENE]-1,3,4,6- TETRATHIAPENTALENE .....	123
ETUDE DE L'INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA DISSOLUTION ANODIQUE D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU AQUEUX .....	127
SQUARE WAVE LOGP DETERMINATION OF FERROCENE DERIVATIVES.....	131
Etude de l'Electropolymérisation de l'Aniline en Présence de 5-para-Ferrocényl-1,2-Dithiole-3-Thione. ....	141
SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF NEW LIGAND .....	152

### Thème III

#### Suivi de formation des dépôts

ETUDE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE FORMATION DE DEPOT MINCE SUR LE CUIVRE.....	160
Polymérisation électrochimique et caractérisation de la polyaniline.....	164
EFFET DE CONCENTRATION DE L'OXYGENE SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAU MODIFIE.....	168
THE STUDY OF THE BEHAVIOR OF CaCO <sub>3</sub> IN THE PRESENCE OF SODIUM CITRATE ON STAINLESS STEEL BY ELECTROCHEMICAL WAY.....	174
L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE TARTRATE DOUBLE DE SODIUM ET POTASSIUM COMME INHIBITEUR DES DEPOTS DE CALCAIRE DANS LES CONDUITES D'EAU POTABLE. ....	181
ELECTROCHEMICAL STYDY OF THE INITIAL STAGES OF Bi ELECTRODEPOSITED ON Cu SUBSTRTE .....	188
SYNTHESE, STRUCTURE, ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES DE NOUVEAU POLYAZOMETHINE .....	195
FORMATION D'UNE COUCHE D'OXYDE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SUR L'ALUMINIUM DANS DIVERS MILIEUX .....	203
ESTIMATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE DE LA DEPOSITION D'UN FILME SULFATE AU NIVEAU DES INSTALLATIONS DE PRODUCTION ET DE TRAITEMENT DES HYDROARBURES DE LA REGION OURHOUD.....	210
OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INHIBITION DES SELS INSOLUBLES AU NIVEAU DES INSTALLATIONS ET DES PUITTS PETROLIERS DE LA REGION OURHOUD .....	215

# Thème I

**Evaluation de l'activité biologique des  
substances naturelles et étude du  
comportement électrochimique**

## EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY AND POLYPHENOLIC CONTENTS OF TWO SOUTH ALGERIAN EGGPLANT CULTIVARS

Assia Djouadi <sup>\*1,2</sup>, Touhami Lanez <sup>2</sup> and Chérifa Boubekri <sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Ouargla, Sciences of matter department, PO Box 511, 30000, Ouargla, Algeria

<sup>2</sup>University of El Oued, VTRS Laboratory, PO Box 789, 39000, El Oued, Algeria

[assia.lmd@gmail.com](mailto:assia.lmd@gmail.com)

Tel.: +213(0)32223543; fax: +213(0)32223013.

### Abstract

Concentration of polyphenolic compounds and antioxidant activity in eggplants (*Solanum melongena* L.) seem to depend on cultivar, maturity stage, environmental conditions and the part of the fruit. In this work, the polyphenolic content and antioxidant activity of pulp, whole fruit and peel from fresh dark-purple and white eggplant varieties cultivated in Southern Algeria were measured. Total phenolic content were determined by Folin-Ciocalteu test, and antioxidant activity measured using cyclic voltammetry. Correlations between antioxidant activity and total phenolic content were also examined.

Within each cultivar, the total phenolic content and antioxidant activity were highest in the peels, followed by the whole fruit and the pulp. In the peel, whole fruit and pulp the dark-purple eggplant had the highest total phenolic contents and the highest total antioxidant activities. Total phenolic content was positively associated with total antioxidant activity in pulp, whole fruit and peel. These results demonstrate that phenolic compounds have a significant contribution to the total antioxidant activity which varies considerably depending on the part of the fruit and of the eggplant cultivar analyzed.

**Keywords:** *Solanum melongena* L.; antioxidant capacity; total phenolic content; cyclic voltammetry.

### 1. INTRODUCTION

Eggplant (*Solanum melongena* L.) originating from Asia is one of the most widespread vegetables in the world [1], is consumed throughout the world and contains a variety of phytochemicals such as phenolics and flavonoids that provide important health benefits [2]. Phenolics show high biological activity [3-5]. They have antioxidant, antibacterial and immunostimulant properties.

There is a big diversity of eggplant cultivars on the market varying in shape, size and color, the most common ones being dark purple or violet [1]. Eggplant fruit commonly known as aubergine, melanzana, garden egg, brinjal, or patlican is ranked amongst the top ten vegetables in terms of antioxidant capacity due to the fruit phenolic constituents [6]. The two varieties cultivated eggplant in Algeria are dark purple and white and are widely used in cooking; their highest growing season is from November to January. As only a few information concerning the total phenolic contents and antioxidant activity of eggplant from Algeria can be found in literature[7], the present study aimed to:

- ✓ Determine the phenolic content that exist in two south Algerian eggplants varieties
- ✓ Measure the in vitro antioxidant activities,
- ✓ Determine correlations between antioxidant activities and total phenolic content.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Chemical

Ethanol (99%), was purchased from Sigma-Aldrich Co. ascorbic acid (99.7%), sodium carbonate (99%), were both purchased from Merck Co. Folin-Ciocalteu reagent was purchased from biochemchemopharma Co (Canada). all other reagents used were of analytical grade.

### 2.2. Plant material

Dark purple and white eggplant fruits were purchased fresh from a local market in Guemar (El-Oued), Algeria in November 2011. After collection, the samples were analysed for phenolic contents and antioxidant evaluation.



**Fresh Dark Purple Eggplant (FDPE)**



**Fresh White Eggplant (FEW)**

**Fig. 1:**Two varieties of eggplant used in this study.

### 2.3. Extraction of eggplant constituents

Immediately after receipt of fresh eggplant, alleggplant samples was cleaned and peeled using a kitchen knife, and the pulp and the peel of the fruit were separated. Each part was chopped into small pieces.The fresh samples were then extracted with130 mL of ethanol for 2 hours using

Soxhlet apparatus. The samples were then filtered using Whatman filter No. 4 paper; the filtrate was recovered and evaporated using a rotavapor at reduced temperature and pressure. After evaporation the residue was re-dissolved in ethanol and filtered (this consists the ethanolic fraction EF), the remaining insoluble materials were re-dissolved in water and filtered (this consists the aqueous fraction AF). All dry fractions were sealed in a glass flask and stored at low temperature until used.

#### 2.4. Total phenolic content

The total phenolic contents of the eggplant samples were measured using a colorimetric Folin-Ciocalteu method [8]. 0.1 mL of the extract was diluted with ultrapure water to 1 mL; 0.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent diluted ten fold with ultrapure water was then added. After a period of 3 minutes, 2 mL of saturated sodium carbonate solution was added. The mixture was incubated at room temperature for 30 minutes. The absorbance was measured against a blank at 760 nm using Shimadzu UV-Vis-1800 spectrophotometer. The measurement was compared to a standard curve of prepared gallic acid solutions (10 points from 3 to 300 mg/L) and expressed as milligrams of gallic acid equivalents per 100 g of dry extract.

#### 2.5. Evaluation of antioxidant capacity

The measurement of the antioxidant capacity of the studied eggplant samples was performed using an electrochemical method based on cyclic voltammetry techniques. Cyclic voltammetry measurements were performed using PGP301 potentiostat (radiometer analytical SAS) connected to an electrochemical cell with a volumetric capacity of 50 mL containing a glassy carbon working electrode, a Pt wire counter electrode and an Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reference electrode. The potential was swept in direct scanning mode starting from -200 to +1000 mV with a scanning rate of 100 mV/s. The antioxidant capacity was obtained using the current density of the anodic curve of the voltammogram. The calibration graph is obtained by plotting the current density of the anodic curve of the voltammogram of each sample of the standard versus its concentration. Ascorbic acid was used as a standard in the calculation of antioxidant capacity of the studied sample of eggplant because of its wide spreading in nature and also because its anodic current density displays excellent linearity toward ascorbic acid concentrations [9,10].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Total phenolic content

Polyphenols, the large group of phytochemicals, are known to act as antioxidants [11,12]. Table 1 shows the total phenolic content of different parts of two eggplant varieties (FDPE and FWE) from Algeria. The total amounts of phenolic values of different parts extract ranged from 548.77 mg to 15.29 mg GA/100 g extract (see Table 1).



**Table 1:** Total phenolic content (mg gallic acid equivalents/100 g dry extract) of different parts of eggplant cultivars

Cultivar	EF			AF		
	Whole fruit	Pulp	Peel	Whole fruit	Pulp	Peel
FDPE	20.14	24.13	548.77	19.47	23.78	82.31
FWE	30.51	25.29	87.82	15.43	15.29	41.30

Eggplant peels in two fraction (EF and AF) possess higher contents of total phenolic compounds compared to pulp and whole fruit but the peel of FDPE cultivar showed significantly higher phenolic content as compared to the FWE. Among all different parts of two eggplant varieties studied, significant differences in total phenolic content were found in comparisons between FDPE and FWE, and significant differences from each other were found between EF and AF.

In general, the phenolic content of different parts of ethanolic extracts decreased as follows: peel > whole fruit > pulp for FWE whereas decreased in the following order: peel > pulp > whole fruit for FDPE.

### 3.2. Evaluation of antioxidant capacities

In order to express the antioxidant capacity of different parts of the eggplant extracts in equivalent terms of ascorbic acid equivalent antioxidant capacity (AEAC), different concentrations of the standards ascorbic acid (0.018 to 0.190 g/L) were plotted versus the anodic current density obtained from different cyclic voltammograms at pH 7 in 0.2 M phosphate buffer solution as a supporting electrolyte using a 3 mm-diameter glassy carbon electrode. The equation obtained from the linear calibration graph in the studied concentration range for ascorbic acid is,  $y = 126.03x + 1.929$  (where  $y$  represents the value of the anodic current density and  $x$ , the value of standards concentration, expressed as mg/mL), with a correlation coefficient of  $R^2 = 0.998$ .

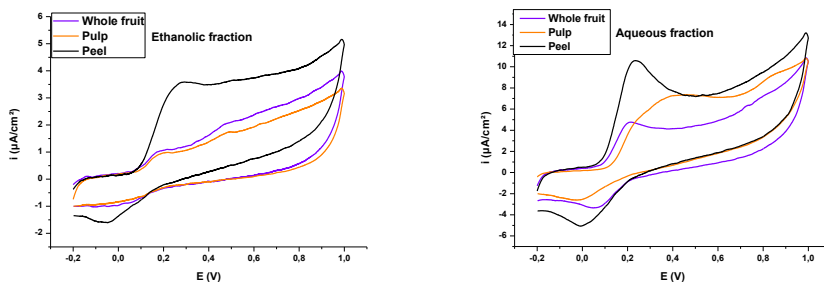
The total antioxidant capacity was calculated based on the following equation:

$$TAC = \frac{C_1}{C_2}$$

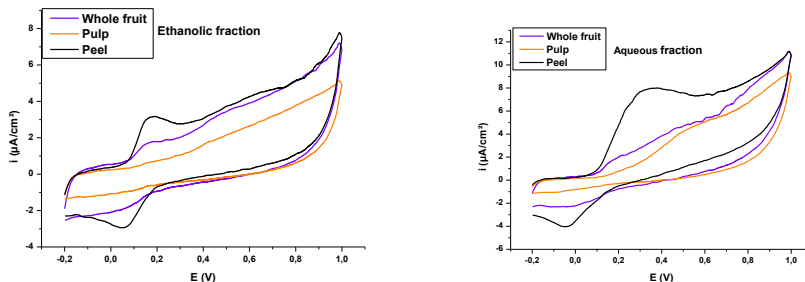
Where TAC is total antioxidant capacity,  $C_1$  is the eggplant sample extract concentration (mg/mL) calculated by replacing the current density obtained from different voltammograms of sample extracts in the equation  $y = 126.03x + 1.929$ ,  $C_2$  is the sample concentration in the electrochemical cell (g/mL)

Figure 2 show different voltammograms of different parts of dark purple and white eggplant, each voltammogram shows one oxidation peak and one reduction peak. This reversible electrochemical

behavior may indicate that, under this electrochemical conditions, the ethanolic eggplant extract contain a different polyphenolic content of that of the standard ascorbic acid.



**Fig. 2:** Cyclic voltammograms of different parts of fresh dark purple eggplant in pH 7, 0.2 M phosphate buffer solution at scan rate 100 mV/s.



**Fig. 3:** Cyclic voltammograms of different parts of fresh white eggplant in pH 7, 0.2 M phosphate buffer solution at scan rate 100 mV/s.

The total antioxidant capacity expressed as mg AA / 100g of dry extract of different parts of eggplant extracts calculated from the equation  $y = 126.03x + 1.929$  obtained from the calibration graphs for ascorbic acid is summarized in Table 2.

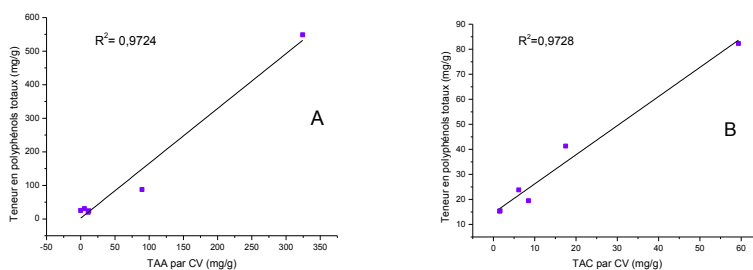
**Table 2:** Antioxidant capacities (mg ascorbic acid/100g of dry extract) of different parts of the two different varieties of eggplant

Variety	parts	Ascorbic acid antioxidant capacities (mg/g)	
		EF	AF
FDPE	Whole fruit	10.91	8.50
	Pulp	11.83	6.13
	Peel	324.34	59.33
FWE	Whole fruit	5.40	1.63

Pulp	-	1.50
Peel	89.52	17.50

Like the total phenolic content, also the antioxidant activity vary considerably depending of the part of the fruit and of the eggplant cultivar analyzed. As it can be seen from table 2, the ethanolic fraction of peel extracts have the highest AEAC values of 324.34 and 89.52 mg/g for dark purple and white eggplant respectively, followed by pulp of dark purple variety and finally 10.91 and 5.40 mg/g for the whole fruit of dark purple and white variety respectively. However the pulp of white eggplant variety does not have any measurable antioxidant capacity using cyclic voltammetry techniques. On the other hand, the higher antioxidant values of eggplant peels is due to the presence of nasunin (delphinidin-3-*p*-coumaroylrutinoside-5-glucoside), the most common eggplant anthocyanin present in the dark purple of eggplant peels. The presence of which was first reported by Kuroda and Wada [1,13]. Also, it was shown that anthocyanins extracts from eggplant peels extracts exhibited higher antioxidant values [1]. The results of this study were consistent with a number of previous studies which state that eggplants possessed strong antioxidant capacity and that the value varied between eggplants parts and cultivars [2,7,14].

There was a significant positive correlation between total phenolic content and antioxidant activity and in pulp, whole fruit and peel (see Figure 4).



**Fig. 4:** Correlation of total phenolic content and antioxidant capacity for extract from different parts of eggplant (A) ethanolic Fraction, (B) aqueous Fraction.

#### 4. CONCLUSION

In this study we investigated relations between fruit color, polyphenols, and antioxidant activities of two eggplant cultivars. The polyphenol content and antioxidant activities for the dark purple eggplant were different from that of the white eggplant cultivars. The fresh dark purple cultivar eggplant showed significantly higher phenolic content and antioxidant activity as compared to white. Considering the results for different parts of two cultivars studies, fresh peel of dark purple

eggplant variety has the highest antioxidant capacity. The antioxidant activity of the two fresh cultivar correlated well with the total phenolic content.

## 5. ACKNOWLEDGMENT

Authors are grateful to Mr. Ali Tliba from Laboratoire de Valorisation et Technologies des Ressources Sahariennes (VTRS) staff and Mr. Abdelkarim Rebiai senior lecturer for their assistance in electrochemical and spectrophotometric analysis.

## 6. REFERENCES

- [1] Sadilova E., Stintzing F.C., Carle R., Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen. 61, 2006, 527-535.
- [2] Akanitapichat P., Phraibung K., Nuchklang K., Prompitakul S., Food Chem Toxicol. 48, 2010, 3017-3021.
- [3] Lattanzio V., Food Chem. 24, 1987, 37-50.
- [4] Babic I., Amiot M. J., Nguyen C., Acta Hort. 343, 1993, 123-128.
- [5] Leja M., Stodolak B., Mareczek A., Rozek S., Wojciechowska R., Folia Hort. 9, 1997, 59-69.
- [6] Cao G., Sofic E., Prior R. L., J. Agric. Food Chem. 44, 1996, 3426-3431.
- [7] Boubekri C., Rebiai A., Lanez T., J. Fundam. Appl. Sci. 4, 2012, 16-25.
- [8] Scalbert A., Monties B., Janin G., J. Agric. Food Chem. 37, 1989, 1324-1329.
- [9] Laskar R.A., Sk I., Roy N., Begum N.A., Food Chem. 122, 2010, 233-237.
- [10] Barros L., Falcao S., Baptista P., Freire C., Vilas-Boas M., Ferreira ICFR., Food Chem. 111, 2008, 61-66.
- [11] Bors W., Michel C., Stettmaier K., Methods Enzymol. 335, 2001, 166-180.
- [12] Rice-Evans C., Miller N., Paganga G., Trends Plant Sci. 2, 1997, 152-159.
- [13] Mazza G. and Miniati E. Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains. Boca Raton/FL, USA: CRC Press, 1993, 301-305.
- [14] Singh A.P., Luthria D., Wilson T., Vorsa N., Singh V., Banuelos G.S., Pasakdee S., Food Chem. 114, 2009, 955-961.

## COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM 6060 DANS L'HYDROXYDE DE SODIUM MODIFIE PAR DEPOT ORGANIQUE

Samah Chellali<sup>1</sup>, Fateh Belhadj<sup>1</sup>, Cheikh Mokrani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des matériaux inorganiques, Département de chimie, Faculté des sciences, Université de M'sila, 28000.

e-mail : [CHELLALI-Samah@live.fr](mailto:CHELLALI-Samah@live.fr)

### 1. Introduction

Les alliages d'aluminium sont très couramment employés compte tenu de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur légèreté. A titre d'exemple, un avion comme l'Airbus A380 est composé à 61% d'alliages d'aluminium. Cependant ces alliages sont sensibles aux phénomènes de corrosion localisée dans les environnements dans lesquels ils évoluent.

Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger ces matériaux contre la corrosion d'une manière durable. La majorité des travaux publiés sont focalisés sur l'utilisation de l'aluminium pur comme matériaux d'électrode afin de contrôler la vitesse de corrosion, l'effet des inhibiteurs ou d'une espèce ajoutée à la matrice d'aluminium. C'est pour cela que nous avons choisi d'étudier l'effet de gluconate de sodium sur le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al 6060 (famille Al-Mg-Si largement appliquée dans l'industrie architecturale) dans l'hydroxyde de sodium. Cette dernière solution est utilisée industriellement pour le traitement chimique de l'aluminium.

Dans la présente communication, pour mieux comprendre le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al6060 dans l'hydroxyde de sodium et pour contrôler l'effet de gluconate de sodium, nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques (évolution de potentiel au circuit ouvert, mesure de la résistance de polarisation, voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et gravimétrique (perte de masse). A la fin de cette étude nous avons remarqué que :

- L'augmentation de la concentration de NaOH décale les potentiels au circuit ouvert vers des potentiels plus positifs. Ces courbes présentent également des puits ce qui montre l'attaque agressive de la surface de l'aluminium.

- Les mesures de la résistance de polarisation (méthode de Stern) nous ont confirmé les observations enregistrées au cours de l'analyse de l'évolution du potentiel au circuit ouvert.

- A partir des tracés de Tafel nous avons pu montrer que l'augmentation de la concentration de NaOH conduit à une forte attaque de la surface, alors que l'ajout de gluconate de sodium en petite concentration mène à la constance des densités de courant de corrosion.

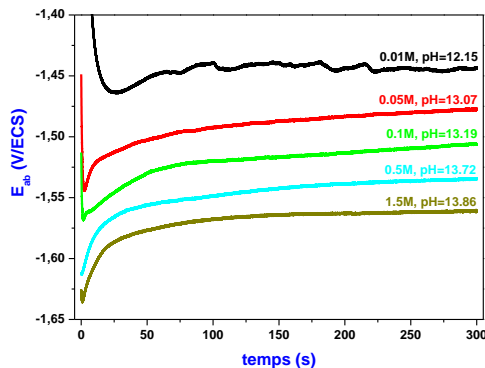
- Enfin, l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis de déterminer les résistances de transfert de charge et l'électrolyte ainsi que la capacité de double couche et confirme les résultats obtenus par les autres techniques.

**Mots – clés:** Al6060, corrosion de l'aluminium, dépôt organique, hydroxyde de sodium, techniques électrochimiques.

## I. Comportement électrochimique de l'Al6060 dans le NaOH

### I.1. Evolution du potentiel à l'abandon

On suit l'évolution du comportement électrochimique de notre échantillon dans la solution de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentrations à fin de comprendre le mécanisme réactionnelle qui se fait à l'interface électrode/électrolyte.



**Figure I.1.** Variation du potentiel à l'abandon d'électrode d'aluminium Al6060 dans une solution d'hydroxyde de sodium (xM, x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.5M).

Les tableaux suivants donnent les différents résultats obtenus lors de cette étude.

**Tableau I.1 :** l'immersion de l'aluminium dans NaOH à différentes concentrations.

[NaOH] (M)	0.01	0.05	0.1	0.5	1.5
pH	12.15	13.07	13.19	13.72	13.86
$E_{ab}$ (V)	-1.44	-1.47	-1.50	-1.53	-1.56

**Tableau I.2** les valeurs de la résistance de polarisation  $R_b$  pour différentes concentrations de NaOH et différentes vitesses de balayage  $V_b$ . Branche anodique.

		Branche anodique									
$V_b(\text{mV/s})$		0.2	1	5	10	15	20	25	30	40	50
$[\text{NaOH}](\text{M})$											
$R_p$ ( $\text{Ohm.cm}^2$ )	0.5	3.44	3.41	3.42	3.17	3.33	3.19	3.20	2.76	3.23	3.07
	1	1.09	2.01	1.62	2.06	1.86	2.43	2.35	1.80	1.93	1.75

**Tableau I.3** les valeurs de la résistance de polarisation  $R_b$  pour différente concentration de NaOH et différente vitesse de balayage  $V_b$  . Branche cathodique.

		Branche cathodique									
$V_b(\text{mV/s})$		0.2	1	5	10	15	20	25	30	40	50
$[\text{NaOH}](\text{M})$											
$R_p$ ( $\text{Ohm.cm}^2$ )	0.5	2.71	3.58	3.08	2.88	3.73	2.89	3.51	3.81	3.25	3.59
	1	1.06	1.76	1.90	1.96	1.96	1.89	1.67	1.75	1.70	1.88

## I.2. Courbes de polarisation

Comme une caractérisation électrochimique, je fait la voltampérométrie cyclique d'une façon de séparer les deux branches anodiques et cathodiques. Le tableau suivant donne le résultat de cette manipulation.

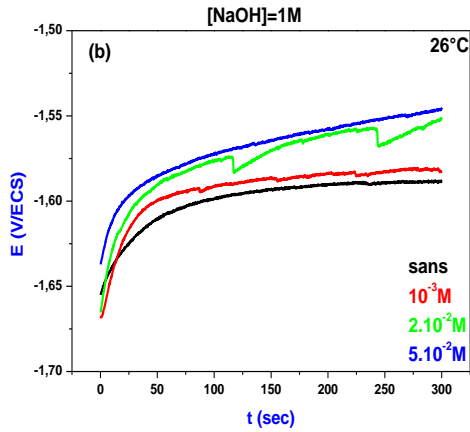
**Tableau I.4** les valeurs de  $E_{\text{corr. Anod}}$  et  $E_{\text{corr. Cathd}}$  obtenues à partir la figure I.2.

$[\text{NaOH}] (\text{M})$	0.01	0.05	0.1	0.5	1.5
$E_{\text{corr. Anod}}(\text{V})$	-1.47	-1.50	-1.52	-1.56	-1.57
$E_{\text{corr. Cathd}} (\text{V})$	-1.47	-1.51	-1.52	-1.56	1.58

## II. L'effet de l'ajout de Gluconate de sodium

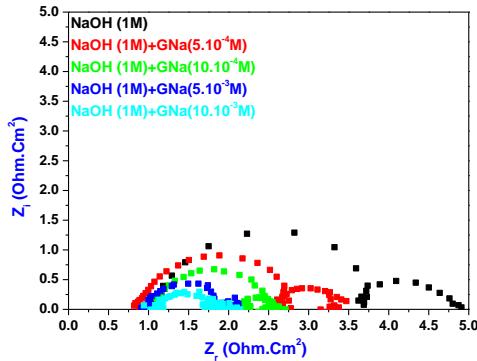
### II.1. Evolution du potentiel à l'abandon

D'après la figure suivante, nous concluons que l'augmentation de concentration de gluconate de sodium fait un décalage de potentielle d'abandon, qui signifie que la gluconate de sodium donne un caractère corrosif.



**Figure I.2.** Variation du potentiel a l'abondan d'électrode d'aluminium Al6060 dans la solution d'hydroxyde de sodium (1M)+Glyconate de Na (xM,  $x=10^{-3}$ ,  $2.10^{-2}$ ,  $5.10^{-2}$  M).

**II.2 L'analyse par l'impédance électrochimique :**



**Figure I.3 :** les spectres d'impédances électrochimiques de l'aluminium

**Tableau I.5** Les valeurs de  $Z_R$ ,  $Z_S$  et  $Z_{TC}$  obtenues à partir de la figure I.3.

[NaOH] (M)	[GNa] (M)	$Z_S$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$Z_R$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$Z_{TC}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )
1	0	1.226	3.135	4.361
1	$5.10^{-4}$	0.927	1,846	2.773
1	$10.10^{-4}$	1.086	1,420	2.506
1	$5.10^{-3}$	0.993	0.904	1.897



1	$10.10^{-3}$	1.118	0.767	1.885
---	--------------	-------	-------	-------

**Remerciements :**

Je remercie mon encadrant : Docteur Cheikh MOKRANI pour l'encouragement et la disponibilité.

## ETUDE ELECTROCHIMIQUE, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE DEUX DÉRIVÉS DU FLUORÈNE

Salima Mosbah\*, Ammar. Khalifa Baghdouche, Leila. Bencharif

*Laboratoire de Chimie des Matériaux de Constantine, Équipe d'électrochimie, Département de  
Chimie, Faculté des Sciences, Université Constantine 1, Route d'Aïn El Bey, Constantine.*

Email : [salimacne@yahoo.fr](mailto:salimacne@yahoo.fr)

Fax : 031907482 Tél : 0772785146

### Abstract

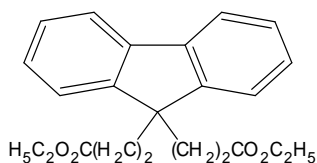
During his last years, a group of researchers from the URA439 was interested in the electrochemical synthesis, study and use of derivatives of fluorene polymers. In particular, position 9 can insert various groups to facilitate shaping and allow grafting of polymers or receptor groups. The present study incorporates the comprehensive physico- and electrochemical studies of these novel materials.

**Keywords:** Electropolymerisation; Electroactive polymer; p- and n-doping processes; 2-(9H-fluorene-9-ylidene)-diethyl malonate; (9, 9, diethylmalonate); Cyclic Voltammetry.

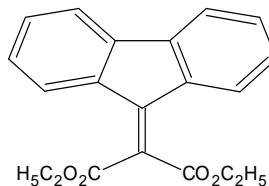
### Introduction

Les polymères conducteurs présentent un potentiel d'applications très vastes. Rappelons que les polymères sont dits conjugués lorsque leur squelette est constitué par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ces polymères sont isolants à l'état neutre mais ils deviennent conducteurs en créant des états excités par dopage qui vont donner des charges positives ou négatives partiellement localisées dans le polymère conjugué. Parmi ces polymères organiques conjugués, notre travail est orienté vers les polyfluorènes. Les polymères organiques de la famille des polyfluorènes sont des polymères conjugués, présentant une alternance de liaisons simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\pi$ ) qui engendrent un système d'électrons  $\pi$  fortement délocalisés le long de leur chaîne carbonée à l'origine des propriétés semi-conductrices des matériaux. Les molécules de fluorènes, avec les positions 2 et 7 de couplage et avec la possibilité de fonctionnaliser la position 9, constituent un large spectre de précurseurs des polymères conducteurs<sup>[1-3]</sup>.

Ce travail correspond d'une part à la synthèse de deux molécules et à la caractérisation du 2-(9H-fluorene-9-ylidène)-diéthyle malonate et, (9,9-diéthyléthanoate)fluorène et d'autre part, à l'électropolymérisation.



9,9-diéthyléthanoate fluorène

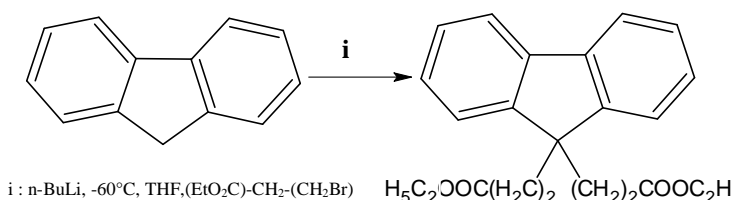


2-(9H-fluorène-9-ylidène)diéthylmalonate

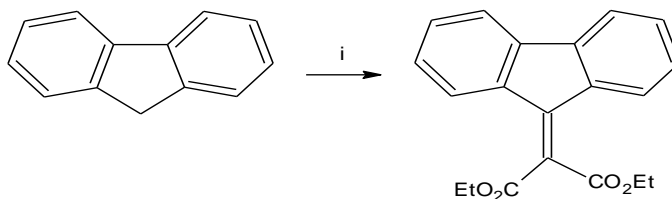
## Matériel et Méthodes

Le fluorène produit MERCK recristallisé avant utilisation dans l'alcool (éthanol).

Le (9,9-diéthyléthanoate) fluorène monomère I est synthétisé par double déprotonation du carbone 9 et substitution électrophile en présence d'une base très forte <sup>[4]</sup>.



Le fluorènes -9,9 ethanoate monomère II est synthétisé par la réaction de condensation de knovenagel amélioré par Diakoumakas et Mikroyanilie méthode simple permettant des rendements quantitatifs.



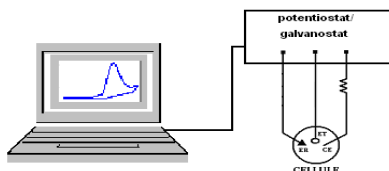
i: diethyl malonitrile  $(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ , piperidine,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glace  $\text{CHCN}$  pendant 3h .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , poudre jaune foncé,  $\text{PF}= 105^\circ\text{C}$ .

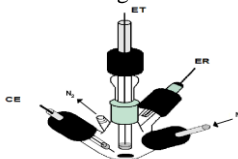
**RMN  $^1\text{H}$  (250MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta\text{ppm}$ ):** 1.33 (t, 6H,  $J=7.12$  Hz) ; 4.5 (q, 4H) ; 7.45 (dd, 2H,  $J_{\text{ortho}}=7.57\text{Hz}$ ,  $J_{\text{méta}}=1.35\text{Hz}$ ) ; 7.5 (dd, 2H,  $J_{\text{ortho}}=7.51\text{Hz}$ ,  $J_{\text{méta}}= 1.11\text{Hz}$ ) ; 7.88 (m, 2H,  $J_{\text{ortho}}=7.4$ ,  $J_{\text{méta}}=1.24$ ).

Conditions de l'électropolymérisation

### Montage électronique



### Montage électrochimique



potentiostat / galvanostats VoltaLab  
 une cellule avec trois compartiments

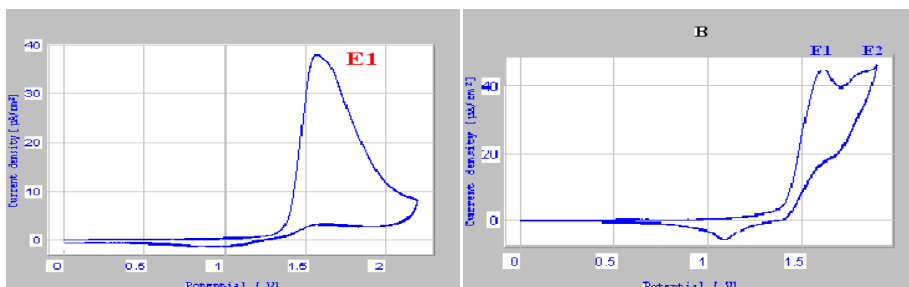
- PG 301 assisté par un ordinateur,  
 ER: Ag/Ag<sup>+</sup>, 0,1M/CH<sub>3</sub>CN Conditions expérimentales  
 - ET, petit disque de Pt ; CE, fil de Pt. ;  
 - Bain électrolytique: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0.2M).  
 - Milieu anhydre et sous atmosphère inerte.

### Résultats et discussions

Paramètres étudiés

- Potentiel de formation.
- I-Etude voltampérométrique des monomères

L'oxydation anodique des monomère I et II est étudiée par voltampérométrie cyclique (figure 1) le premier présente un seul pic d'oxydation dans le dichlorométhane mais le deuxième deux stades d'oxydation.



**Fig.1:** Voltamogramme d'une solution 10<sup>-2</sup>M des Monomère I et II dans BU<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.0.1M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Balayage récurrent entre 0.0 et 2.2Volt.

Balayage récurrent entre 0.0 et 1.9Volt.

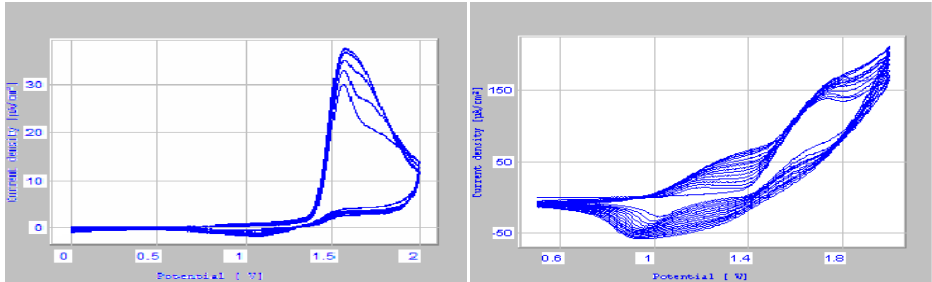
-II-Croissance des polymères :

-II-1- Dépôt du film sur l'anode

\*Par balayages récurrents;

-Un balayage multiple de 10 cycles entre 0.6V et 2V.

-Un balayage multiple de 10 cycles entre 0.0V et 1.9V.

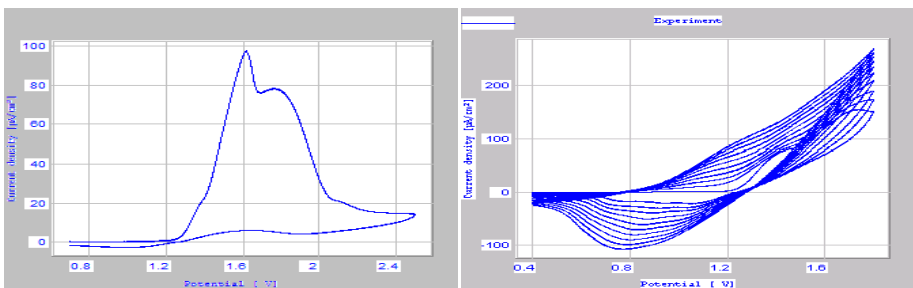


**Fig. 2:** Voltamogramme d'une solution  $10^{-2}$ M des monomère **I** et **II**, dans  $\text{BU}_4\text{BNF}_4$  0.1M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  
 Anode de platine, vitesse 100mv/s.

Pour le premier monomère on remarque une dégradation et une diffusion du polymère de la surface de l'électrode.



Face à la dégradation du polymère I, nous avons étudié un mélange de  $10^{-2}$ M de (9,9-diéthyléthanoate)fluorène +  $10^{-3}$ M de fluorène.



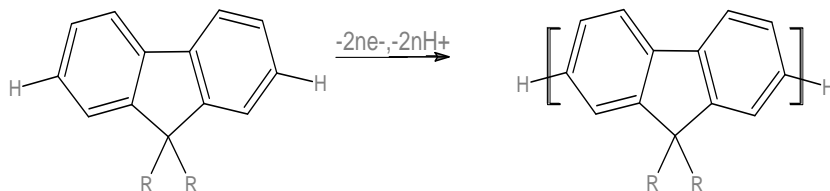
**Fig. 3 :** Voltamogramme de l'oxydation d'une solution de monomère I  $10^{-2}$ M dans  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;

(a) balayage entre 0 et 2,3V; 100mV/s. b) Plusieurs balayage entre 0 et 2V;  $v=100\text{mV/s}$ .

\*Par coulométrie à potentiel imposé

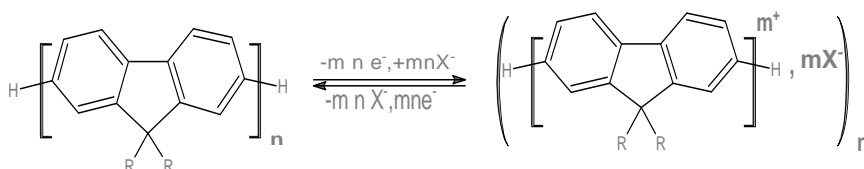
La synthèse des polymères a aussi été effectuée par méthode potentiostatique. Dans ce mode

de synthèse, le potentiel doit être fixé de telle manière qu'il reste proche du potentiel de pic d'oxydation du monomère. La synthèse globale du polymère par oxydation électrochimique peut être décrite par le processus suivant :



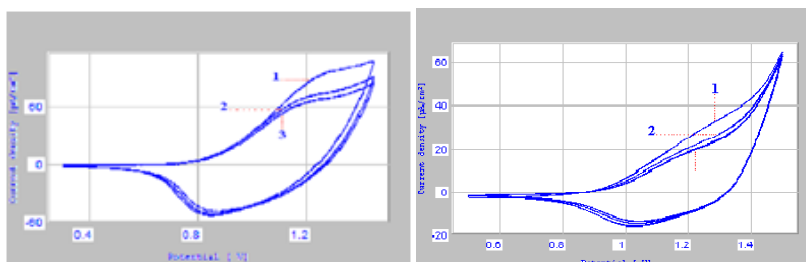
## II-2- Comportement électrochimique du polymère

Le dopage p du Polymères I et II est réalisé en analysant le comportement de dépôt polymérique dans une solution électrolytique ne contenant pas d'espèces électroactives.



Avec  $X^- = BF_4^-$ , anion de l'électrolyte-support.

L'oxydation du polymère débute à 0,5Volt avec un maximum de courant à 1,9Volt pour le deuxième par exemple. Ce maximum dépend de l'épaisseur du dépôt étudié et du potentiel de formation. Si le choix du potentiel n'est pas bon, le processus électrochimique devient totalement irréversible et s'accompagne de la disparition de l'électroactivité du polymère (les balayages récurrents donnent une réponse en voltapérométrie quasiment plate).



**Fig.4:** Voltammogramme des films des polymères I et II dans  $BU_4BNF_4.0.1M/CH_2Cl_2$ . ; 3 balayages entre 0.0 et 1,5Volt. Anode de platine, vitesse 100mv/s. Et entre 0.0et 1.5V.

Lors de la polymérisation du mélange, le fluorène est le premier à être oxydé du fait son potentiel d'oxydation le plus petit entre les deux, cette polymérisation conduit à un enchaînement plus ou moins régulier d'unité fluorène et 9,9-Diéthyle éthanoate fluorène.

### Étude de la réversibilité du dopage

La figure précédente indique le processus du dopage p, elle représente un système réversible.

Si on compare le spectre du polymère avec celui du dopage, pour voir la différence, en remarque qu'il y'a une diminution brusque du polymère, et sa indique que se polymère n'est pas un bon conducteur.

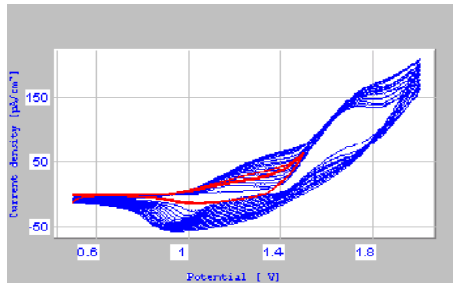
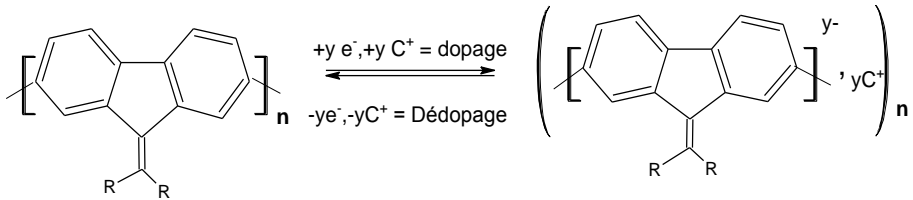


Fig.5 : Voltammogramme représente une comparaison entre monomère et polymère.

- Dopage n



n = degré de polymérisation ; y = taux de dopage du polymère.

C<sup>+</sup>: Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

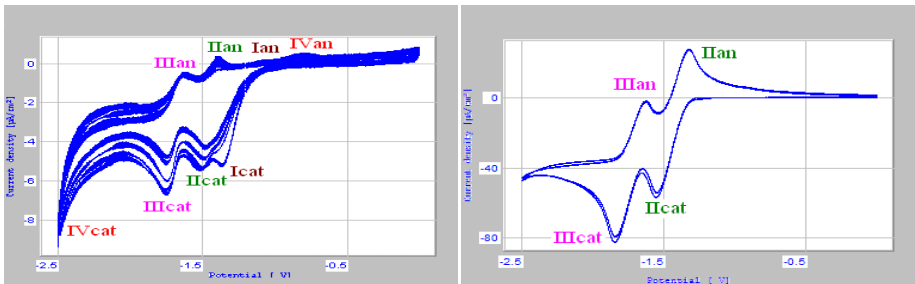


Fig.6 : Voltammogramme de réduction du;(a) fluorétydène 10<sup>-2</sup>M ;(b) polyfluorétydène dans Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1M/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; balayage entre 0 et -2,5V; cathode- de Pt, 100 mV/s.

## Analyse spectroscopique

Les analyses spectroscopiques sont faites sur les monomères ainsi sur les polymères pour comparer les deux et voir les nouvelles bandes qui apparaissent.

### Spectroscopie IR

Les bandes caractéristiques du monomère (9,9-diéthyléthanoate)fluorène sont les suivantes les figures-7a- et -7b-:

- \* **A** à 3000: bande de vibration d'élongation des CH ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ).
- \* **B** à 1700-2000: bande de vibration d'élongation d'ester  $\text{COO}$ .
- \* **C** à 1100-1400: bande de déformation dans le plan des CH (cycle aromatique).
- \* **D** à 300-700: bande de déformation hors plan des CH (cycle aromatique).
- \* Les nouvelles bandes sur le polymère sont les suivantes :
- \* **F** à 1000 -1080 : bande de l'anion de  $\text{BF}_4^-$ .
- \* **G** à 1600 : bande de vibration d'élongation la liaison entre deux motifs monomériques.

Pour ce polymère, il serait intéressant de pouvoir comparer son spectre IR avec ceux des deux monomères qui le constituent. Est effectivement une Bande **H** de vibration de la fonction ester à 1700 de vibration.

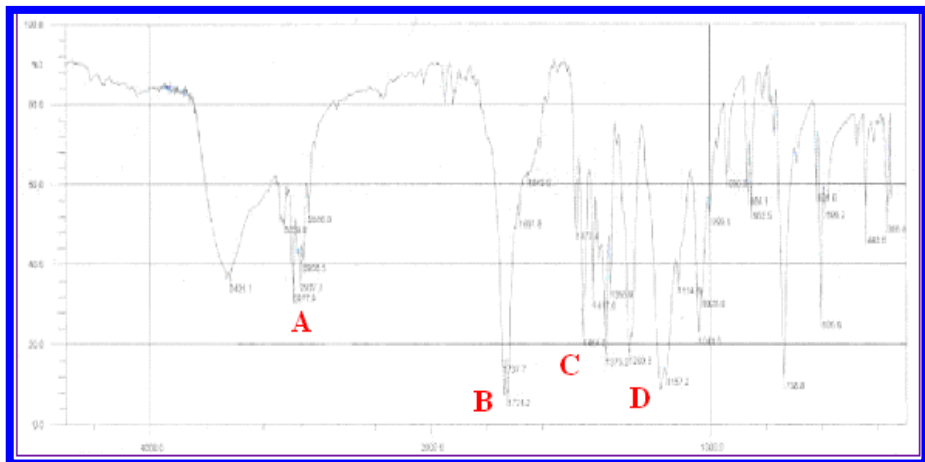


Fig. 7-a : Spectre IR du monomère I



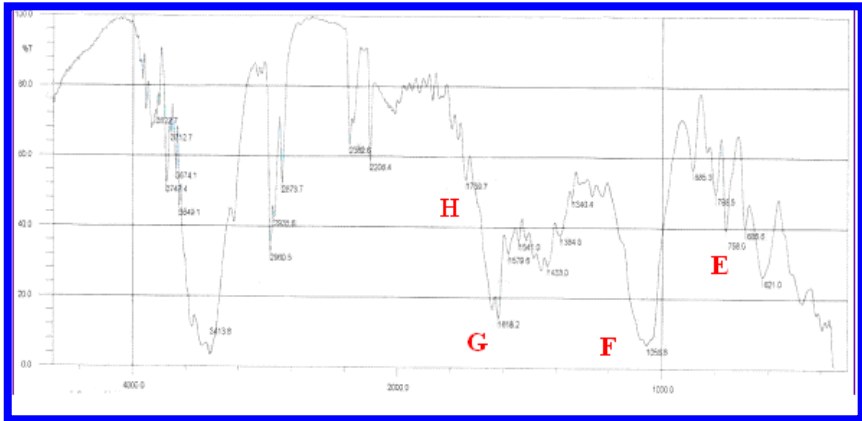


Fig. 7-b : Spectre IR du polymère I

### Pour le deuxième composé

Les bandes caractéristiques pour le monomère(I) sont les suivantes les figures -7c- 7d- :

- \* E à 2900-3400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation des CH ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ).
- \* D entre 1700-2000  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation d'ester  $\text{COO}$ .
- \* C à 1600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison éthylénique  $\text{C}=\text{C}$  (dans le plan).
- \* B entre 1100-1400  $\text{cm}^{-1}$ : bande de déformation dans le plan des CH (cycle aromatique).
- \* A entre 600-800  $\text{cm}^{-1}$  des bandes de déformation hors du plan vers des CH (cycle aromatique).

Les deux nouvelles bandes observées pour le polymère(II) sont :

- \* G à 1600  $\text{cm}^{-1}$ : bande de vibration d'élongation de la liaison entre deux motifs monomériques
- \* F à 1000 -1080  $\text{cm}^{-1}$ : bande de l'anion de  $\text{BF}_4^-$ .

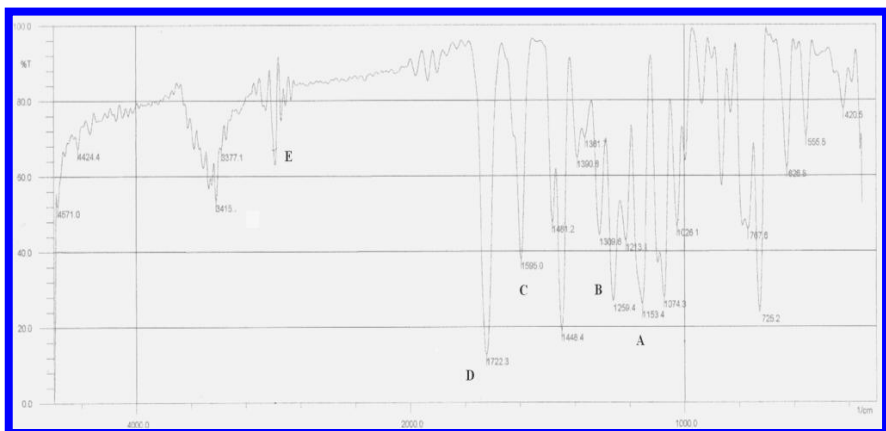
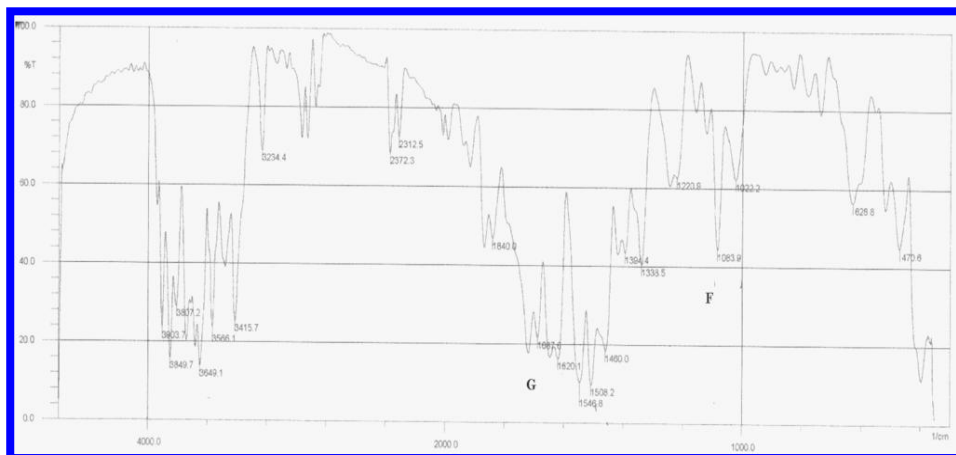


Fig. 7-c- : Spectre IR du monomère II

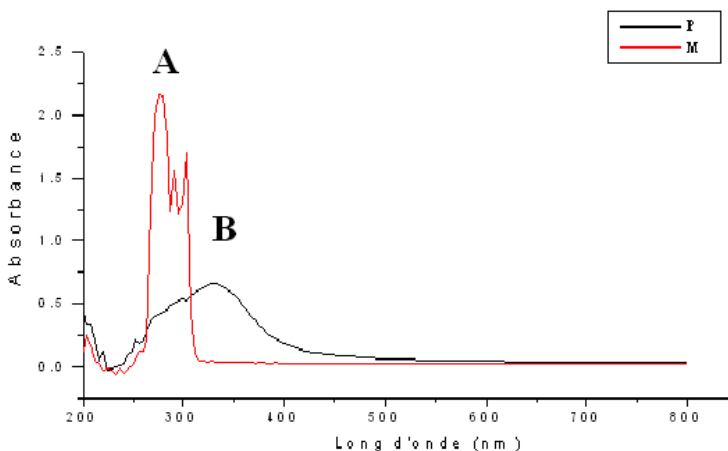


**Fig. 7-d :** Spectre IR du polymère II

### UV visible

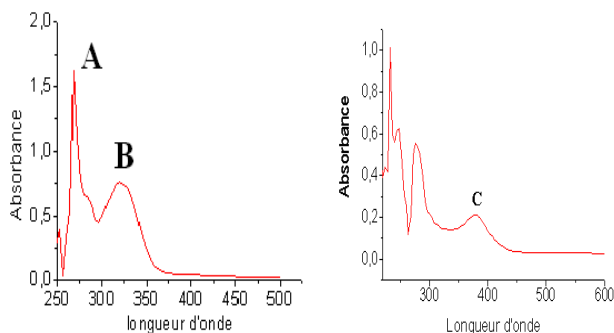
Les spectres UV- visible sont enregistrés dans une solution de DMF en concentration  $10^{-4}$ M.

Le composé a deux bandes ; il est différent des deux autres monomères ; ses bandes d'absorption sont visible au voisinage de 274 nm à transition  $\pi$ -  $\pi^*$  et une autre entre 300-325 nm même transition. Pour le polymère, son étalement est visible vers 350 nm- 450 nm.



**Fig. 8-a :** UV- visible enregistré de monomère I et polymère I

Pour le deuxième composé les spectres UV- visible sont enregistrés dans une solution de DMF en concentration  $10^{-4}$ M. La figure montre que le monomère a deux bandes, la première à 275 nm correspondant à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  et la deuxième à 325 nm correspond à la même transition  $\pi$ - $\pi^*$ . Pour le polymère obtenu par oxydation anodique, la figure-b-- montre une bande large qui s'étale entre 350-375  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. -b- :** UV- visible enregistré de monomère II et polymère II

### Calculs théorique :

Nous avons effectués des calculs théoriques pour savoir et confirmé les sites de polymérisation pour nos monomères. Le calcul des densités de spin de nos molécules a été réalisé dans le cadre de la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) c'est la méthode la plus récente dans le domaine de la chimie théorique, cette méthode recherche la densité électronique la plus exacte, plutôt qu'une fonction d'onde approché ce qui est le cas dans d'autre méthode.

Il est connu que les deux sites de polymérisation du Fluorène sont 2 et 7, le calcul confirme cette polymérisation. Malgré la substitution dans le Fluorène 9,9, les positions 2 et 7 restent les deux sites de polymérisation pour les Fluorènes, les deux autres calculs sur le 2-(9H-fluorene-9-ylidène)-éthyle malonate et le (9,9-diéthyléthanoate)fluorène assurent ça.

### Conclusion :

Les deux monomères substitués en position 9 ont montré des comportements différents. Le fluorénylidène peut être polymérisé sur électrode de Pt dans  $Bu_4NBF_4$  0,2M/  $CH_2Cl_2$  et présente un dopage p, et un dopage n, rappelons que le dopage n est rare dans les polymères conjuguais conducteurs et que sa principale application est le stockage d'énergie.

Le (9,9-diéthyléthanoate)-fluorène, Contrairement aux fluorènes disubstituée par des alkyl en position 9, n'as pas polymérisé dans nos conditions. Cependant en addition dans le milieu électrolytique du fluorène en concentration 10 fois moins importante, le mélange a présente un dopage p bien réversible et bien stable. Les calculs théoriques ont confirmé que les sites de polymérisation dans ces composés sont les mêmes que pour les fluorènes.

### Remerciement :

A Madame Joelle. Rault- Berthelot directeur de recherche au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Macromoléculaire Université de renne 1, Campus Beaulieu, Rennes, France.

**Référence :**

- [1] J.Rault-Berthelot et al., Synthetic Metals., 97, 1998, 211-215
- [2] J.Rault-Berthelot., M.M.Granger., J.Simonet., H.LeDeit., V.LeMenn-Questaigne, M. Massaoudi., J. Tahir-Hassani., J. Chim.Phys, 92, 1995, 867
- [3] G. Alberghina., M.E. Amato., A. Corsaro., S. Fisichella., G.Scarlata., J. Chem. Soc. Perkin Trans., II ,1985, 353
- [4] C.D. Diakoumakos., J.A. Mikroyannilès., J. Appl. Polym. Sci., 54, 1994, 2063
- [5] C.J. Xia., C.A. Rigoberto., Macromolecules., 34, 2001, 6922

## ETUDE PHYTOCHIMIQUE ET EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANT DE L'EXTRAIT METHANOLIQUE D'UNE LAMIACÉE: *Thymus ciliatus* ssp *coloratus*

\*Kholkhal Fatima.<sup>1</sup> Lazouni Hamadi. Abderrahmane.<sup>1</sup>Boublenza Ikram.<sup>1</sup>Chabane Sari Daoudi.<sup>1</sup>

*1. Laboratoire des Produits Naturels (LAPRONA). Université de Tlemcen. Algérie.*

\*E-mail: < [temakholkhal86@hotmail.fr](mailto:temakholkhal86@hotmail.fr) > / < [temakholkhal@yahoo.fr](mailto:temakholkhal@yahoo.fr) >.

N° téléphone : 0776377169

### Résumé

*Thymus ciliatus* ssp. *Coloratus*, plante aromatique, spontanée et répandue en régions méditerranéennes et dans le nord de l'Algérie est très utilisée par les populations locales pour ses vertus médicinales. Les tests phytochimiques appliqués au *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* ont montré la présence de quelques familles de composés chimiques. L'activité antioxydante in vitro de l'extrait méthanolique a été évaluée par la technique de réduction du fer « FRAP » (ferric reducing antioxydant power) et par le test de DPPH. La première méthode a montré que l'extrait méthanolique de la partie aérienne a une capacité à réduire le fer plus marquée que celles de l'acide ascorbique et le BHA et que celle des racines. L'activité antioxydante, obtenue par la seconde méthode est plus importante (I.C50=1,07 mg/mL) que celles obtenues à partir d'antioxydants utilisés dans les industries alimentaire et pharmaceutique en l'occurrence l'acide ascorbique (I.C50 = 1,12 mg/mL) et le BHA (I.C50=1,61 mg/mL).

**Mots clé :** DPPH ; FRAP ; acide ascorbique ; BHA.

### Abstract

*Thymus ciliatus* ssp. *coloratus*, aromatic plant, spontaneous and widespread in the Mediterranean and in northern Algeria is widely used by local people for its medicinal properties. Phytochemical tests applied for *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* showed the presence of several families of chemical compounds. The in vitro antioxidant activity of the methanol extract was evaluated by the iron reduction technique "FRAP" (ferric reducing antioxidant power) and DPPH test. The first method showed that the methanol extract of the aerial part has an ability to reduce the iron greater than ascorbic acid and BHA and the roots, is significantly lower. The second method and on the methanol extract from the aerial part of the plant is more important (I.C 50 = 1,07 mg / mL) than those obtained from 'antioxidants used in food and pharmaceutical industries namely ascorbic acid (I.C 50 = 1.12 mg / mL) and BHA (I.C 50 = 1.61 mg / mL).

**Keywords:** DPPH; FRAP; ascorbic acid; BHA.

## 1. Introduction

L'utilisation des plantes aromatiques par l'homme est une pratique antique (**Majinda et al., 2001**). De nos jours la majorité des habitants du globe terrestre utilisent de très nombreuses plantes, compte tenu de leurs propriétés aromatiques, comme source d'assaisonnement ou comme remède en médecine traditionnelle. Cependant, cette utilisation ne se base sur aucun critère scientifique, elle tient compte simplement des observations au cours des siècles.

Les extraits bruts des plantes commencent à avoir beaucoup d'intérêt comme source potentielle de molécules naturelles bioactives. Ils font l'objet d'étude pour leur éventuelle utilisation comme alternative pour le traitement des maladies infectieuses et pour la protection des aliments contre l'oxydation.

Ce travail vise à étudier l'activité antioxydante d'extrait méthanolique d'une plante aromatiques, *Thymus ciliatus ssp coloratus*, qui appartient à la famille des lamiacées. Elles sont parmi les familles de plantes les plus utilisées comme source mondiale d'épices et d'extraits à qualité médicale intéressante.

La sélection de cette plantes s'est fondée sur les critères suivants : sont parmi le plus populaires plante aromatique utilisées dans le monde entier, leur utilisation fréquente par nos populations dans le domaine culinaire et celui de la médecine traditionnelle, à coté du fait que leurs huile essentielle sont utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutique et cosmétique, leur efficacité dans le traitement symptomatique de troubles de l'appareil digestif supérieur reconnue traditionnellement, elle représentent récemment un sujet de recherche scientifique intéressant.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel végétal

La plante a été cueillie à son âge mature au mois de Mai dans la région de « Béni-mester » qui situe dans la wilaya de Tlemcen. Cette dernière se trouve à l'ouest Algérien, entre 35°05' et 35°25' de latitude nord, et entre 0°15' et 2°15' de longitude. Celle-ci se limite au Nord par la mer méditerranéen, au Nord-est par la willaya d'Ain-Temouchent, à l'est par la willaya de Naâma, et à l'ouest par le Maroc. La station d'étude « Béni-mester », se situe à 12km à l'ouest de Tlemcen. Elle a été ensuite séchée à l'abri de la lumière pendant quinze (15) jours à même le sol sur des sacs en jute.

### 2.2. Tests phytochimiques

Nous avons déterminé la composition chimique de la plante par une étude basée sur des tests de solubilité, des réactions de coloration et de précipitation ainsi que par des examens en lumière ultra violette.

### 2.3. Extraction des composés phénoliques

L'extraction sélective de l'extrait méthanolique a été effectuée sur les deux parties (racines et partie aérienne) de *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* selon la méthode suivante :

#### 2.3.1. Préparation des extraits bruts méthanolique

L'extrait brut est obtenu après une macération méthanolique de 24 heures (**Matkowski et Piotrowska, 2006**).

### 2.4. Activité antioxydante

#### 2.4.1. Réduction du Fer : FRAP (ferric reducing antioxydant power)

L'activité réductrice du fer de nos extraits est déterminée selon la méthode décrite par (**Pan et al, 2008**), basée sur la réaction chimique de réduction du  $Fe^{3+}$  présent dans le complexe  $K_3Fe(CN)_6$  en  $Fe^{2+}$ .

#### 2.4.2. Piégeage du radical libre DPPH

Le DPPH (2,2 diphényl-1-picrylhydrazyl) est généralement le substrat le plus utilisé pour l'évaluation rapide et directe de l'activité anti-oxydante en raison de sa stabilité en forme radicale libre et la simplicité de l'analyse. Il absorbe dans le visible à la longueur d'onde de 515 à 520nm (**Bozin et al, 2008**). Le protocole expérimental suivi pour étudier l'activité du piégeage du radical libre DPPH est celui décrit par (**Benhammou et al, 2007**).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Tests phytochimiques

Le screening phytochimique nous a permis de mettre en évidence la présence de métabolites secondaires au niveau des tissus végétaux de notre plante. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 1**.

**Tableau 01:** Résultats des réactions de caractérisation des différents groupes chimiques appartenant aux différentes parties de la plante.

Espèce étudiée	ssp <i>coloratus</i>	
Partie étudiée	Partie aérienne	Racine
Familles chimiques recherchées		
Amidon	-	
Saponosides	- IM=50	- IM=30
Tanins cathéchiques	+++	+
Tanins galliques	-	-
Flavonoïdes	+++	+

Composé réducteurs	+	-
Alcaloïdes	-	-
Coumarine	-	-
Anthocyane	-	-
Stérols et stéroïdes	++	+
Hétérosides stéroïdique	++	+
Hétérosides triterpéniques	-	-

(+) : Présence faible                      (+++) : Présence forte  
 (++) : Présence moyenne ;              (-) : Absence.

### 3.2. Etude de l'activité anti-oxydante

L'activité antioxydante in vitro de notre extrait a été évaluée par deux méthodes différentes à savoir la technique de réduction du fer « FRAP » (ferric reducing antioxydant power) et le test de DPPH.

#### 3.2.1. Réduction du fer : FRAP (ferric reducing antioxydant power) pour l'extrait méthanolique

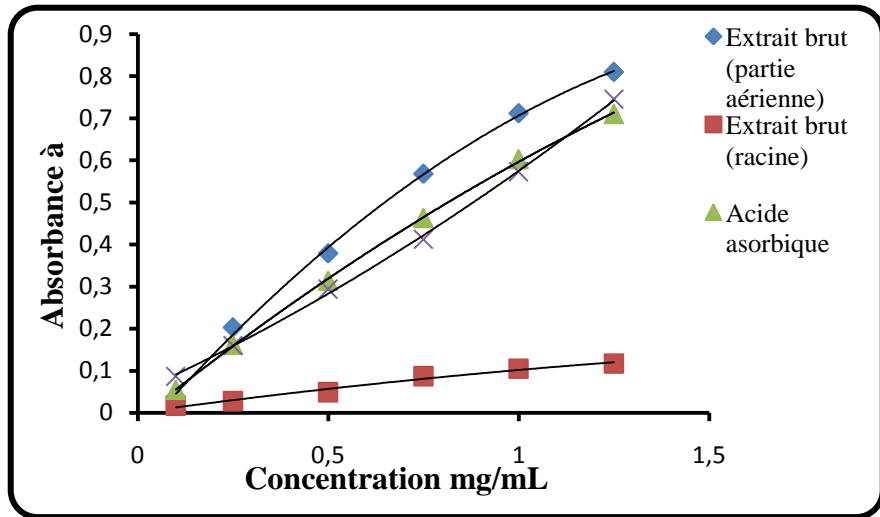


Figure 01: Pouvoirs réducteurs des extraits méthanolique, de BHA et de l'acide ascorbique.

Nous remarquons sur les graphes de la figure n° 1, que l'extrait méthanolique de la partie aérienne a présenté le plus d'activité pour réduire le fer par rapport à celle de la partie racine, reflété par les densités optiques obtenues à différentes concentration (DO maximale = 0,810 à la concentration de 1,25mg/mL), même plus importante que celle des antioxydants de référence à savoir l'acide



ascorbique et le BHA (DO = 0,710 ; DO= 0,745) respectivement pour la même concentration 1,25mg/mL.

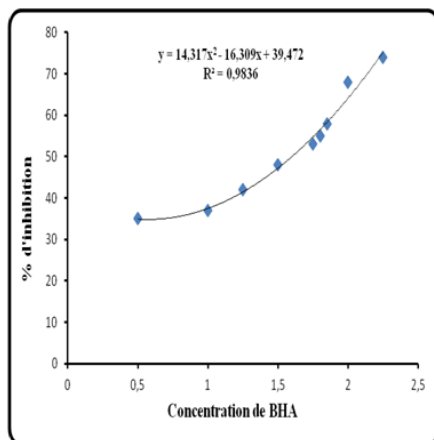
### 3.2.2. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1- picrylhydrazyl)

Le radical DPPH est généralement l'un des substrats les plus utilisés pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité en forme radicale et la simplicité de l'analyse (Bozin et al, 2008).

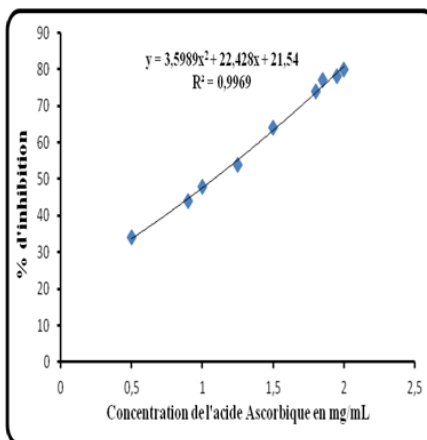
#### 1. Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH pour les substances de référence

Les Figures 2 et 3 représentent le pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH pour les antioxydants standards l'acide ascorbique et le BHA.

A des fins comparatives, l'acide ascorbique et le BHA antioxydants standards, ont montré des activités antiradicalaires importantes avec des IC50 respectivement de 1,12 mg/mL et 1,61 mg/mL.



**Figure 02 :** Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées pour le BHA.

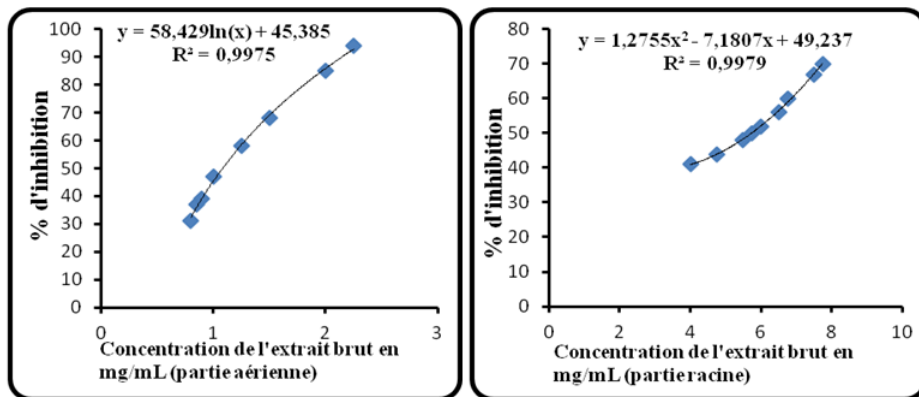


**Figure03 :** Pourcentages d'inhibition du radical DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées pour l'acide ascorbique.

#### 2. Pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH pour l'extrait méthanolique

L'extrait méthanolique de la partie aérienne a montré un pouvoir de piégeage du radical DPPH très important avec un pourcentage d'inhibition élevé à de faibles concentrations à la différence de l'extrait méthanolique des racines qui présente des pourcentages d'inhibition faibles.

Une concentration de 2,5 mg/mL de l'extrait de la partie aérienne produit un pourcentage d'inhibition de 94% alors qu'une concentration de 6,5 mg/mL d'extrait des racines ne produit qu'un pourcentage d'inhibition égal à 56%.



**Fig. 04 :** Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées pour les extraits méthanolique des deux parties étudiées de la ssp coloratus.

Diverses études ont déterminé expérimentalement les capacités des extraits naturelles à piéger les radicaux libres. Cette activité dépend d'un certains nombre de paramètres ; la dose, la structure, les substituant et le degré de polymérisation de la molécule (Uchida et al., 1987 ; Kitagawa et al., 1992). Le DPPH est un radical libre stable, accepte un électron ou un proton pour donner une molécule diamagnétique stable. Il est très utilisé dans le criblage des activités de piégeage des radicaux libres. Les antioxydants réagissent avec le DPPH pour le convertir en  $\alpha$ - $\alpha$ ,diphényl-b-picryl-hydrazine, de couleur jaune. Le degré de décoloration exprime le potentiel de piégeage de l'antioxydant (Blois, 1958).

La réduction du Fer, c'est une analyse de l'activité antioxydante rapide, reproductible, et facile à exécuter. Le pouvoir réducteur sert comme indicateur très significatif du potentiel antioxydant, proposé pour tester l'activité antioxydante, La capacité réductrice d'un composé peut servir comme un indicateur significatif de son activité antioxydante potentielle (Yang et al., 2008).

Une étude récente faite sur cette capacité de réduction de fer par les polyphénols des plants a indiquée que le noyau catéchol est la seule structure qui est associée positivement dans le pouvoir réducteur et selon cette étude cette structure augmentera le pouvoir réducteur d'un composé à 36% par rapport à un autre qui n'en contient pas. Ils ont suggérait que cette activité a été due à la participation des groupements -OH liés au noyau catéchol.

#### 4. Conclusion

Les tests phytochimiques appliqués au *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* ont permis d'identifier quelques familles de composés chimiques. L'activité antioxydante in vitro du contenu méthanolique à partir des parties aériennes et des racines a été évaluée par deux méthodes différentes à savoir la technique de réduction du fer « FRAP » (ferric reducing antioxydant

power) et le test de DPPH. La première technique a montré que l'extrait méthanolique de la partie aérienne a une capacité à réduire le fer plus marquée que celles de l'acide ascorbique et le BHA et, que celle des racines, L'activité antioxydante de l'extrait méthanolique de la partie aérienne de la plante obtenue par la deuxième méthode est plus importante (I.C50=1,07 mg/mL) que celles obtenues à partir d'antioxydants utilisés dans les industries alimentaire et pharmaceutique en l'occurrence l'acide ascorbique (I.C50 = 1,12 mg/mL) et le BHA (I.C50=1,61 mg/mL).

### Références bibliographique

- Benhammou N., Atik Bekkara F., et Panovska K.T., 2007. Antiradical capacity of the phenolic compounds of *Pistacia lentiscus* et *Pistacia atlantica* Desf. *Advances in Food Science (AFS)*, 29(23), P.155-161.
- Bozin B., Mimica-Dukic N., Samojlik I., Goran A. et Igic R., 2008. Phenolics as antioxydants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae), *Food Chemistry*, 111: P. 925-929.
- Blois M.S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 1958, 181(4617), 1199-1200.
- Kitagawa S., Fujisawa H., Sakurai H., 1992. Scavenging effect of dihydric and polyhydric phenols on superoxide anion radicals, studied by electron spin resonance spectrometry. *Chem Pharm Bull*, 40(2), 304-307.
- Majinda R.R.T., Abegaz B.M., Bezabih M. et autres 2001. Resent resultants from naturel product rescarch at the university of Botswana, *Pure. Appl. Chem.* **73** (7): 1197-1208.
- Matkowski A., et Piotrowska M., 2006. Antioxidant and free radical scavenging activities of some medicinal plants from the Lamiaceae, *Fitoterapia*, 77: P.346-353.
- Pan Y., Wang K., Huang S., Wang H., Mu X., He C., Ji X., Zhang J. et Huang F., 2008. Antioxydant activity of microwave-assisted extract of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.) peel, *Food Chemistry*, 106: P.1264-1270.
- Uchida S., Edamatsu R., Hiramatsu M., Mori A., Nonaka G., Nishioka I., Niwa M., Ozaki M., 1987. Condensed tannins scavenge active oxygen free radicals. *Med Sci Res* 1987, 15, 831-832.
- Yang, J., Guo, J., Yuan, J. (2008). *In vitro* antioxidant properties of rutin, *LWT*, 41, 1060-1066.

## EVALUATION DE RISQUE MUTAGENE ET CANCEROGENE DE PESTICIDE DICOFOL UTILISES PAR LES AGRICULTEURS DANS LA REGION D'EL-OUED

Ghenabzia Imane \*, Touhami Lanez\*,

*\*Laboratoire VTRS, Université d'El-Oued, B.P.789, 39000, El-Oued, Algérie.*

Email : imene.gh@gmail.com

Tel : 0696532216

---

### Résumé

Les pesticides peuvent être très nocifs, ils peuvent endommager l'environnement et s'accumuler dans les écosystèmes ; comme ils possèdent le potentiel de causer toute une gamme d'effets toxiques envers la santé humaine, parmi lesquels le cancer ; l'ADN est la cible primordiale. Bien que dotés d'actions hautement spécifiques, certains pesticides sont capables d'interagir avec les structures cellulaires directement ou après transformation par les enzymes du métabolisme, et de former une liaison covalente avec les bases de l'ADN donnant des adduits à l'ADN, biomarqueurs de génotoxicité ; L'objectif de cette étude l'évaluation de risque mutagène et/ou cancérogène de pesticide de dicofol le plus utilisé en agriculteurs dans la wilaya d'EL-Oued (Algérie), cette l'évaluation de risque mutagène et/ou cancérogène de ce pesticide se fait par la méthode électrochimique qui est basée sur la technique de la voltampérométrie cyclique. Cette étude montre que le pesticide de Dicofol présente un potentiel mutagène et cancérogène

**Mots clés:** pesticide; cancer ; ADN ; voltampérométrie cycliques ; cancérogène ; mutagène

### 1-Introduction

Les pesticides sont des produits chimiques qui ont pour fonction de tuer des êtres vivants nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ces produits chimiques, dont la fonction même est d'être toxique, peuvent contaminer l'eau que nous buvons, l'air que nous respirons, la nourriture que nous mangeons et les sols sur lesquels nous marchons.

Comme le montrent de nombreuses études épidémiologiques, certains types de cancers augmentent particulièrement rapidement si l'environnement (eau, air, aliments, sol ...) est contaminé par des pesticides. Le développement du cancer dans ce cas est dû à la pénétration de la matière active d'un pesticide dans l'organisme. Cette matière active se fixe par liaison covalente

à des sites nucléophiles présents dans l'ADN où se forment alors des adduits. Au niveau de l'ADN ces adduits peuvent s'avérer mutagènes dans un premier temps, puis cancérogènes.

La détection des adduits peut donc s'avérer être un outil très utile pour l'évaluation durisque mutagène et/ou cancérogène d'un pesticide.

## **2-Matériels et méthodes**

### **2-1-Matériels**

#### **2-1-1-Matériels chimique**

Selon un rapport de l'association algérienne pour la protection de l'environnement, l'Algérie est parmi les grands pays consommateurs des pesticides, l'utilisation des pesticides par les agriculteurs en Algérie est de l'ordre de 30000 tonnes par an.

Dans la wilaya d'El-Oued, les quantités de pesticides utilisés augmentent régulièrement avec l'expansion des champs de cultivassions.

Les résidus de pesticides peuvent être existés dans 95% des eaux superficielles et dans 65% des eaux souterraines.

Parmi les dix pesticides les plus utilisés dans la région d'El-Oued, un est choisi pour faire évaluer leur risque cancérogène c'est le pesticide Dicofol

### **2-2-Méthodes**

#### **2-2-1-Test de toxicité**

##### **2-2-1-1-Méthodes électrochimiques**

Le travail consistera à suivre, en fonction du temps, la réaction de formation des adduits entre les pesticides et les nucléosides de l'ADN, les techniques utilisées sont des techniques électrochimiques basées sur la voltampérométrie cyclique et à ondes carrées. Le principe de la voltampérométrie est de mesurer l'évolution du courant anodique des voltammogrammes des nucléosides en présence d'un excès de pesticide étudié.

Afin d'évaluer le risque cancérogène du pesticide Dicofol, on fait le réagir avec les nucléosides dG (2'-désoxyguanosine) et dA (2'-désoxyadénosine), dC (2'-désoxycytidine) et T (thymidine). L'évolution de la réaction est suivie par la mesure des densités de courant des pics anodiques en fonction du temps.

## **3-Résultats et discussion**

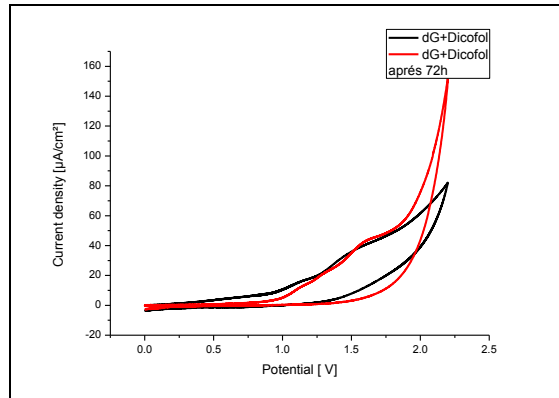
### **3-1-résultats électrochimiques**

#### **3-1-1- Réaction de nucléoside dG (2'-désoxyguanosine) avec le pesticide Dicofol**

Un excès du pesticide lannate (5 mM/L) est ajouté à une solution 1mM/L de nucléoside 2'-désoxyguanosine dans un tampon phosphate à pH = 2.7. Le mélange obtenu est incubé sous

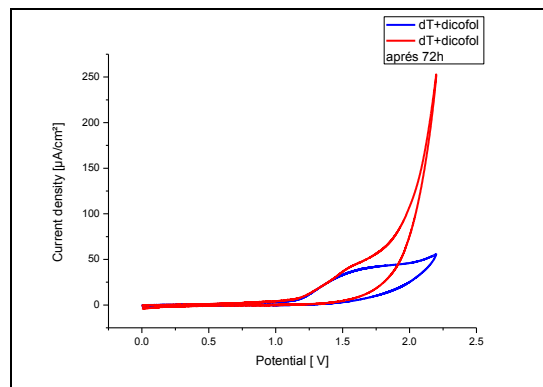
agitation à 37°C. L'évolution de la réaction est suivie par l'enregistrement des voltammogrammes de nucléoside en fonction du temps et la mesure des densités de courant des pics anodiques.

La figure 1 représente le voltammogramme d'une solution de nucléoside 2'-désoxyguanosine dG dans un tampon phosphate de concentration égale à 1 mM/L. Le voltammogramme est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dans un domaine de potentiel de 0.8 à 1.5 volt à une vitesse de balayage de 100 mV/s.



**Figure1** : Superposition des voltammogrammes de mélange de nucléoside guanosine (dG) avec le pesticide de Dicofol dans le temps

La figure 2 représente le voltammogramme d'une solution de nucléoside thymidine dans un tampon phosphate de concentration égale à 1 mM/L. Le voltammogramme est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dans un domaine de potentiel de 0.8 à 1.5 volt à une vitesse de balayage de 100 mV/s.



**Figure2** : Superposition des voltammogrammes de mélange de nucléoside thymidine (dT) avec le pesticide de dicofol dans le temps

La figure 3 représente le voltammogramme d'une solution de nucléoside 2'- desoxyadénosine dans un tampon phosphate de concentration égale à 1 mM/L. Le voltammogramme est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dans un domaine de potentiel de 0.8 à 1.5 volt à une vitesse de balayage .

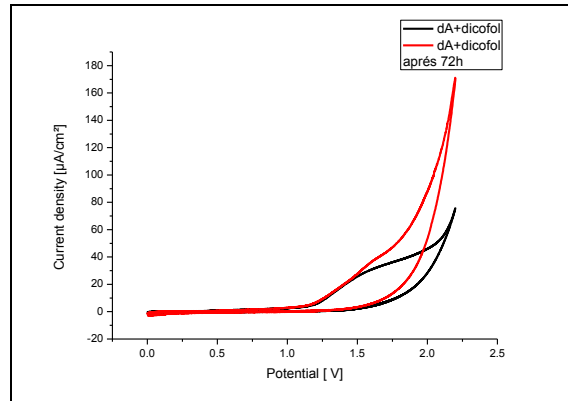


Figure 3 : Superposition des voltammogrammes de mélange de nucléoside adénosine (dA) avec le pesticide de dicofol dans le temps

La figure 4 représente le voltammogramme d'une solution de nucléoside cytidine dans un tampon phosphate de concentration égale à 1 mM/L. Le voltammogramme est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dans un domaine de potentiel de 0.8 à 1.5 volt à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

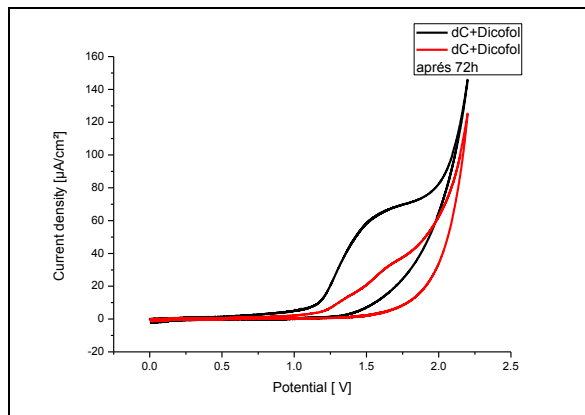


Figure4 : Superposition des voltammogrammes de mélange de nucléoside cytidine (dC) avec le pesticide de dicofol dans le temps

D'après ces résultats on peut conclure que le pesticide dicofol présente un effet mutagène et cancérigène.

#### **4-Conclusion**

Les tests d'évaluation du risque mutagène et/ou cancérigène de pesticide lannate 25utilisé par les agriculteurs dans la wilaya d'El-Oued ont montré que ce pesticide présenteun potentiel mutagène et ou cancérigène.

#### **5-Références bibliographiques**

1. Sean C. Brooks and Mark M. Richter Chem. Educator **2002**, 7, 284.287
2. Sheng, R.; Ni, F.; Cotton, T. M. Anal. Chem. **1991**, 63, 437.
3. Wang, H.-S.; Ju, H.-X.; Chen, H.-Y. Anal. Chim. Acta **2002**, 461, 243.250.



# ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ETHANOL, 2-PROPANOL AND 1-BUTANOL ON GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH NICKEL OXIDE FILM

Abdelhakim Benchettara\* and Abdelkader. Benchettara

*Laboratory of Electrochemistry-Corrosion, Metallurgy and Inorganic Chemistry-Fac. Chemistry  
USTHB-BP 32 El Alia Bab Ezzouar Algiers 16111(Algeria)*

\* *hakimikah@hotmail.fr*

Tel: 0774482487 Fax 021247311

## Abstract

In this work, we present the modification of a glassy carbon electrode with nickel oxide film which is performed in two successive steps. In the first one, the electrochemical deposition of metallic nickel on the glassy carbon electrode (GCE) is achieved in 0.1M boric acid; in the second step, the metallic deposit is anodically oxidized in 0.1M NaOH. These two operations were carried out in a three electrode cell with a filiform platinum auxiliary electrode, a SCE as potential reference and a working microelectrode of modified glassy carbon with nickel oxides. This electrode is characterized by several electrochemical techniques, and it is used for the catalytic determination of ethanol, 2-propanol and 1-butanol in 0.1 M NaOH. The proposed chemical mechanism shows that NiO<sub>2</sub> acts as a mediator.

**Key words:**Sensor; Electrodeposition; Electro catalysis, Alcohol; Mediator.

## 1. Introduction

For sixty years, until now, the development of electrochemical detection systems for small organic molecules gained considerable attention[1,2]. In analytical science they represent a simpler and less expensive compared to conventional biosensors method.Many attempts were established to develop methods of detection, early work focused on the use of electro catalysts based on noble metals tell that Pt [3-5] andAu [6-10]. Recent worksare more oriented towards the oxides of transition metals for example NiOx [11], FeOOH [12], CuO [13], MnO<sub>2</sub>[14], RuO<sub>2</sub>[15] and Cu<sub>2</sub>O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [16-17].The presence of oxidized forms provides an intense electro catalytic behaviour, being capable of oxidizing many various organic molecules, such as alcohols, amino acids, sugars, nitrites and nitrates [18-23] Furthermore, another interesting point in the

modification of the electrode is the simplicity and low cost, either in the form of thin films or in the nanoscale.

Among these oxides, nickel oxide (NiO) is a very interesting material which presents an excellent performance in alkaline medium[24-26], with wide applications covering conventional alkaline batteries, electro chromic, capacitors and electro catalytic electrodes.

Nickel oxide is used as a catalyst for the electro oxidation of alcohols. The catalytic behaviour of some alcohols has been studied by several authors[27-29]. The level of concentration of alcohol in the human body can be a bio-brand for many applications such as the determination of blood alcohol concentration, which is a parameter very important for the safety of drivers of vehicles. There is therefore an interest in developing methods to detect alcohol. In this article, a glassy carbon electrode was coated with nickel oxides by electrochemical technique, and characterized by cyclic voltammetry, polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy to evaluate its performance for electro oxidation of ethanol, 2-propanol and 1-butanol.

## 2. Materials and Methods

Boric acid, nickel chloride, sodium hydroxide, and alcohols used in this work were manufactured by Merck and Sigma-Aldrich. Electrochemical study was realized in a three-electrode cell powered by a potentiostat model Versastat 3, and controlled by Versastudio software. Along this work, we used a saturated calomel electrode (SCE) as reference, an auxiliary filiform platinum electrode and a static glassy carbon microelectrode. All studies were carried out at 25°C. The glassy carbon microelectrode used is polished before each modification using a polishing machine with 0.3µm alumina and then rinsed several times with distilled water. The solution was stirred during electrodeposition and alcohol determination at a constant speed.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Electrode modification

The glassy carbon microelectrode (GCE) is polished to a mirror finish before each modification by means of a polishing machine, with 0.3µm alumina, rinsed several times with distilled water. The GCE modification is achieved in two sequential steps. In the first one, the reduction of Ni<sup>2+</sup> is achieved on GCE, from an aqueous solution of 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>, acidified with 0.1 mol L<sup>-1</sup> boric acid, by cyclic voltammetry, in the potential range -0.05; -1.05V, for 19 cycles (Fig.1). At the end of the 19th cycle, the working electrode is removed from the microelectrolysis bath and washed several times with distilled water. A deposit of metallic nickel is visible to the naked eye on the glassy carbon electrode. In a second step, the glassy carbon electrode, coated with a film of metallic nickel (Ni / GCE), is immersed in a solution of 0.1M sodium hydroxide. After a few seconds of immersion, the free potential of the new interface stabilizes. Once the steady state is reached, a cyclic potential ramp

is applied from 0.1V to 0.7V, in the anodic direction, in order to obtain nickel oxides. Twenty cycles are performed at a scan rate potential of  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (Fig.2). After this, NiOx/Ni/GCE is removed from the soda bath and thoroughly washed with distilled water.

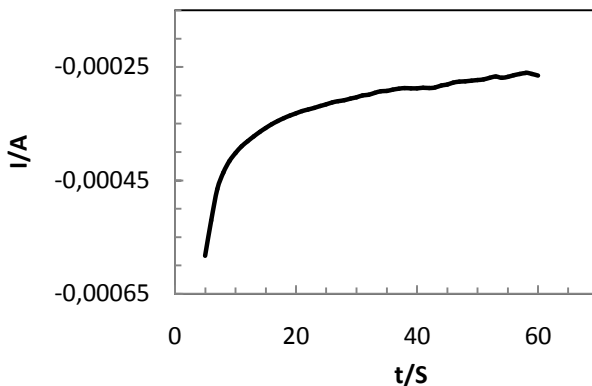


Fig.1: Chronoamperogram of the cathodic reduction of  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$  on glassy carbon in  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ ;  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

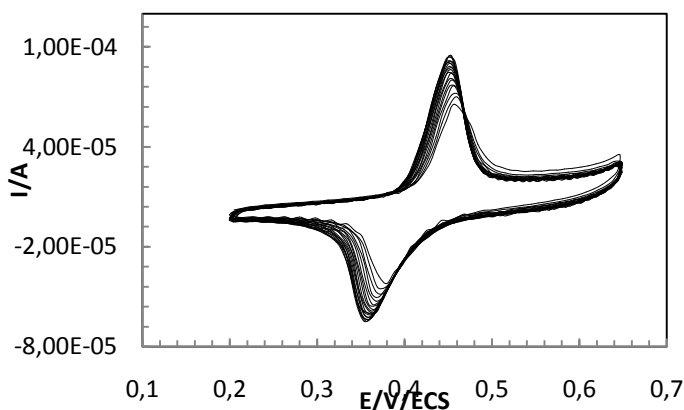
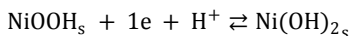


Fig.2 The voltammograms recorded during oxidation of Ni film in  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ;  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

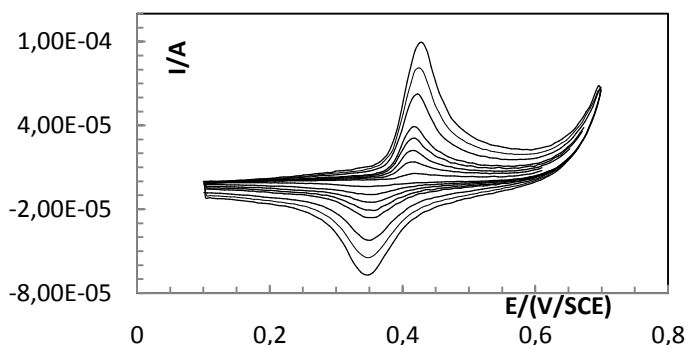
The voltammograms of (Fig.2) show an anodic peak located at 450 mV and a cathodic peak, at 350 mV. These peaks become more intense by increasing the number of cycles until the 20th cycle. This increase in intensity is due to the accumulation of nickel oxides on the surface electrode. Once the working electrode surface is completely covered by nickel oxides, the nickel oxidation is stopped, and the peaks reach optimum values.

### 3.2. Characterization and kinetics

The anodic and cathodic potentials peaks of the voltammograms of figure (2) are located in the stability domains of NiOOH and Ni(OH)<sub>2</sub>, respectively. The anodic oxidation of Ni has thus led to the formation of the redox system NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>[29]

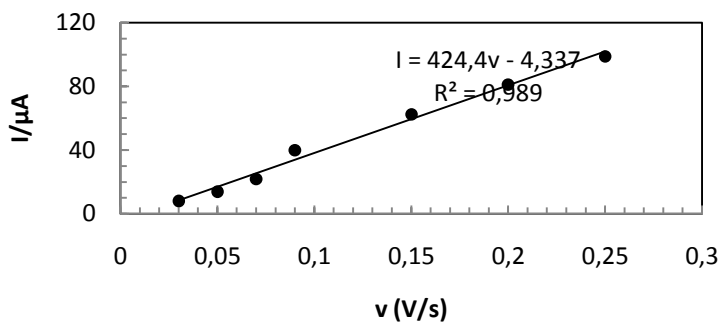


A study of the rate scanning potential was performed on the previous redox system (Fig.3), in the range 0.030V/s–0.250V/s.



**Fig.3** Effect of potential scan rate on the oxidation of Ni in NaOH 0.1mol L<sup>-1</sup>; 25°C.

Figure (3) shows that both anodic and cathodic peak currents increase linearly with increasing potential scan rate. In contrast, anodic and cathodic peak potentials remain almost constant during the scan rate potential effect. The system is then quasi reversible. The plot of the anodic peak currents as a function of the potential scan rate ( $v$ ):  $I_{pa} = f(v)$  of the previous voltammograms is shown in Fig.4.



**Fig.4:** Anodic peak intensity  $I_{pa}$  vs  $v$  of Ni oxidation on glassy carbon electrode in the range 0.030 -0.250 V/s; NaOH 0.1 mol.L<sup>-1</sup>; 25°C.

From Laviron equation

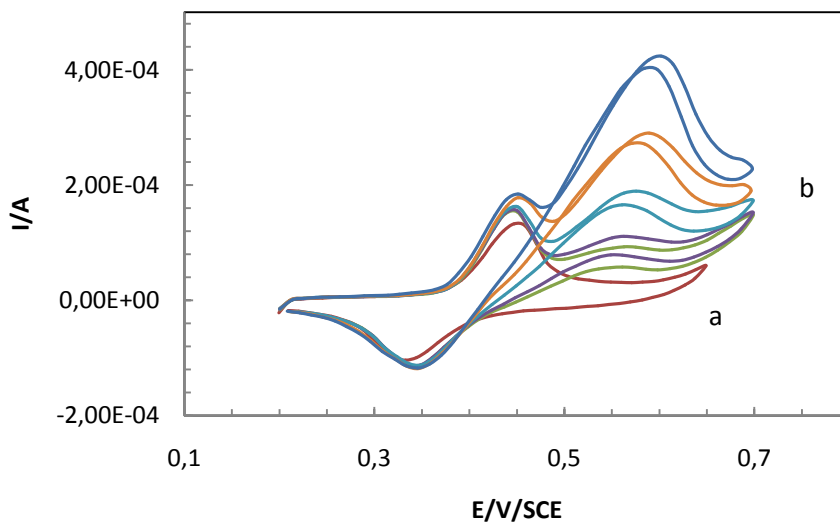
$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT}$$

The average surface concentration ( $\Gamma$ ) of electro-active sites (NiOOH) on the surface of glassy carbon electrode can be estimated based on the slope of  $I_p$  vs.  $v$  was calculated to be  $6.45 \cdot 10^{-9}$  molcm $^{-2}$ .

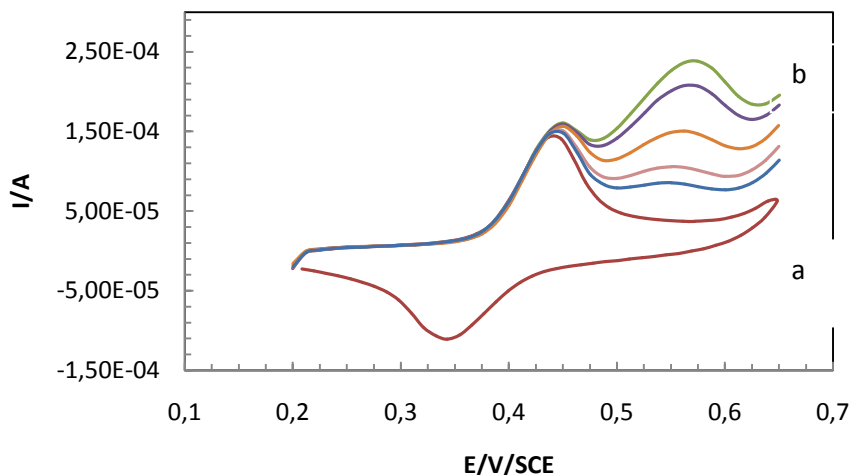
#### 4. Application

##### 4.1 Determination of ethanol, 2-propanol and 1-butanol concentration

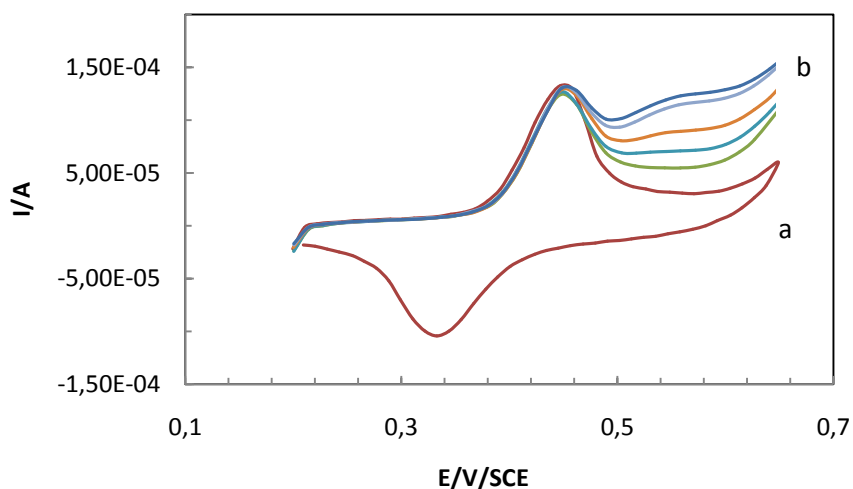
The glassy carbon electrode modified with a film of NiOOH/Ni(OH) $_2$  is used for the anodic oxidation of the three alcohols to their respective alkylate, in 0.1M NaOH. Figures (5-7) represent the voltammograms recorded during the oxidation of ethanol, 2-propanol and 1-butanol, respectively.



**Fig(5):** Voltamperograms recorded during ethanol oxidation in 0.1 mol L $^{-1}$  NaOH; 0.1 V s $^{-1}$ ; 25 °C;  $\omega$  = 1000 rpm.

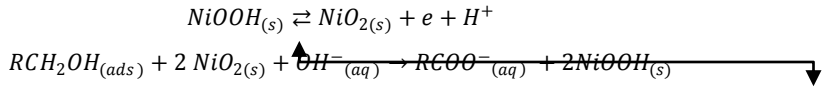


**Fig(6):** Voltamperograms recorded during 2-propanol oxidation in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH; 0.1 V s<sup>-1</sup>; 25 °C;  $\omega = 1000$  rpm.

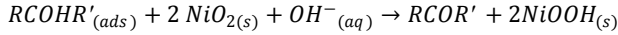


**Fig(7):** Voltamperograms recorded during 1-butanol oxidation in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH; 0.1 V s<sup>-1</sup>; 25 °C;  $\omega = 1000$  rpm.

In the absence of alcohols, Figures (5a, 6a, 7a) show two anodic and cathodic peaks,  $E_1$  and  $E_2$ , located at 350 mV and 450 mV, respectively. They correspond to the electrochemical process of NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>. In the presence of alcohols, Figures (5b, 6b, 7b) show a second anodic peak  $E_3$  located at 600 mV;  $E_3$  lies in the stability domain of NiO<sub>2</sub>. This observation leads us to propose the following mechanism where NiOOH is the catalyst and NiO<sub>2</sub> the mediator.

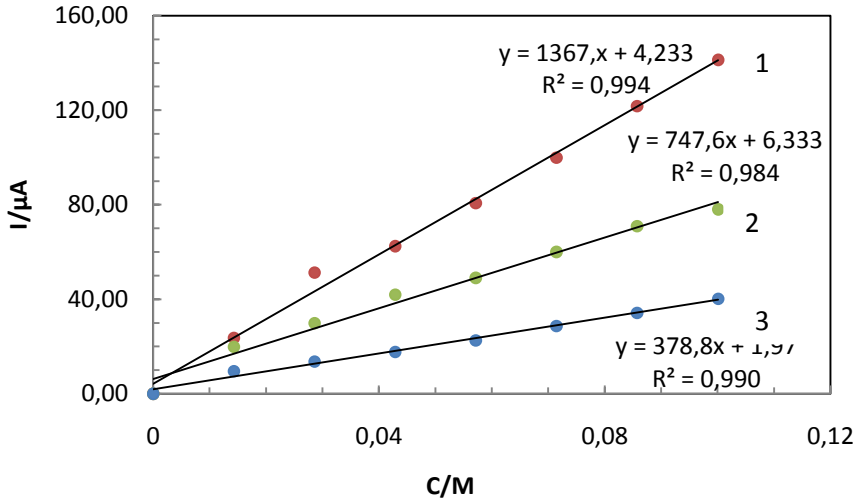


or

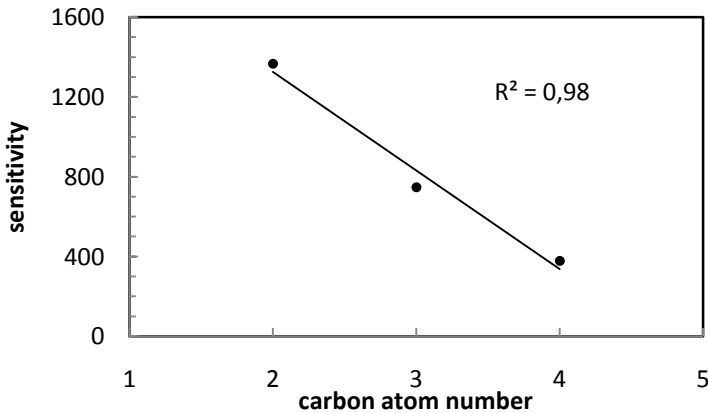


#### 4.1.2 Calibration curve of alcohols

Figure(8) represents the calibration straight lines of the three alcohols, on the glassy carbon electrode modified with NiOOH/ Ni(OH)<sub>2</sub>, in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH.



**Fig (8):** Calibration curves of: (1) ethanol , (2) 2-propanol, (3) 1-butanol, on GC modifiedwith NiOOH/ Ni(OH)<sub>2</sub>, in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH; 25°C; 0.1Vs<sup>-1</sup>.



**Fig (9):** Sensitivity of alcohol determination vs carbon atom number of alcohols

## 7. Conclusion

In conclusion, a non-enzymatic alcohol sensor was manufactured successfully using  $NiOOH/Ni(OH)_2$  as sensing materials. The electrochemical detection of alcohols is achieved through the formation of the mediator  $NiO_2$ . The sensitivity of alcohol determination depends upon the length of the carbon chain

## 8- References

- [1] Xinhuang K., Zhibin M., Xiaoyong Z., Peixiang C., Jinyuan M., 2007, *Analytical Biochemistry*, 369, 71–79.
- [2] Franciele W., Lorenzen A., Noemi N., Marcio V., 2013, *Sensors and Actuators B*, 186, 528–535.
- [3] Mahshid S.S., Mahshid S., Dolati A., Ghorbani M., Yang L., Luo S., Cai Q., 2011, *Electrochimica Acta*, 58, 551-555.
- [4] Bai Y., Sun Y., Sun C., 2008, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 579-585.
- [5] Lu J., Lu S., Wang D., Yang M., Liu Z., Xu C., Jiang S.P., 2009, *Electrochimica Acta*, 54, 5486-5491.
- [6] Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Taniguchi I., 2005, *Electrochemistry Communications*, 7, 189-193.
- [7] Pasta M., La Mantia F., Cui Y., 2010, *Electrochimica Acta*, 55, 5561-5568.
- [8] Tominaga M., Taema Y., Taniguchi I., 2008, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624, 1.
- [9] Singh A.K., Srivastava S., Srivastava J., Srivastava R., Singh P., 2007, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278, 72-81.
- [10] Noh H.B., Lee K.S., Chandra P., Won M.-S., Shim Y.B., 2012, *Electrochimica Acta*, 61, 36-43.
- [11] Li C., Liu Y., Li L., Du Z., Xu S., Zhang M., Yin X., Wang T., 2008, *Talanta*, 77, 455-459.
- [12] Xia C., Ning W., 2010, *Electrochemistry Communications*, 12, 1581-1584.
- [13] Jiang L.-C., Zhang W.-D., 2010, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1402-1407.
- [14] Das D., Sen P., Das K., 2006, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 685.
- [15] Shim J., Kang M., Lee Y., Lee C., 2012, *Microchimica Acta*, 177, 211-219.
- [16] Zhang L., Li H., Ni Y., Li J., Liao K., Zhao G., 2012, *Electrochemistry Communications* 11, 812.
- [17] Ding Y., Wang Y., Su L., Bellagamba M., Zhang H., Lei Y., 2010, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 542-548.



- [18] Kung C.W., Lin C.Y., Lai Y.H., Vittal R., Ho K.C., 2011, *Biosensors and Bioelectronics*, 7, 125–131.
- [19] Casella I.G., Contursi M., 2003, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 673–679.
- [20] Vidotti M., Cerri C.D., Carvalhal R.F., Dias J.C., Mendes R.K., Torresi S.I.C., Kubota, L.T., 2009, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636, 18–23.
- [21] Jiang L.C., Zhang W.D., 2010, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1402–1407.
- [22] Casella I.G., Gatta M., 2002, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534, 31–38.
- [23] Song Y., He Z., Zhu H., Hou H., Wang L., 2011, *Electrochimica Acta*, 58, 757–763.
- [24] Berchmans S., Gomathi H., Prabhakara Rao G., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50, 156-163.
- [25] Vidotti M., Cerri C.D., Carvalhal R.F., Dias J.C., Mendes R.K., Torresi S.I., Kubota L.T., 2009, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636, 18-23.
- [26] Berchmans S., Gomathi H., Rao G.P., 1995, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 394, 267-270.
- [27] Danaeea I., Jafarian M., Mirzapoor A., Gopalb F., Mahjania M.G, 2010, *Electrochimica acta*, 55, 2093-2100.
- [28] Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Taniguchi I., 2005, *Electrochemistry Communications*, 7, 189.
- [29] Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, second English ed. NACE Houston, Texas 77084.

## PHYTOCHEMICAL STUDY AND IN VITRO ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF PISTACIA LENTISCUUS L. (PISTACIACEAE) IN BOUMERDES MOUNTAINOUS REGION (ALGERIA)

Bendifallah Leila<sup>1\*</sup>, Benmahfoud Alaa Eddine<sup>1</sup>, Hameni Yasser<sup>1</sup> and Mameche Smail<sup>1</sup>

*1-Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Boumerdes, Algeria.*

*\*1 Avenue de l'Indépendance, Boumerdes. Algeria. Email: [bendif\\_1@yahoo.fr](mailto:bendif_1@yahoo.fr)*

---

### Abstract

*Pistacia lentiscus* L.(Pistaciaceae) is widespread in the Mediterranean basin. It is among the most important medicinal plants in Algeria that is known for its antifungal and antimicrobial properties. For this study, the leaves were collected from the mountainous region of Boumerdes, in northern Algeria. In such a propitious context, the aim of this study was to enhance *Pistacia lentiscus* as a medicinal herb. The phytochemical screening methods are used. For their antimicrobial activity, extracts of tannin and polyphenols were screened against three pathogenic bacterial strains and one pathogenic yeast strains using agar well diffusion method. The phytochemical analysis results showed a remarkable combination of chemical components including a high content in tannins, in leucoanthocyanins, in glucosids, alkaloids, flavonoids and in saponosids. The tannins and the polyphenols have strong antimicrobial activity against some species. The maximum zone of inhibition was noted for polyphenol and tannin extracts against *Staphylococcus aureus* (17mm, 9mm) and an antifungal activity against *candida albicans* (07mm, 19mm). These results indicate to some benefits of *Pistacia lentiscus* leaves which can use to treatment the microbial infection.

**Key words:** *Pistacia lentiscus*; leaves; phytochemistry; biological activity; Algeria

### Introduction

Algerian flora is characterized by its floral diversity: Mediterranean, Saharan and tropical paleo flora, estimated at more than 3000 species belonging to several botanical families, 15% are endemic [1]. This floral diversity gives the traditional pharmacopoeia invaluable wealth. The mountainous area is rich in endemic species. Among the floral resources, the pistachio.

The genus *Pistacia* belongs to the family Anacardiaceae, is widespread in the Mediterranean basin [2]. Among 15 known species of pistachios, only 3 endemic species grow in Algeria, including the Atlas pistachio (*Pistacia atlantica* Desfontaines), the terebinth (*Pistacia terebinthus*

Linnaeus) and mastic (*Pistacia lentiscus* Linnaeus) [3]. However, in the field of pistachio production in Algeria certainly still far behind compared to other Mediterranean countries.

*Pistacia lentiscus* L. commonly known as *Mastic tree* or *lentisk*, is known for its virtues in the treatment of ulcers, wounds and slight burns. Algerian traditional medicine mainly uses fatty oil obtained by expression of the fruits of mastic in the treatment of eczema, diarrhea, throat infections, jaundice, asthma, stomach pain, intestinal inflammation, kidney stones[4;5], minor burns, small wounds and rashes [6].

They have various biological activities, anti-ulcer, anti-atherogenic, hypoglycemic, antioxidant, anti-inflammatory, antispasmodic, antiseptic, hepatoprotective, analgesic, antipyretic, antimicrobial, insecticidal, healing [7;8;9;10;11;12]Anti-ulcer and anti-ulcer duodenal of *Pistacia lentiscus* has been reported by several authors[13], chewing mastic resin pistachio eliminates bacteria *Helicobacter pylori* [14].

Given the limitations of therapeutic chemical drugs [15], the development of research on medicinal plants has been directed towards the achievement of herbal medicines. These are presented in various dosage forms, responding to specific regulations for the evaluation of safety, therapeutic efficacy and stability [16].

Each plant has specific constituents such as tannins, glycosids, flavonoids and anthocyanins that can be used to make drugs if they are not toxic. This plant has garnered very little scientific interest so far, particularly in Algeria. For this study, the leaves were collected in spring (in March) from the mountainous region of Boumerdes, in northern Algeria. By its geographical position and its micro-climate, this region exhibits an important ecological and floristic diversity, giving rise to a very strong tradition in herbal medicine practices. In such a propitious context, the aim of this study was evaluate the antimicrobial activity of some tannins and polyphenolic compounds of extracts leaves of *Pistacia lentiscus* collected from the mountainous region of Boumerdes against a diverse range of microorganisms comprising bacteria and yeasts.

## Materials and Methods

### *Plant material*

The leaves of *Pistacia lentiscus* were collected in March 2013 from the region of Boumerdes at the Lakhdaria Mountain situated in the eastern part of Algeria (Fig. 1, 2) and were identified by Dr. Abelkrim, Professor at National School of Agronomy, Department of Botany. The leaves were shade dried at room temperature for fifteen days.



**Fig. 1-** Geographical situation of collection station of *Pistacia lentiscus*



**Fig.2-** Lakhdaria mountain collection area of *Pistacia lentiscus*

#### *Phytochemical screening*

The phytochemical screening methods used are those described by Paris and Northis[17]. The phytochemical components analysed are: tannins (catechin, gallic), free quinones, coumarins, flavonoids, alkaloids, saponins, glycosids, anthocyanins, leucoanthocyanins, starch and iridoids.

#### *Preparation of plant extracts*

##### *Polyphenols extract*

The powdered of *Pistacia lentiscus* (30g) were extracted with methanol (100 ml) for 72 hours. After this step, the decoction was filtered. The filtrate was concentrated by evaporation in vacuo at 40 ° C. using a rotavapor and the residue was kept at 4° C[18].

##### *Tannins extract*

Tannins extract obtained by extraction of 15 g of powdered for 24 h in about 100 ml of solvent used (Acetone). This extract was concentrated to dryness and the residue was kept at 4° C [18].

#### *Microorganisms used*

The test organisms used included: three bacteria strains: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* and one yeast strain *Candida albicans*. These strains were collected from the Pasteur Institute (Algiers - Algeria).

#### *Culture media and Antimicrobial assay*

Mueller-Hinton agar (MH) and Sabouraud Dextrose agar (SD) were respectively used for bacteria and yeasts growth. Microbial cultures, freshly grown at 37°C/30°C were appropriately diluted in sterile normal saline solution to obtain the cell suspension at 10<sup>5</sup> CFU: ml.

To evaluate antimicrobial activity, an agar well diffusion method was used as described by Nongpanga et al. (2008). The organisms were spread on MH and SD agar plates by cotton swab. Wells of 6 mm diameter were punched into the agar medium and filled with 50 µl of plants extracts. The plates were incubated for 24 h at 37°C for bacteria and 48h at 28°C for yeast. Determining the sensitivity of the microbial strains to the polyphenols and tannins *Pistacia lentiscus* is done using the antibiogram.

Antimicrobial activity was evaluated by measuring the inhibition zone diameter against the test organism according Duraffour and colleagues (1990).

## **Results**

The phytochemical results (Table 1) show that *Pistacia lentiscus* is very rich in total tannins, gallic tannins and glucosids. It is moderately rich in flavonoids, anthocyanins, leucoanthocyanins, alkaloids and saponins. Finally, we must point out that *Pistacia lentiscus* has no catechic tannins, starch and iridoïds and free quinone, It is also richer in total polyphenols than in tannins (Fig. 3).

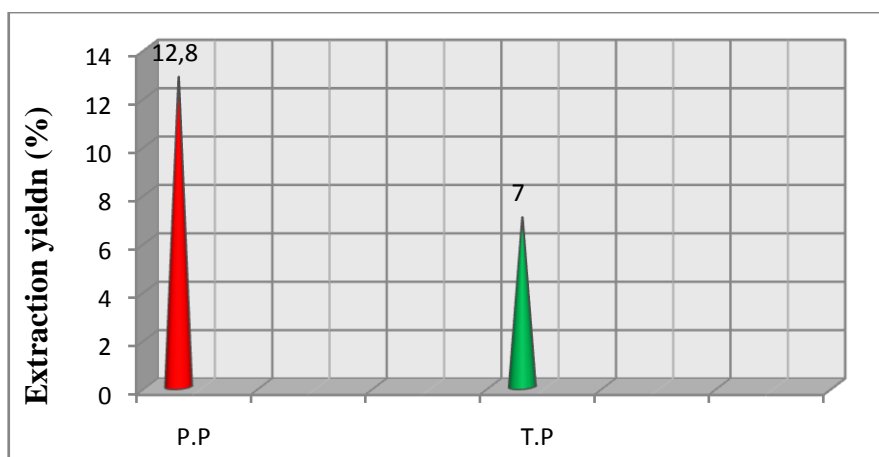
The extracts leaves of *Pistacia lentiscus* have inhibitory action on all microbial strains tested, but the diameter of the zone of inhibition varies from one strain to another. The screening antibacterial activity shows that *Staphylococcus aureus* is extremely sensitive to the methanol extract and acetone extract with a zone of inhibition (17.5 ± 3.54) mm for polyphenols (9.33 ± 1.15) mm for tannins (Table 2).

## **Tables**

**Table 1 – Phytochemical screening results of *Pistacia lentiscus* L.**

Substances	<i>Pistacia lentiscus</i>
Total tannins	+++
Catechic tannins	-
Gallic tannins	+++

Flavonoïds	++
Anthocyanins	++
Leucoanthocyanins	++
Alkaloïds	++
Starch	-
Glucosids	+++
Saponins	++
Iridoïds	-
Free quinons	-



**Figure 3.** Graphical representation extraction of total polyphenols and tannins of *Myrtus Communis* (P.P.: Polyphenols of *Pistacia lentiscus*; T.P.: Tannins of *Pistacia lentiscus*)

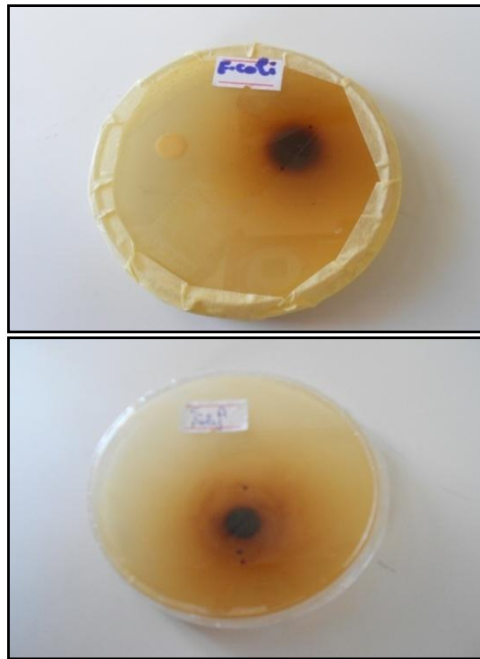
The results of sensitivity testing of the microbial strains to polyphenols *Pistacia lentiscus* by the method of Antibioqram are shown in Figure 4.

The results of sensitivity testing of the microbial strains to tannins *Pistacia lentiscus* by the method of Antibioqram are shown in Figure 5.

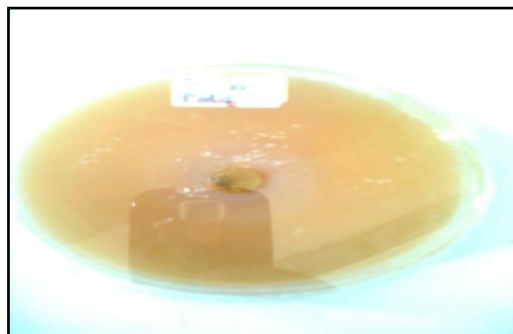
**Table 2.** Screening antibacterial activity of *Pistacia lentiscus* leaves extracts collected from Boumerdes mountainous region (Algeria)

	Plant extracts	Polyphenols	Tannins
Microbial strains tested			
Bacterial strains			

<i>Escherichia coli</i>	8± 1.41	5.33± 0.58
<i>Staphylococcus aureus</i>	17± 3.54	9± 1.15
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	2± 0.58	0
<b>Yeast strains</b>		
<i>Candida albicans</i>	5± 1.17	19±0.31

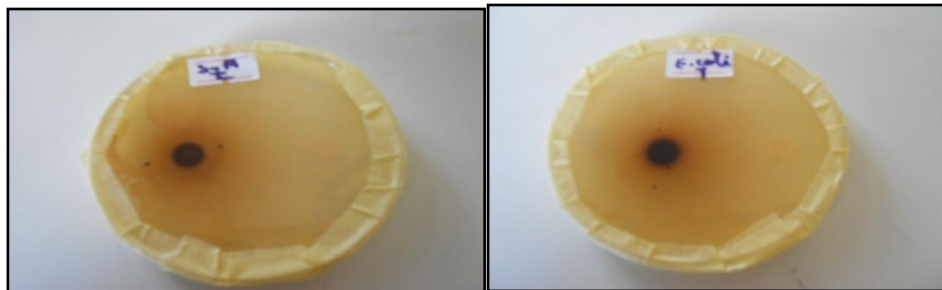


*Staphylococcus aureus* *Escherichia coli*



*Candida albicans*

**Figure 4:** Photos showing the zones of inhibition caused by polyphenols *Pistacia lentiscus* against microbial strains



*Staphylococcus aureus* *Escherichia coli*



*Candida albicans*

**Figure5:** Photos showing the zones of inhibition caused by tannins *Pistacia lentiscus* against microbial strains

## Discussion

### Phytochemical screening of *Pistacia lentiscus*

These results are similar to those Hamad *et al.* (2011). These authors reported that the leaves of *Pistacia lentiscus* are very rich in tannins, glycosids, in flavonoïds and in alkaloïds. Also, Kawashty *et al.* (2000) reported the glycosids and flavonoïds are present in aerial parts of the pistachio.

*Pistacia lentiscus* contains 12.8% (128 mg / g) of total polyphenols and 7% of total tannins while Hamad *et al.* (2011) note 8.9% (89mg / g) for the performance of polyphenols leaves *Pistacia lentiscus*

The difference in yield of total polyphenols and tannins of plant species is a function of intrinsic and extrinsic factors: genotype, environment, geographical origin, sunshine duration, humidity, rainfall, soil type, harvest time, temperature and drying time [18;19;20;21].

### Antimicrobial activity of *Pistacia lentiscus*

The two extracts myrtle (polyphenols and tannin) have strong antimicrobial activity against the majority tested strains. These results are in agreement with those found by Hamad *et al.* (2011) that evaluated the antimicrobial activity of methanol extract of *Pistacia lentiscus* against 10 microorganisms including *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas*



*aerogenosa*. Also, Paiva et al (2010) show that the antimicrobial activity of *Pistacia lentiscus* against six pathogenic bacteria including *S. aureus*, *E. coli*, *P. aerogenosa*.

We found that the methanol extract (polyphenol) of leaves of *Pistacia lentiscus* have the highest antimicrobial activity against Gram + strains, especially against *S. aureus*. According our results, the tannin has antimicrobial activity against all strains tested, specially *S. aureus* and *Candida albicans*.

The sensitivity of microorganisms to polyphenols, depending on the species itself and the Structure of polyphenols.

## Conclusion

The extracts leaves of *Pistacia lentiscus* could be good antimicrobial agents. In perspective, it would be desirable to complete this study by the extraction of active ingredients from different parts of the plant (roots, stems, leaves, flowers and seeds) and evaluation of their antimicrobial activity of several strains of pathogen.

## Acknowledgement

We sincerely thank Professor Abdelkrim from National school of Agronomy for identifying the plant of *Pistacia lentiscus*.

## References

- [1] Ozenda P., Flore du Sahara Ed. CNRS. PARIS, France, 1977, p 250-259.
- [2] Baily, 1958
- [3] Boudy P. ,Guide du forestier.Ed .La maison rustique, Paris, 1952.
- [4] Chief R., Les plantes médicinales. ED. Solor,1982, pp. 2276-2277.
- [5] Mouhajir F., Hudson J. B., Rejdali M., Towers G.H.N., Multiple antiviral activities of endemic medicinal plants used by Berber peoples of Morocco. Pharm. Biol. 39, 2001,p 364- 374.
- [6] Iserin P.,Encyclopédie des plantes médicinales, , édition Larousse, 2001, 246 p..
- [7] Demo A., Petrakis C., Kefalas, P., Boskous D., Nutrient antioxidants in some herbs and Mediterranean plant leaves. Food Res. Int.31,1998, p 351-354.
- [8] Pascual-Villalobos M.J. et Robledo A., Screening for anti-insect activity in Mediterranean plants.Ind. Crops Prod. 8, 1998, p 183-194.
- [9] Giner-Larza E.M., Manez, S., Giner-Pons R.M., Recio M.C., Rios J.L., On the anti-inflammatory and anti-phospholipase A2 activity of extracts from lanostane-rich species. Journal of Ethnopharmacology 73, 2000, p 61-69.

- [10] Dedoussis G.V.Z., Kaliora, A.C., Psarras S., Chiou, A., Mylona A., Papadopoulos, N.G.,Andrikopoulos N.K., Antiatherogenic effect of Pistacia lentiscus via GSH restoration and downregulation of CD36 mRNA expression. *Atherosclerosis*, 2004, p. 174, 293- 303.
- [11] Hamdan I.I., Afifi F.U., Studies on the in vitro and in vivo hypoglycemic activities of some medicinal plants used in treatment of diabetes in Jordanian traditional medicine. *Journal of Ethnopharmacology* 93, 2004, p. 117-121.
- [12] Al-said M.S., Ageel A. M., Parmar, N. S., Tarik, M., Evaluation of mastic a crude drug obtained from Pistacia lentiscus for gastric and duodenal anti-ulcer activity. *Journal of Ethnopharmacology* 15. 1986.
- [13] Iauk L., Ragusa S., Rapisarda A., Franco S., Nicolosi V.M., In vitro antimicrobial activity of Pistacia lentiscus L. extracts: preliminary report. *Journal of Chemotherapy* 8, 1996, p 207-209.
- [14] Chemli R., Plantes médicinales et aromatiques de la flore de Tunisie. Faculté de pharmacie, laboratoire de pharmacognosie-phytothérapie, Monastir, Tunisia, 2004,120-125p.
- [15] Farnsworth N.R., Arkerle O., Bingel A.S., Soejarto D.D., Guo Z., *Bull. WHO* 63, 1985, p 965-981.
- [16] Paris R. and Nothis A., Plantes médicinales, phytothérapie. Ed. Masson, Paris, 1978, 245 p.
- [17] Harborne J.B., Phytochemical methods. A guide to modern techniques of plants analysis. Third Edition. ISBN: 0-412-57260-5 (HB) and 0-412-57270-2 (PB).1998, P 521- 530
- [18] Lahlou M., Methods to study the phytochemistry and bioactivity of the essential oils. *Phytotherapy research*, 2004, 18: 435 – 448.
- [19] Sokmen A., Gulluce M., Akbulut H.A., Daferera D., Tepe, B., Polission, M., Sokmen M. and Sahim F.,The invitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methnol extracts of endemic Thymus spathulifolius. *Food control*, 2004, 15 : 627 – 634.
- [20] Fellah S., Romadhane M. and Abderraba M.,Extraction et étude des huiles essentielles de Salvia officinalis L. cueillie dans deux régions différentes de Tunisie. *J. Soc. Alger. Chim.*, 2006, 16 : 193 – 202.
- [21] Oussala M., Caillet S., Saucier L. and Lacroix M., Antimicrobial effects of selected plant essential oils on the growth of a Pseudomonas putida strain isolated from meat. *Meat Sciences*, 2006, 73 : 236 – 244.

## ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF POLYPHENOLS CONTENT IN ALGERIAN BEE POLLEN.

Abdelkrim REBIAI<sup>1,2</sup>, Touhami LANEZ<sup>2</sup>, Meriem DIA<sup>2</sup> and Soumia AIBA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Ouargla, VPRS Laboratory, B.P. 511, 30000, Ouargla, Algeria

<sup>2</sup>University of El Oued, VTRS Laboratory, B.P.789, 39000, El Oued, Algeria

E-mail address: [new.rebiai@gmail.com](mailto:new.rebiai@gmail.com)

---

### ABSTRACT

Bee pollen produced in five different regions of Algeria were analysed for total polyphenols content and concentration of individual polyphenols. Total polyphenol content was measured by differential pulse voltammetry, cyclic voltammetry and Folin–Ciocalteu methods; Concentration of individual polyphenol was measured by HPLC method. The results showed that differential pulse and cyclic voltammetry are very sensitive methods for the determination of total polyphenols content and concentration of individual polyphenol. A very high correlation was obtained between the total polyphenols content determined by differential pulse voltammetry, cyclic voltammetry and Folin–Ciocalteu methods. Bee pollen from the Alger region had the highest total polyphenols content.

**Keywords:** Bee pollen, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, polyphenol.

### 1. INTRODUCTION

Honey bees collect pollen by adding sugars from nectar to bind the grains together and then take them to the colony, packing the pollen masses onto hairs in the corbiculae of the hind legs. Pollen is placed in honeycombs, mixed with honey. The role of pollen in the sustenance of the bee colony cannot be overestimated; bees consume pollen in their own diet and use it to feed the larvae [1].

Bee pollen contains high concentrations of numerous redox-active antioxidants, such as polyphenols, carotenoids, tocopherols, glutathione, ascorbic acid and enzymes with antioxidant activity.

The polyphenol composition of pollen principally consists of flavonol glycosides and of hydroxycinnamic acids. This composition tends to be species-specific and has been related to antioxidant properties of pollen. [2,3]

Many analytical methods have been used for polyphenol monitoring, for instance polyphenols in bee pollen have been monitored by HPLC [4] or colorimetrically using the Folin Ciocalteu reagent. [5]

In recent times, different electrochemical methods have been proposed for the characterisation of polyphenols in bee products on the basis that practically all polyphenolic molecules present in bee products are electrochemically active [6]. The present study aimed to Determine the polyphenols content that exist in north Algerian bee pollen by Spectrophotometric and electrochemical methods.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Chemicals

Methanol (99%), was purchased from Sigma-Aldrich Co. ascorbic acid (99.7%), sodium carbonate (99%), were both purchased from Merck Co. Folin-Ciocalteu reagent was purchased from biochem chemopharma Co (Canada). Ascorbic acid (99%), gallic acid (99%), rutin (97%), quercetin (97%), Acetic acid and Acetonitril HPLC grade were procured from Alfa Aesar (Etats-Unis) were procured from Alfa Aesar. High purity water, which was used in all experiments. All other reagents used were of analytical grade.

### 2.2. Sample and sample preparation

Five dehydrated bee pollen samples were collected by beekeepers from five locations in north Algeria (Table 1), during the period from 2011 to 2012. After collection, the bee pollen was homogenized and stored in freezer for later analysis.

**Table 1** .Algerian bee pollen samples used in this study on the basis of date of harvest, geographical origin.

Sample code	Date of harvest	Place of production
P01	2011	Tlemcen
P02	2012	Alger
P03	2012	Blida
P04	2011	Tipaza
P05	2012	Tizi Ouzou

Two gram bee pollen samples were extracted twice (30 min.) in an ultrasonic bath with 20 ml of methanol, at room temperature to obtain the extract. Each of the extracts was filtered through Whatman NO.4 filter paper and evaporated with rotary evaporator at 45 °C. The extracts so obtained were weighed and stored in a brown bottle at 4 °C until further use.

### 2.3. Electrochemical instrumentation

The cyclicvoltammetry (CV), and differential pulsevoltammetry (DPV) experiments at a stationary glassy carbon electrode were performed using PGZ402 potentiostat/galvanostat (radiometer analytical SAS) controlled with the VoltaMaster4 software version 7.08 (radiometer analytical SAS). Experimentations were made in a double walled electrochemical cell of 25 mL and conventional three electrode system was employed. Glassy Carbon (GC) working electrode (radiometer analytical SAS), having area  $0.013 \text{ cm}^2$ , a Platinum wire counter electrode, and an  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  reference electrode (3.0 M KCl).

#### 2.4. Chromatographic instrumentation

Spectrophotometric measurements were performed on an UV-1800 Shimadzu Spectrophotometer (double-beam) equipped with 1 cm quartz cuvettes. Ultrasonic bath (J.P. SELECTA, s.a.). A high performance liquid chromatography system, Shimadzu LC 20 A equipped with universal injector (Hamilton 25  $\mu\text{L}$ ) SPD 20A, UV-VIS detector SPD 20A (Shimadzu) was used.

#### Pretreatment of the electrode

Prior to the voltammetric experiments, the glassy carbon electrode was cleaned with cotton soaked in Acetone for 2 min, and then with cotton soaked in water for several seconds.

#### Supporting electrolyte and standards

An aqueous-methanolic (40% ethanol, v/v)  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  Acetate buffer solution pH =4, was used as supporting electrolyte.

Standard  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  Ascorbic acid, gallic acid, rutin and quercetin solutions were prepared in this supporting electrolyte. All solutions were prepared using ultra-purified water.

#### 2.5. Measurement procedures

##### Electrochemical determination of total polyphenol content( $\text{TPC}_{\text{DPV}}$ )

After electrochemical cleaning of the GC electrode, the required volume of sample (solution of gallic acid or bee pollen) was added by micropipette into the supporting electrolyte in the electrochemical cell and the differential pulse voltammograms were recorded immediately to minimise adsorption of polyphenols (or others electrochemical active species) onto the GC electrode surface.

DPV conditions were: scans range, from 0 to +1000mV; pulse amplitude, 50 mV; pulse width, 70 ms; scan rate,  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . All measurements were done in, at least, triplicate.

##### Spectrophotometric determination of total polyphenol content ( $\text{TPC}_{\text{FC}}$ )

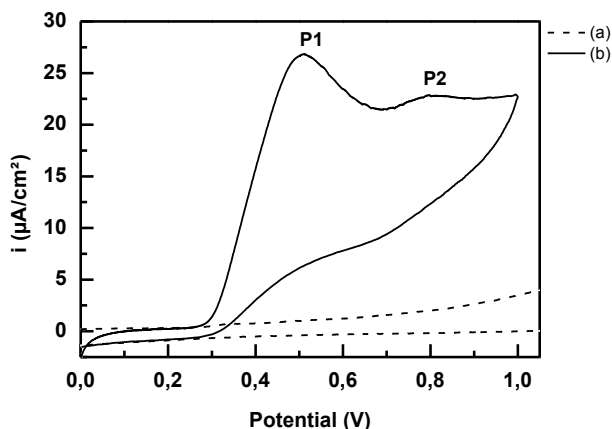
The total polyphenol content (TPC) was determined by spectrophotometry, using gallic acid as standard, according to the method described by Rebiai et al [7]. The TPC was expressed as gallic acid equivalents (GAE) in g/100 g material. The concentration of polyphenols in samples was derived from a standard curve of gallic acid ranging from 0.03 to 0.3 mg/mL.

##### Determination of individual polyphenol by HPLC method

Daily working standard solutions of polyphenols were prepared by suitable dilution of the stock solution with the mobile phase. Each of these solutions (20 $\mu$ L) was injected three times into the column, the peak area and retention times were recorded. The calibration curves were constructed from chromatograms as peak area vs. concentration of standard. All polyphenols standards gave linear calibration curves within the concentration range studied [8].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

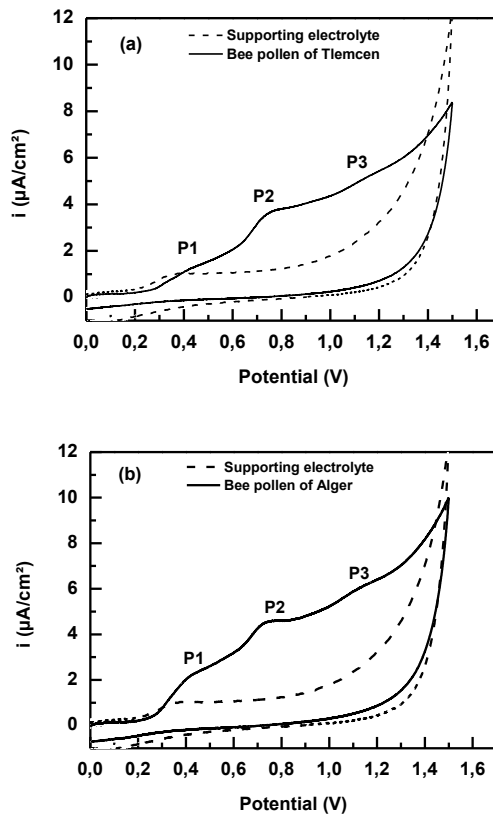
The CV method is actually based on the correlation between the peak current density of the first anodic peak (P1) and the electroactivity of the compound under investigation (see Figure 1). The cyclic voltammograms of gallic acid solutions within the concentration range of 1–10 mg.L<sup>-1</sup> were acquired in the range of 0 to +1000 mV, and then the linear response of gallic acid concentrations was used for respective standard curves construction [9].



**Figure 1.** Cyclic voltammogram for the electro-oxidation of Gallic acid, (a) Supporting electrolyte, (b) Gallic acid. At pH = 4.00.

They were next applied to express the total polyphenol content of bee pollen samples as gallic acid equivalent. The peak current density of the background signal (solvent + supporting electrolyte) was subtracted from the peak current density obtained for each compound and gallic acid which was recorded within the range of 0 to +1500 mV (see Figure 2).

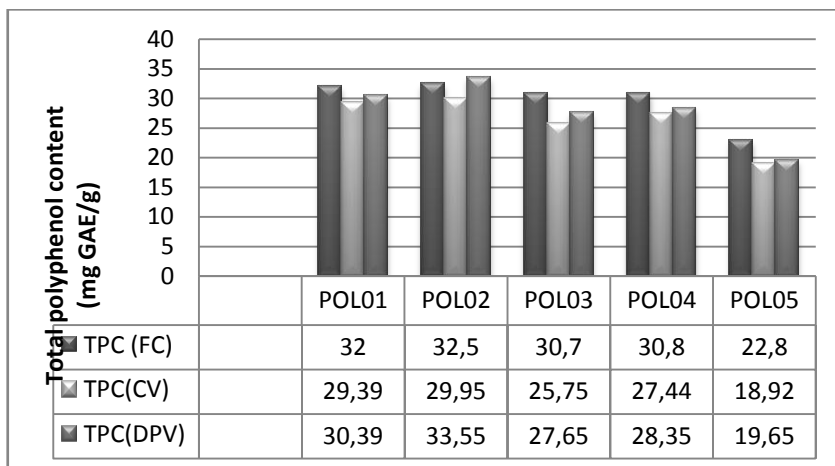
The Cyclic voltammograms for the Tlemen and Alger bee pollen represent the behavior of all other bee pollen. All bee pollen samples had peak (P1) in the potential range 440–460 mV vs. SCE. Second oxidation peak (P2) was observed in the potential range 745–765 mV vs. SCE. A third oxidation peak (P3) was observed between 1140 and 1150 mV vs. SCE (see Figure 2).



**Figure2.** Cyclic voltammograms for the electro-oxidation of bee pollen samples. (a) POL01, (b) POL02. At pH = 4.00.

The Folin-Ciocalteu's assay is fast and simple methods which rapidly determine a content of polyphenols in samples. The total polyphenols content (TPC<sub>FC</sub>) of methanolic extract of bee pollen was presented in Figure 3.

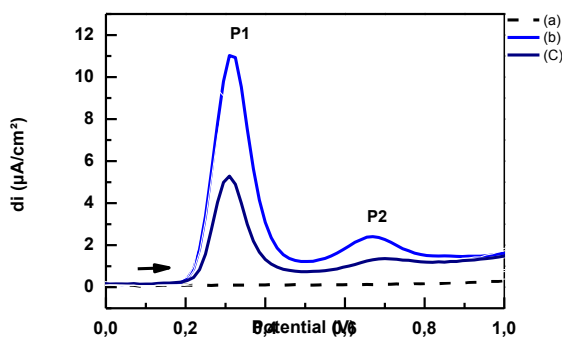
Figure 3 show that each of the bee pollen extract had high or very high total polyphenol content. The bee pollen from Alger had the highest high total polyphenol content (32.5, 29.39, 30.39 mg GAE/g). The bee pollen from Tizi Ouzou had the lower total polyphenol content (22.8, 18.92, 19.65 mg GAE/g) (see Figure 3).



**Figure3.** Total polyphenol content of bee pollen extract obtained by FC, CV and DPV methods. Differential pulse voltammetry (DPV) was used to characterise polyphenols in bee pollen and gallic acid was used as the standard to express the total polyphenols content.

The differential pulse voltammograms of gallic acid exhibited two well-defined anodic oxidation peaks (Figure 4). The first oxidation peak (P1) was observed in the potential range 290– 310 mV vs. SCE and is shifted to more positive values with increasing concentration of gallic acid. The oxidation process at the potential of P2 is irreversible and not concentration-dependent (see Figure4).

TPC<sub>DPV</sub>, the total polyphenol content in bee pollen determined by the DPV method, was calculated using the gallic acid calibration curve and expressed as mg gallic acid equivalents per g of extract (mg GAE/g) [6] . (Figure5).



**Figure4.** DPV for the electro-oxidation of Gallic acid, net current, at different concentrations of Gallic acid, (a) supporting electrolyte, (b) 9, (c) 4.5 gm.l<sup>-1</sup>. DPV parameter see text, at pH = 4.00.



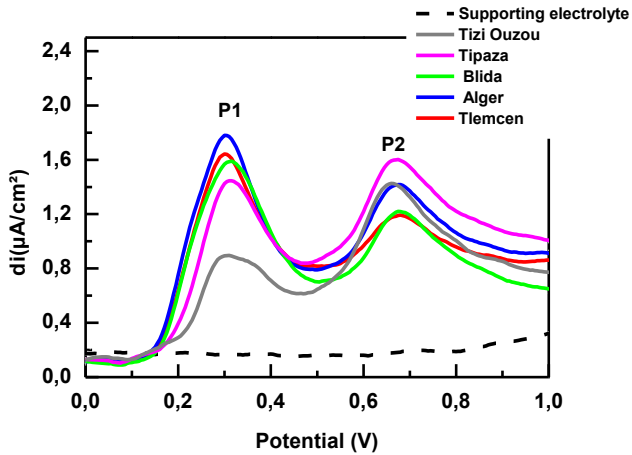


Figure5. DPV for the electro-oxidation of bee pollen samples, at pH = 4.00.

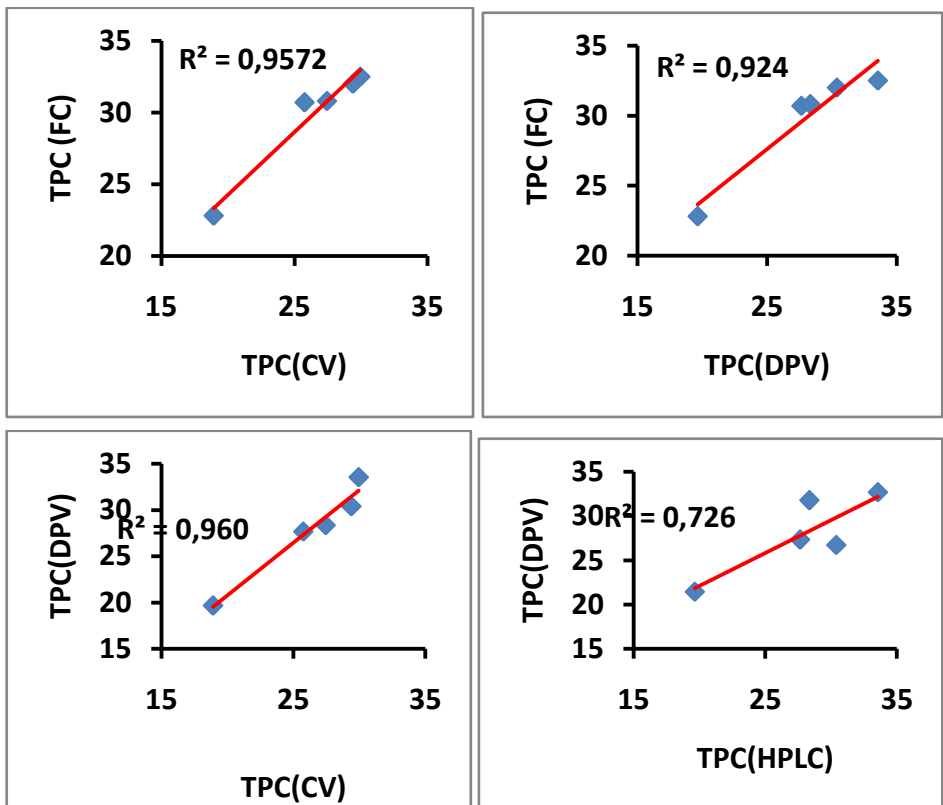


Figure 6. Correlation between the methods used to estimate the total polyphenol content of bee pollen extract (FC, HPLC, CV and DPV methods)

There was a significant positive correlation between the methods used to estimate the total polyphenol content of bee pollen extract (FC, HPLC, CV and DPV methods) (see Figure 4).

#### 4. CONCLUSION

This study presents the first characterisation of polyphenols in bee pollen performed by differential pulse voltammetry (DPV). The results showed that DPV is a very sensitive method for the determination of the total polyphenols content of bee pollen and is a notable improvement for total polyphenols determination in comparison to the CV and FC methods. A very high correlation was obtained between the total polyphenols content as measured by the DPV, FC and HPLC methods.

#### 5. ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the assistance of M. Ali Tliba from Laboratoire de Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes (VTRS) staff.

#### 6. REFERENCES

- [1] Silva T. M. S., Camara C. A., Lins A. C. S., Barbosa J. M., Silva E. M. S., Freitas B. M., Santos F. A. R., *J. Food Composit. Anal.* 19, 2006, 507–511.
- [2] Campos M.G. Caracterizac-ao do polen apicola pelo seu perfil em compostos fenolicos e pesquisa de algumas actividades biologicas. Tesis de doutoramento. Universidade de Coimbra, Portugal, 1997, 317.
- [3] Almaraz-Abarca N., Campos M.G., Reyes J.A.A., Jiménez N.N., Corral J.H., Valdez S.G. *J. Food.Composit.Anal.* 20, 2007, 119-124.
- [4] Ulusoy E., Kolayli S. *J.Food.Biochem.*, 38,2014,73-82.
- [5] Rebiai A., Lanez T. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy.* 9(1),2013, 31-38.
- [6] Šeruga M., Novak I., Jakobek L., *Food Chem*, 124(3), 2011, 1208-1216.
- [7] Rebiai A., Lanez T. *J. Fundam. Appl. Sci.* 4(2), 2012, 26-35.
- [8] Rebiai A., Lanez T., Belfar ML. Determination of caffeic acid and gallic acid in Algerian bee pollen by HPLC method. 4° Phytochem & BioSub Conference, At Bechar, Algeria, 2013.
- [9] Boubekri C, Rebiai A, Lanez T., *J. Fundam. Appl. Sci.* 4, 2012, 16-25.

## ANTIOXIDANT ACTIVITY EVALUATION OF FOUR VARIETIES OF ALGERIAN COMMON DATES (PHOENIX DACTYLIFERA L) CULTIVARS BY CYCLIC VOLTAMMETRIC TECHNIQUE

Zineb Ghiaba<sup>a,\*</sup>, Mohamed Yousfi<sup>b</sup>, Mohamed Hadjadj<sup>a</sup>, Mokhtar Saidi<sup>a</sup>, Messaouda dakmouche<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire V.P.R.S, Université de Ouargla, BP 511 route de Ghardaia.30000 Ouargla,  
Algeria.*

<sup>b</sup> *Laboratoire des Sciences Fondamentales, Université Amar Telidji de Laghouat, route de  
Ghardaia, BP 37G, Laghouat 03000, Algeria.*

\* *Corresponding author at: département de Génie des Procédés, Université Kasdi Merbah  
Ouargla, BP 511 route de Ghardaia.30000 Ouargla, Algeria.*

Tel: +21329 7127 26; fax: +2132971 27 26.

E-mail address: [ghiaba\\_zineb@yahoo.fr](mailto:ghiaba_zineb@yahoo.fr) (Z.Ghiaba), [mokhsaid@yahoo.fr](mailto:mokhsaid@yahoo.fr) (M.Saidi).

---

### ABSTRACT

The purpose of this study was to determine and compare the phenol content, and antioxidant activity of fruits from common date (FDC) cultivars in the region of Ouargla (Algeria); Degla Baidha (DB), Tamjhourt (Tam), Ali Ourached (AO), and Tafezauine(Taf). Total phenol content (TPC) was determined by using Folin–Ciocalteu Reagent. The antioxidant capacities of these varieties were evaluated by using cyclic voltammetry technique. The voltammetric response of the electrochemically generated superoxide anion radical in DMF was monitored in the absence and presence of the plant extracts. The decrease in the current was interpreted in terms of antiradical activity of the added extract. Finally the use of FDC extracts for protection against oxidative stress has been recommended.

**Keywords:** Algeria date palm fruit; Total phenolic content; Antioxidant; Oxygen; superoxide; cyclic voltammetry.

### 1. Introduction

Reactive oxygen species (ROS) are produced by living organisms as a result of normal cellular metabolism. At low to moderate concentrations, they function in physiological cell processes, but at high concentrations, they produce adverse modifications to cell components, such as lipids, proteins, and DNA [1-6]. The shift in balance between oxidant/antioxidant in favor of oxidants is termed “oxidative stress”. Oxidative stress contributes to many pathological conditions, including

cancer, neurological disorders [7-10], atherosclerosis, hypertension, ischemia/perfusion[11-14], diabetes, acute respiratory distress syndrome, idiopathic pulmonary fibrosis, chronic obstructive pulmonary disease [15],and asthma[16-21].

Dates, fruits of the date palm (*Phoenix dactylifera* L.) are a main source of staple food in arid and semi arid regions of North Africa, middle east and South-Asian countries. Dates have always played an important role in the economic and social lives of people of this area. Algeria is ranking the fifth world producer of date palm fruits with production about 710,000 tons occupying an area of 170000 hectares [22]. There are over 58 different varieties of dates in region of Ouargla [23].

Electrochemistry deals with electron transfer phenomena between an electrode and oxidized or reduced molecules. It therefore represents a suitable methodology to study the redox properties of solid, liquid or gaseous media and to detect oxidant and antioxidant species [24]. One of the most recent methods used to measure antioxidant activity of phenolic compounds is selective electro-oxidation by cyclic voltammetry [25-27].

The objectives of this research was to determine the total phenolic content (TPC) and antioxidant activity of fruits from common date (FDC) cultivars in the region of Ouargla (Algeria) by using Folin-Ciocalteu method, the antioxidant properties of these polyphenols were evaluated by recording the current of the electrochemical oxygen reduction at a glassy carbon electrode

## 2. Material and methods

### 2.1. Chemicals

Commercially available chemicals were used without any further purification. The *N,N* dimethylformamide extra dry, and the tetrabutylammonium hexafluorophosphate  $Bu_4NPF_6$  of electrochemical grade were purchased from Fluka. Folin-Ciocalteu's phenol reagent, sodium carbonate, Gallic acid (GA),Ascorbic acid (AA), All other chemicals and solvents were of the highest commercial grade and used without further purification.

### 2.2. Plant material

Five different Algerian ripe date palm fruit (DPF) varieties, Degla Baidha variety(DB), Tamjhourt variety(Tam), Ali Ourached (AO), Tafzaouine variety(Taf), fruits were collected from the Ouargla region (Algeria), in autumn 2010. The fruit were segmented and their seeds were carefully removed and stored in paper bags in refrigerator. The different varieties were identified within the Agronomic National Institute of Ouargla.

### 2.3. Sample preparation and extraction

Forty grams of date fruit were pitted, crushed and cut to small pieces with a sharp knife and blended for 3 min. The phenolics from samples were isolated by a modified version of the method described by Djerridane et al [28]. Each sample was macerated in 100 ml methanol:water (80:20, v/v) for 48 h at room temperature. After filtration, the alcohol is removed under vacuum at 40 °C.

Then, the Phenolic compounds were extracted three times with ethyl acetate (1:1, v/v) in the presence of an aqueous solution containing 20% ammonium sulphate and 2% of ortho-phosphoric acid solution. The three organic phases were combined; the residual water in the ethyl acetate was eliminated with anhydrous sodium sulphate, and then evaporated to dryness using a rotary evaporator. The extracted phenolics were dissolved in 3ml of DMF and then filtered using filter paper. The solutions of phenolic were stored inside freezer until analysis. The storage conditions (time and temperature) were the same for all types of fruit.

#### 2.4. Determination of total phenolic content

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Total phenolic content (TPC)

Total phenolic contents of plants extract were tested using the diluted Folin-Ciocalteu reagent.

Table 1 showed total phenolic content of FDC extracts. The amount of TPC varied widely in the DPF extracts investigated and ranged from 9.496 to 23.0454mg GAE /100g DW (Table1.). Among extracts, extremely high TPC was detected in Tam variety (23.0454mg GAE/100g DW). The lowest TPC was detected in Taf variety (9.496 mg GAE/100g DW). The amount of TPC in the other varieties extracts of DPF were ranged from 11.9661 to 14.8149mg GAE/100g DW. The order of TPC in FDC extracts is: Tam>DB>AO>Taf.

**Table 1.** Total phenolic content (TPC), IC<sub>50</sub> values of DPF ex- tracts against superoxide anion radical

Sample	TPC[a]	Antioxidant activity
		IC <sub>50</sub> [b]
DB	14.814	66.3296
Tam	23.0454	70.62
AO	17,790	44.95
Taf	9.496	33.1677
GA	-	119.2067
AA	-	102.0502

[a] Total phenolic content (mg GAE per 100 g DW). [b] the concentration inhibiting the reaction by 50% of O<sub>2</sub><sup>•-</sup>(mg/l)

#### 3.2. Cyclic voltammetry assay

The CV of the O<sub>2</sub> reduction was recorded in the presence of FDC extracts or a standard antioxidant with a view to evaluating the antioxidant capacity of the molecule looking at its reactivity toward O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. The increase of the antioxidant substrate concentration leads to a decrease

of  $O_2^{\cdot-}$  anodic peak current ( $I_{p_a}^s$ ) while the intensity of  $O_2$  cathodic current is not significantly modified as shown in Fig. 1 in the case of DB extract. The decrease of the anodic peak current of  $O_2^{\cdot-}$  suggests that the polyphenol substrate reacts irreversibly with  $O_2^{\cdot-}$ . For each antioxidant compound, a series of  $I_{p_a}^s$  values is determined from the CVs recorded for increasing antioxidant concentrations (Fig. 1). All antioxidant substrates exhibited a similar effect upon the  $O_2$  reduction.

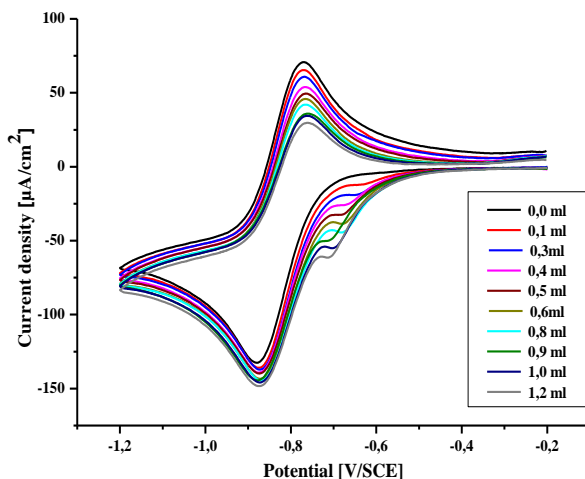


Fig. 1. Cyclic voltammograms of  $O_2^{\cdot-}$  in the presence of increasing concentrations of DB extract, in DMF + 0.1 M  $Bu_4NPF_6$  on GC as working electrode vs. SCE at 28°C with scan rate of 0.1V/s. The decrease in the anodic current of superoxide anion radical is attributed to the presence of some active components (antioxidants) in the FDC extracts which react with superoxide radical and decrease its concentration at the electrode surface. Obviously this is caused by the presence of flavanoids in the FDC, which have hydroxyl groups in their structure and thus can act as free radical scavengers; therefore, such compounds react with superoxide anion radical more efficiently than others and decrease its concentration in the solution.

Under the same experimental conditions, the kinetics of the reaction between the antioxidant substrate and superoxide radical anion may be expressed by the slopes of straight lines (Fig. 2). These slope values are gathered in Table 1. For example DB extract,. Instead of these slopes we preferred characterize the reactivity of antioxidant substrates by an antioxidant index AI. By analogy with the inhibiting concentration of antioxidant (IC),

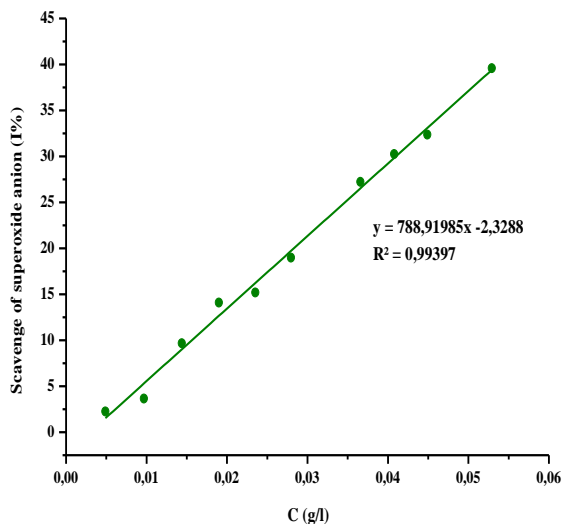


Fig. 2. Plotting of scavenging of superoxide anion of cyclic voltammogram against the corresponding concentration of DB extract.

#### 4. Conclusions

of The current work was aimed to investigate the antioxidant character of fruits from common date (FDC) cultivars in the region of Ouargla (Algeria); Degla Baidha (DB), Tamjhourt (Tam), Ali Ourached (AO), and Tafezaouine(Taf) against superoxide anion radical while employing cyclic voltammetric method. All the four extracts cause a decrease in the anodic current of superoxide anion radical which evidently demonstrates their potential antioxidant activity. Cyclic voltammetry allowed direct, rapid, non-invasive, precise and high spatiotemporal resolution measurements to be made on the skin surface by using ultramicroelectrodes.

#### 5. Acknowledgements

This material is based upon work supported by a grant from University Kasdi Merbah (UKM) , University Amar Telidji (UAT).

#### 6. References

- [1] Valko M., Rhodes C.J., Moncol J., Izakovic M., Mazur M., Chem Biol Interact. 2006, 160 (1), 1-40.
- [2] Halliwell B., Gutteridge J.M.C., Free Radicals in Biology and Medicine. 3rd ed. New York: Oxford University Press. 1999.
- [3] Marnett L.J., Mutat Res. 1999, 424, 83-95.
- [4] Siems W.G, Grune T., Esterbauer H., Life Sci. 1995, 57, 785-789.

- [5] Stadtman E.R., Role of oxidant species in aging. *Curr Med Chem.* 2004, 11(9), 1105-1112.
- [6] Wang M.Y., Dhingra K., Hittelman W.N., Liehr J.G., deAndrade M., Li D.H. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* 1996, 5, 705-710.
- [7] Jenner P., Oxidative stress in Parkinson's disease. *Ann Neurol.* 2003;53:S26-S36.
- [8] Lyras L., Cairns N.J., Jenner A., Jenner P., Halliwell B., *J Neurochem.* 1997, 68, 2061-2069.
- [9] Sayre L.M., Smith M.A., Perry G., *Curr Med Chem.* 2001, 8, 721-738.
- [10] Toshniwal P.K., Zarling E.J. *Neurochem Res.* 1992, 17, 205-207.
- [11] Dhalla N.S., Temsah R.M., Neticadan T., *J Hypertens.* 2000, 18, 655-673.
- [12] Kasparova S., Brezova V., Valko M., Horecky J., Mlynarik V., et al., *Neurochem Int.* 2005, 46, 601-611.
- [13] Kerr S., Brosnan M.J., McIntyre M., Reid J.L., Dominiczak A.F., Hamilton C.A. *Hypertension.* 1999, 33, 1353-1358.
- [14] Kukreja R.C., Hess M.L., *Cardiovasc Res.* 1992, 26, 641-655.
- [15] Asami S., Manabe H., Miyake J., Tsurudome Y., Hirano T., et al., *Carcinogenesis.* 1997, 18, 1763-1766.
- [16] Andreadis A.A., Hazen S.L., Comhair S.A., Erzurum S.C., *Free Radic Biol Med.* 2003, 35, 213-225.
- [17] Comhair S.A., Ricci K.S., Arroliga M., Lara A.R., Dweik R.A., et al. *Am J Respir Crit Care Med.* 2005, 172, 306-313.
- [18] Comhair S.A., Xu W., Ghosh S., Thunnissen F.B., Almasan A., et al. *Am J Pathol.* 2005, 166, 663-674.
- [19] Dut R., Dizdar E.A., Birben E., Sackesen C., Soyer O.U., Besler T., Kalayci O., *Allergy.* 2008, 63, 1605-1609.
- [20] Ercan H., Birben E., Dizdar E.A., Keskin O., Karaaslan C., et al. *J Allergy Clin Immunol.* 2006, 118, 1097-1104.
- [21] Fitzpatrick A.M, Teague W.G, Holguin .F, Yeh M., Brown L.A., Severe Asthma Research Program. *J Allergy Clin Immunol.* 2009, 123, 146-152.
- [12] FAO. Statistical Databases (2013): [www.FAO.org](http://www.FAO.org) Accessed 20.01.2013.
- [13] Acourene S., Allam A., Taleb B., Tama M., Sécheresse. 2007, 18, 135-142.
- [24] Ruffien-Ciszak A., Gros P., Comtat M., Schmitt A. M., Questel E., Casas C., Redoules D., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 2006, 40, 162-167.
- [25] Kohen R., Tirosh O., Kopolovich K., *Exp. Gerontol.* 1992, 27, 161-168.
- [26] Kohen R., Tirosh O., Gorodetsky R., *Free Radic. Res. Commun.* 1992, 17, 239-248.
- [27] Kohen R., *J. Pharmacol. Toxicol. Methods.* 1993, 29, 185-193.



- [28]. Djeridane A, Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocker P., Vidal N., Food Chem. 2006, 97, 654-660
- [29] Singleton V.L., Rossi J.A., Am. J.Enol.Vitic. 1965, 16, 144-158.
- [30] Bourvellec C. L., Hauchard D., Darchen A., Burgot J. L, and Abasq M. L., Talanta. 2008, 75, 1098-1103.

## EVALUATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE DES POLYPHÉNOLS EXTRAITS DE DEUX VARIÉTÉS DE *CAPSICUM ANNUUM* LDE LA RÉGION D'EL-OUED PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

Abdelhamid Khelef\*, Hemmami Hadia et Guezei Nadia.

Université d'El Oued, Laboratoire VTRS, B.P.789, 39000, El Oued, Algérie

[khelef2008@gmail.com](mailto:khelef2008@gmail.com)

Tel : +213555301077, fax : +21332210699

### Résumé

Etant donné la toxicité et/ou les effets secondaires indésirables des molécules de synthèse ainsi que la résistance de certains germes microbiens face aux médicaments existants, l'utilisation des plantes qui contiennent des composés bioactifs est en progression constante. En effet, compte tenu de leur meilleure biocompatibilité on observe une demande croissante des produits d'origine naturelle.

Ce travail est une contribution à l'étude de la teneur des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de deux variétés de *Capsicum annuum L* (rouge et jaune) fraîche et sèche cultivées dans la région d'El-oued (Magrane). Les méthodes utilisées sont le test de Folin-Ciocalteu pour quantifier des polyphénols totaux et test de dosage flavanols ; flavonoïdes ; tanins condensées et le test de PPM, DPPH, FRAP, OH° et la technique électrochimique pour la mesure de l'activité antioxydant.

La combinaison de méthode d'analyse chimique utilisant spectrophotométrie (UV) et électrochimique (CV) nous a permis de faire une évaluation quantitative et qualitative des composés phénoliques extraits des trois variétés de poivron. Les résultats de ces travaux nous ont permis d'affirmer que les extraits des *Capsicum annuumL* rouge étudiés présentent une propriété antioxydant très élevée et révèlent leurs richesses en contenu polyphénolique par rapport au *Capsicum annuumL* d'autres couleurs.

Généralement ; Les extraits de *Capsicum annuumL* sec ont été les extraits les plus actifs et montrent une activité antioxydant intéressante par rapport le *Capsicum annuumL* fraîche.

**Mots clés :** *Capsicum annuumL*, polyphénols, méthode électrochimique, activité antioxydant.

### 1. Introduction

L'intérêt accru des antioxydants d'origine naturelle dans le but d'augmenter la conservation des aliments s'explique par le fait que certains antioxydants synthétiques présentent des risques de cancérogénicité [1].

De nombreuses plantes, alimentaires ou médicinales, renferment des constituants antioxydants. L'apport régulier en phytonutriments possédant des capacités anti-oxydantes significatives est associé à une faible prévalence de maladies liées au stress oxydatif (cancers, maladies cardiovasculaires et athérosclérose) [2], et à un faible taux de mortalité[3].

C'est pourquoi nous sommes intéressé de faire une étude phytochimique de la plante *Capsicum annum L.*

L'espèce *Capsicum annum L.*, famille des **Solanacées** est connu par ces propriétés antiseptiques désinfectantes et astringentes (diarrhées, dysenterie) ainsi par leur effet hypoglycémique. Reconnu également dans le traitement des maladies des voies urinaires et respiratoires[4], Notre travail porte sur l'étude de la phytochimie et des activités antioxydant de trois couleur des *Capsicum annum* (rouge, jaune et vert) fraîche et sèche cultivées dans la région d'El-oued (Magrane) et de déterminer une corrélation entre l'activité antioxydant et la teneur en composés phénoliques (tanins condensés).

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Réactif et produit chimique

Ethanol 95% ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) Production par (ALFA AESAR). Carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  .solution tampon ( $\text{H}_2\text{Na}_2\text{PO}_4/\text{HNa}_2\text{PO}_4$ ) pH=7. Réactif Folin Ficalteu ( $3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 13\text{WO}_3, 5\text{MoO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ) Production par (PROLABO). DPPH ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$ ) (95%) Production par (ALFA AESAR). Acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  (99%) Production par (ALFA AESAR). Quercitainne dihydrate  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  (97%) Production par (ALFA AESAR).

### 2.2. Matériel végétal

Les échantillons des poivrons ont été échantillonnées en décembre 2012 de la région d'El-Oued (El-Megrene) où le climat chaud et aride.



**Figure1.** trois variétés de poivron doux utilisé dans notre étude

### 2.3. Préparation des échantillons

Après l'opération de cueillette vient l'opération de purification et de séchage ou on choisit les fruits sains et tout murs, ensuite on les lave et les nettoie de résidus Microscopiques pour séparer après les parties grossières et les grains.

Après avoir le bon fruit, on le découpe pour des petites morceaux afin de faciliter l'opération de séchage puis on devise les différents qualités dans l'ombre, sous forme de fines couches ,sur une feuille blanche ou de même sur une tissu épaisse dans le but de faciliter l'opération de renverse pour deux fois par jour en mettant considération de ne pas exposer les plantes à certains facteurs qui peuvent aboutir à perdre l'efficacité de matière comme les rayons de soleil pour un longtemps. A' la fin on doit s'assurer que les plantes ne contiennent pas de l'eau ou l'odeur parce que facilité le fait de mouliner et Protéger les plantes contre la pourriture.

Après le bien-écrasé par la machine électrique, on conserve différents types dans des récipients de verre et tout formées et loin de lumière mais avant, on doit s'assurer que les plantes ne sont pas infectées.

L'échantillon préparé de chaque couleur (rouge-jaune-vert) à l'état frais et sec (10 g) a été mis dans une cartouche en cellulose. Cette dernière est ensuite introduite dans un extracteur de type multisoixhlet fixé sur un bucheur qui contient 80 ml du solvant.

On procède à l'épuisement par un solvant polaire : éthanol 95% + l'eau distillée (70 :30 v/v) pendant 2 h. [5]

Après épuisement, on a procédé à la filtration de nos extraits obtenus afin d'éliminer les substances insolubles. Par la suite, on a transvasé l'extrait dans un ballon pour contient une extrait sec dans un évaporateur rotatif muni d'une pompe à vide à une température de 45°C puis à 65°C pour éliminer le solvant. Dans cette dernière étape, on prendra soin de noter la masse du ballon avant et après évaporation afin de calculer le rendement d'extraction, le résidu sec obtenu, est solubilisé dans 15 ml d'éthanol /eau (70 :30)est on a congelé cette échantillon à une température de (-4°Cou-5°C) pour protéger ses caractéristiques physicochimique pour l'étudier âpre son efficacité.

Les résidus obtenus sont dosés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible afin de quantifier les teneurs en polyphénols totaux et ils sont analysés par la méthode de voltampérométrie cyclique pour déterminer le pouvoir antioxydant des polyphénols contenus dans les deux espaces a chaque couleur de poivron.

#### **2.4.Dosage des polyphénols totaux (PPT):**

La détermination de la teneur en polyphénols totaux de nos extraits est une analyse d'extrême importance pour définir leur contribution dans l'activité antioxydante compte tenu de leurs majeurs rôles notamment pour la santé humaine.

Le dosage des polyphénols totaux dans les extraits d'aubergine a été effectué spectrophotométriquement selon la méthode au réactif de Folin-Ciocalteu.

Ce dosage est basé sur la quantification de la concentration totale de groupements hydroxyles présents dans l'extrait. Le réactif de Folin-Ciocalteu consiste en une solution jaune d'acide contenant un complexe polymérique d'ions (hétéropolyacides). En milieu alcalin, le réactif de Folin-Ciocalteu, oxyde les phénols en ions phénolates et réduit partiellement ses hétéropolyacides, d'où la formation d'un complexe bleu [6] .

Ainsi, une lecture de la densité optique à 760 nm permet de déterminer la concentration des polyphénols, en se référant à une courbe d'étalonnage tracée à partir d'une série de solutions standards de l'acide gallique ayant des concentrations comprises entre 0.03 et 0.3 g/L.

On prend 100 de chaque solution d'acide gallique de concentrations différentes et on l'introduits à l'aide d'une micropipette dans des tubes à essai.

On ajoute 500 du réactif de Folin- Ciocalteu (10 fois dilué) dans chaque tube. En suite, on ajoute 2 mL de carbonates de sodium à 20%. Les solutions sont mises dans un endroit obscur pendant 30 minutes à température ambiante. L'absorbance de chaque solution a été déterminée à 760 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### **2.5. Evaluation de l'activité antioxydant**

De nombreuses méthodes sont utilisées pour l'évaluation de l'activité antioxydante des composés purs ou des extraits. La plupart de ces méthodes sont basées sur la coloration ou la décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel.

Les tests proposés pour la mise en évidence du pouvoir antioxydant et antiradicalaire de nos extraits phénoliques ont été réalisés par deux méthodes:

- Les méthodes spectrophotométrie « teste d'évaluation : AAT, FRAP, DPPH, Radicale  $\text{OH}^\circ$  » à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible
- Les méthodes électrochimiques « la voltamétrie cyclique » Les essais ont été réalisés au laboratoire de recherche VTRS de l'université d'El-oued.

Les Voltamogrammes ont été réalisées en utilisant un montage à 3 électrodes, à 25°C. L'électrode de travail est un disque en carbone vitreux (5 mm de diamètre). L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine.

Le dispositif engage un potentiostat Radiomètre PGZ 301, relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel **Voltmaster 4**.

La capacité antioxydant par voie électrochimique est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel)[7,8].

### 3. résultats et discussion

#### 3.1. polyphénols totaux

L'étude quantitative des extraits bruts des échantillons de deux états des différents poivrons doux au moyen de dosages spectrophotométriques avait pour objectif la détermination de la teneur en polyphénols.

La quantité des polyphénols correspondante a été rapportée en milligramme par un gramme de la matière végétale équivalent en solution standard. L'équation obtenue d'après la courbe linéaire de solution standard est :  $y = ax \pm b$

Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par gramme de la matière végétale sèche (mg GAE/g).

Pour la quantification des polyphénols dans notre extraits de poivron on utilise la même mode opératoire mais on remplace l'acide gallique par notre extrait.

Les résultats obtenus ont permis de donner des estimations sur les quantités des polyphénols contenues dans les échantillons poivron doux et le tableau 1 rassemble les taux en polyphénols totaux dans les différents extraits étudiés.

**Tableau 1.** Taux en polyphénols totaux des différents extraits :

Extrait	Teneur en polyphénols totaux (mg/g) des Poivron.		
	Rouge	Jaune	Vert

Frais	123.6	95.85	38.3
Sec	757.3	574.9	433.2

À travers les résultats on peut déduire les points suivants:

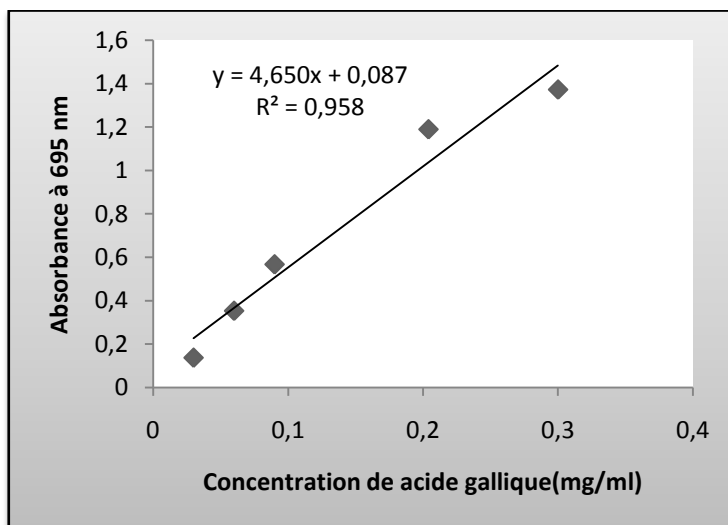
dans les échantillons fraîche, le montant en polyphénols se situait entre (38.3 mg/g et 123.6 mg/g) où le teneur dans l'échantillon rouge est 123.6 mg/g qui représente la plus haute teneur Quant au jaune atteint 95.85 mg/g alors que dans l'échantillon vert le montant des polyphénols ne dépassait pas 38.3mg/g,pendant que dans les échantillons sèche, il est clair que le plus grand teneur en polyphénols est dans l'échantillon rouge 757.3 mg/g, suivie de l'échantillon jaune 574.9 mg/g et enfin l'échantillon vert par 433.21 mg/g.

D'après les résultats, il est clair que la teneur en polyphénols dans les échantillons secs est plus grande par rapport à les échantillons frais.

Cela peut être impliqué par l'augmentation du taux des tanins qui diminue que l'avancement de la Maturité [9].

### 3.2. Evaluation d'activité antioxydant totalepar la spectrophotométrie

La courbe d'étalonnage est établie en utilisant l'acide gallique comme référence et les résultats sont exprimés en mg équivalent acide gallique par gramme de matière sèche (mgEGa/ gMs), qui est établie avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,958$ (Figure2).



**Figure.2.** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique(PPM).

la capacité antioxydant des extraits a été exprimée en termes de mg d'équivalent acide gallique (GAE) /g d'extrait sec, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau 2.** Taux de l'Activité antioxydante totale :

Extrait	La capacité d'activité antioxydante totale (mg/g) de Poivron		
	Rouge	Jaune	Vert
Frais	0.1156±0.02	0.081±0.01	0.031±0.01
Sec	0.244±0.03	0.0196±0.01	0.147±0.07

Sur la base des valeurs de concentrations équivalentes on a remarqué que les propriétés antioxydantes se varient entre les extraits frais et sec comme suit: dans les extraits frais les activités antioxydantes ont été classées dans l'ordre suivant: l'extrait Rouge  $C_{eq}=0.1156\text{mg/g}$  puis l'extrait jaune  $C_{eq}=0.0816\text{mg/g}$ ; extrait vert  $C_{eq}=0.0316\text{mg/g}$ . dans l'extraits secs l'ordre d'activités antioxydantes ont été classées: extrait Rouge; extrait vert et extrait jaune.

### 3.3. Évaluation d'activité antioxydante par la méthode électrochimique

La teneur du composé phénolique des échantillons de poivron doux était mesurée en utilisant les méthodes électrochimiques. Une fois, on ajoute une quantité bien déterminée de chaque extrait dans un volume de 25 ml de solution tampon, après l'obtention des voltammogrammes on peut lire le courant de pic anodique correspondant. Ce dernier est alors porté dans l'équation linéaire pour calculer la concentration équivalente de l'acide ascorbique. La teneur en acide ascorbique a été exprimée en milligrammes par millilitres. Alors, la teneur de l'équivalent de l'acide ascorbique est calculée comme suit :

En remplaçant à chaque fois la valeur de la densité du courant dans l'équation précédente, on trouve la valeur de la concentration équivalente de l'acide ascorbique  $C_{eq}$  en g/L.

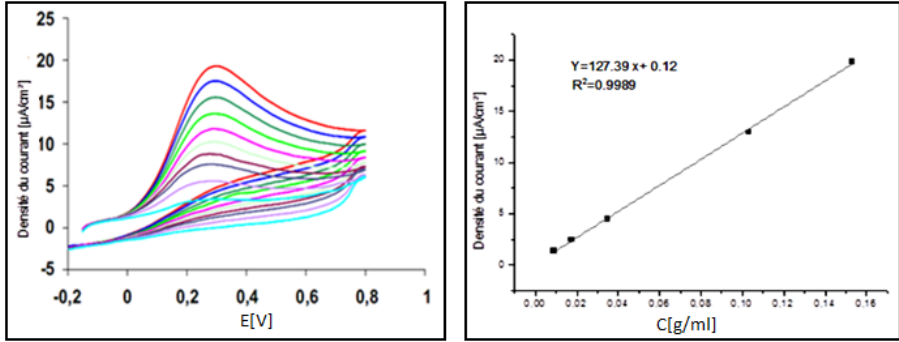
L'activité antioxydante totale des extraits est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$AAT \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{mg/ml}{g/ml}$$

On commence par l'étude électrochimique du comportement du standard utilisé qui est l'acide ascorbique dans l'intervalle de concentration allant de 0,049 mM à 0.868 mM. entre le domaine d'électroactivité des polyphénols jusqu'à l'obtention de courbes intensité-potentiel reproductibles et présentant une allure caractéristique.

Cette courbe est établie en utilisant l'acide ascorbique comme référence et les résultats sont exprimés en mg équivalent acide ascorbique par gramme de matière sèche (mgEGA/ gMs). La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$ . Figure 3

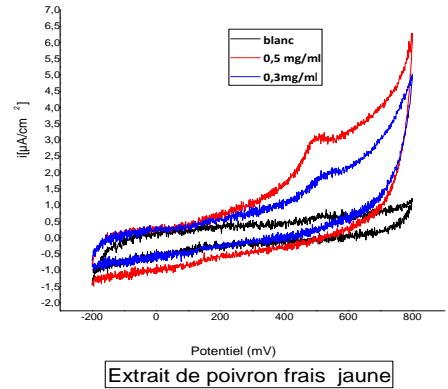
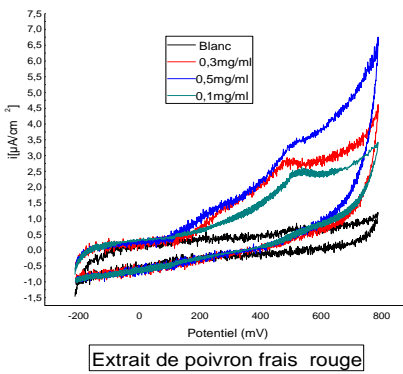


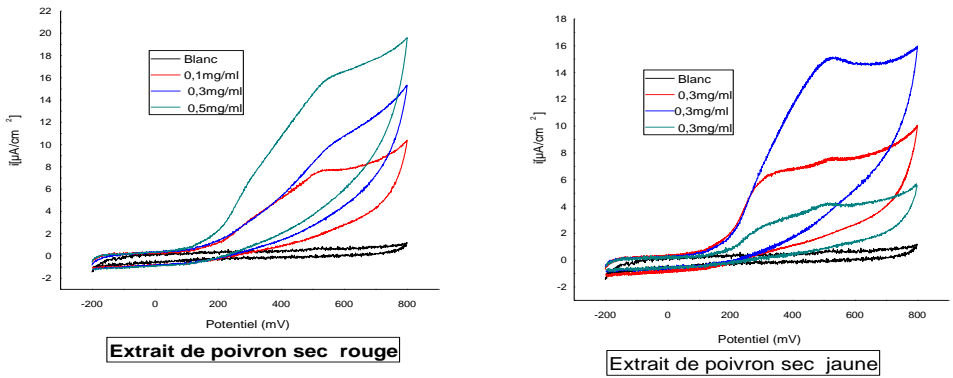


**Figure. 3.** La courbe d'étalonnage d'acide ascorbique pour l'analyse électrochimique par la voltamétrie cyclique.

L'évaluation de l'activité antioxydante de nos extraits bruts des espèces étudiées des poivrons doux à été effectuée de la même manière que l'antioxydante standard(l'acide ascorbique).

Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent d'acide ascorbique par gramme de la matière végétale sèche (mg /g).





**Figure 4.** Les voltammogrammes de différents extraits dans PH=7 en solution tampon phosphatique

D'après les voltammogrammes de chaque extrait on déduit le pouvoir antioxydant de différents extraits de poivron présentés dans le tableau.3

**Tableau 3.** Pouvoir antioxydant de différents extraits de poivron

Extrait		L'AAO par CV C.(g/ml)	Teneur en polyphénols C (mg/g)
frais	rouge	21.24	123.6
	jaune	28.05	95.85
	Vert	19.43	38.3
Sec	rouge	46.00	757.3
	jaune	42.65	574.9
	vert	21.74	433.2

Dans les échantillons fraîche le montant en activité antioxydants se situait entre (19.43 mg/g et 28.05 mg/g) où le teneur dans l'échantillon jaune est 28.05 mg/g qui représente la plus haute teneur quant au rouge nommé atteint 21.24 mg/g alors que dans l'échantillon vert le montant AAO ne dépassait pas 19.43mg/g ; et dans les échantillons sèche il est clair que la plus grande teneur en AAO de l'échantillon était rouge 46.00 mg/g, suivie de l'échantillon jaune 42.65 mg/g et enfin l'échantillon verte par 21.74 mg/g.

En général, le cas d'échantillons secs possède une activité antioxydant plus supérieure que les cas d'échantillon frais, ces résultats peuvent être expliqués du fait que les structures chimiques des composés phénoliques et la présence d'eau dans le cas frais.

Le défilant d'eau caractérisée par des effets antioxydants puissants. Grâce à ça, on trouve que l'extraction des antioxydants présents dans les le poivron par l'éthanol est très efficace que celle par l'eau [10].

D'un autre côté, il y avait certains échantillons qui ont été caractérisés par un faible ou modéré contenus phénoliques mais qui avaient des activités antioxydants élevées comme le cas de poivron jaune frais la valeur 28.05mg/g de l'activité qui correspond à 95.85mg/g de la quantité du composé phénolique. Leurs hautes activités antioxydantes élevées peuvent être expliquée par la réactivité élevée de certaines unités phénoliques individuelles, qui peuvent agir comme des antioxydants efficaces [11].

#### 4. Conclusion

la présente étude a pour but d'étudier la teneur des polyphénols totaux et de l'activité antioxydante de trois couleur des *Capsicum annum*(rouge ,jaune et vert) fraîche et sèche cultivées dans la région d'El-oued (Magrane).

Le test de Folin Ciocalteu, montre que la teneur en polyphénols totaux est très importante dans nos plantes .ainsi, l'évaluation des propriétés antioxydants révèle que toutes ces plantes manifestent une forte activité et plus particulièrement les extraits de poivron doux secs. De plus, une corrélation positive entre l'activité antioxydant et la teneur en composés polyphénoliques a été établie dans le cas des extraits poivron doux sec et frais.

#### 5. Références

- [1] Chebil, L. Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia* : études cinétique, structurale et conformationnelle. Thèse en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'institut national polytechnique de Lorraine. INPL, Nancy. (2006).

- [2] Velioglu ,Y.S; Mazza, G; Gao ,L; Oomah, B.D. Antioxidant activity and total phenolics in; selected fruits, vegetables, and grain products. *J Agric Food Chem*, 46: 4113–17. (1998).
- [3] Bravo, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance, *Nutr Rev*, 56: 317– 33. (1998).
- [4] Anderson, K.J; Teuber, SS; Gobeille, A; Cremin, P; Waterhouse, A.L; Steinberg, F.M. Walnut polyphenolics inhibit in vitro human plasma and LDL oxidation. *Biochemical and molecular action of nutriments. J Nutrition*,131: 2837–42. (2001).
- [5] G.Yakhlef, Etude de l'activité biologique des extraits de feuilles de *Thymus Vulgaris* L. Et *Laurus Nobilis*, Mémoire présentée pour l'obtention du diplôme de magister en biochimie appliquée (2009).
- [6] G.Yakhlef (2009), Etude de l'activité biologique des extraits de feuilles de *Thymus Vulgaris* L. Et *Laurus Nobilis*, Mémoire présentée pour l'obtention du diplôme de magister en biochimie appliquée.
- [7] Barros L., Falcao S., Baptista P., Freire C., Vilas-Boas M., Ferreira ICFR., *Food Chem.*111, 2008, 61-66.
- [8] B.Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution* tome2, masson paris milan barcelone 1993.
- [9] Giusti, M. M. et R. E. Wrolstad (2001). "Anthocyanins: characterization and measurement with UV visible spectroscopy." *Current protocols in food analytical chemistry* New York: John Wiley & Sons: Unit. F1.2.1-13.-
- [10] Kaur1 and H. C. Kapoor (2002), Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables, *International Journal of Food Science and Technology*, 37:153-161
- [11] M.Horbowicz, R. Kosson, A. Grzesiuk, H.Debski (2008), Anthocyanins of Fruits and Vegetables- their Occurrence, Analysis and Role in Human Nutrition, 68: 5-22.

**COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION - BASES DE SCHIFF.  
SYNTHESE, CARACTERISATIONS SPECTRALES ET ELECTROCHIMIQUE.  
APPROCHE BIOMIMETIQUE DANS LES REACTIONS D'OXYDATION D'OLEFINES.**

Kamel Ouari\* And Sabrina Bendia

*Laboratoire d'Electrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR).*

*Faculté de Technologie, Université Sétif-1, DZ-19000 Algérie.*

[\\*k\\_ouari@yahoo.fr](mailto:k_ouari@yahoo.fr), Tel 07 72 48 78 75

**Abstract:**

Salicylaldehyde or 5-bromosalicylaldehyde react with 2,3-diaminophenol in absolute EtOH in a 2:1 molar ratio leading to new unsymmetrical Schiff bases  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  respectively. These ligands were coordinated to transition metals Fe(III) and Co(II) and using their chloride salts. So, the corresponding complexes obtained are  $Fe(III)ClL^1$ ,  $Fe(III)ClL^2$ ,  $Co(II)L^1$ , and  $Co(II)L^2$ . The structures of these complexes were determined by mass spectroscopy, IR, UV-Vis,  $^1H$  NMR. The cyclic voltammetry in dimethylformamide showed irreversible waves for both ligands. In the same experimental conditions, the complexes exhibited mainly the reversible redox couples for Fe(III)/Fe(II) and Co(II)/Co(I) while the reduction waves of Fe(II)/Fe(I), and Co(I)/Co(0) were not obviously observed on our voltammograms.

**Keywords:**

Unsymmetrical ligands, Schiff base complexes, Spectroscopy techniques, Cyclic voltammetry, Dioxygen activation.

**Introduction**

A variety of new ligand-tetradentate Schiff base symmetric structures were synthesized by condensation of the compounds in aliphatic and aromatic diamines such as 1,5-diaminopentane, 1,6-diaminohexane, and 1,2-diaminobenzene, 4,5-dichloro-1,2-diaminobenzene with derivative naphthaldehyde. New transition metal complexes were prepared by metallation of these ligands [1] using various divalent and trivalent metals as Copper, Iron, Nickel, Cobalt, Manganese, Zinc, Cadmium and oxovanadium metals.

All these new structures have been the subject of identification and characterization by spectroscopic methods of analysis to confirm the proposed structures. The techniques used are mainly IR, UV,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, mass spectrometry (MS) and microanalysis.

Some ligands and complexes are crystallized by slow evaporation in methanol at room temperature. The study by XRD on these single crystals confirmed the proposed structures.

We were able to establish in this experimental work optimized procedure for the epoxidation of olefins using a reaction reagent abundant in nature, which is molecular oxygen ( $O_2$ ) and transition metal complexes, accessible for low cost. This reaction is performed by electrochemical means testing electrocatalysis structures synthesized in homogeneous phase in an organic solvent on a glassy carbon electrode [2].

The use of new catalysts such as the unsymmetrical tetradentates Schiff base complexes seem to be more and more an attractive area of research especially in homogeneous or in heterogeneous catalysis [3] and electrocatalysis [4-9]. So, in continuation of our studies, we propose here their extension to other metals as iron, Cobalt and zinc according the periodic table. In this case, we focus the use of iron(III), and Co(II)-complexes mainly utilized in the indirect electroreductions of molecular oxygen [10-13], carbon dioxide [14] and halohydrocarbons [15].

## Preparation of the ligands and the complexes

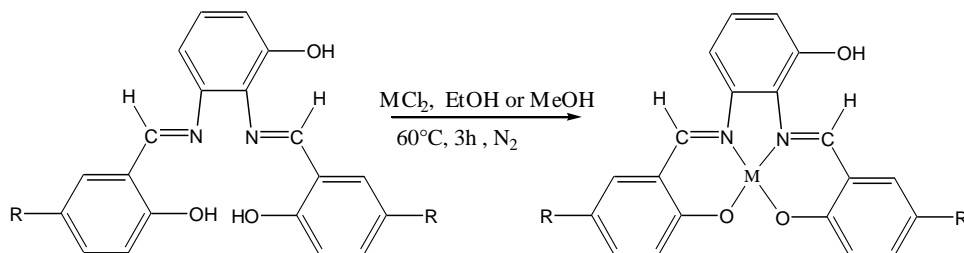
### Ligands

To a solution of absolute EtOH (5 mL) containing 1 mmol of 2,3-diaminophenol was added 2 mmol (EtOH, 15 mL) of salicylaldehyde or of its derivative. These ligands were strictly obtained in the same manner described previously [9].

### Complexes

The complexes were prepared as previously described [9]. To a solution of the ligand  $H_2L^1$  or  $H_2L^2$  in absolute EtOH (0.5 mmol, 10 mL) was added slowly the metal chloride (0.475 mmol, 5 mL EtOH). The mixture was heated for several hours under nitrogen atmosphere and finally kept overnight at 4°C. The complex precipitated down and was removed by filtration. They were washed several times with ethanol then with diethylether.

The scheme illustrating the synthesis pathway of the corresponding complexes is indicated in the following figure 1



**figure 1.** R = H, ( $H_2L^1$ ) and M = Fe, (Fe(III)CIL<sup>1</sup>); Co, (Co(II)L<sup>1</sup>).

R = Br, ( $H_2L^2$ ) and M = Fe, (Fe(III)CIL<sup>2</sup>); Co, (Co(II)L<sup>2</sup>).

The analytical data for the synthesized complexes are given in Table 1.

**Table 1:** Analytical data for the complexes.

Compound	Color	Yield (%)	Rf <sup>(a)</sup>	C (%)	H (%)	N (%)
Fe(III)CIL <sup>1</sup> ,Pyr.	Brown	53	0.45	58.63 (59.90)	3.49 (3.79)	8.79 (8.39)
Co(II)L <sup>1</sup> ,Pyr.	Black	47	0.77	59.41 (59.59)	4.24 (3.78)	8.90 (8.34)
Fe(III)CIL <sup>2</sup> ,Pyr	Brown	60	0.82	- (45.43)	- (2.57)	- (6.36)
Co(II)L <sup>2</sup> ,Pyr.	Black	56	0.80	47.13 (48.27)	3.09 (2.73)	7.58 (6.76)

(a)= CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9.5/0.5, v/v) as eluent.

### Infrared spectra and Electronic spectra

The analytical data, IR and UV/Vis for the synthesized complexes are given in Table 2.

**Table 2:** Spectroscopic data.

	Infrared(cm <sup>-1</sup> )			u. v.-vis
	□ □(O-H)	□ □(C=N)	□ □(C-O)	□ (nm) [□ (M.cm <sup>-1</sup> )]
H <sub>2</sub> L <sup>1(a)</sup>	3398	1610	1210	260(137100), 332(116400)
Fe(III)CIL <sup>1</sup> ,Pyr.	3455	1600	1300	240(11421), 308(7486), 388(3)
Co(II) L <sup>1</sup> ,Pyr.	3433	1601	1217	260(48019), 336(20176), 428(1174)
H <sub>2</sub> L <sup>1(a)</sup>	3414	1615	1270	266(166900), 350(144500)
Fe(III)CIL <sup>2</sup> ,Pyr.	3367	1600	1296	244(9329), 310(8529), 386(4560)

Co(II) L <sup>2</sup> ,Pyr.	3427	1598	1303	262(34036), 360(12600), 466(5545)
-----------------------------	------	------	------	--------------------------------------

### Mass spectrometry

Positive ions corresponding to the different complexes [M<sup>+</sup>] were evidenced by Maldi-Tof method using dimethylsulfoxide (DMSO) as solvent. The results obtained with the iron complexes as Fe(III)CIL<sup>1</sup> showed a strong ability to coordinate molecules of solvents used such as pyridine in recrystallization and dimethylsulfoxide (DMF) in this analysis. The molecular peak of M=Fe(III)CIL<sup>1</sup>,1Pyr.,2DMSO was 619.83. For the second iron complex M=Fe(III)CIL<sup>2</sup>,1Pyr. gives its molecular peak at M<sup>+</sup>= 656.85 (<sup>79</sup>Br) and M<sup>+</sup>= 660.85 (<sup>81</sup>Br) corresponding to a protonation of the hydroxyl free phenol group leading to M<sup>+</sup>=(M+1H<sup>+</sup>).

For the second iron complex M=Fe(III)CIL<sup>2</sup>,1Pyr. gives its molecular peak at M<sup>+</sup>= 656.85 (<sup>79</sup>Br) and M<sup>+</sup>= 660.85 (<sup>81</sup>Br) corresponding to a protonation of the hydroxyl free phenol group leading to M<sup>+</sup>=(M+1H<sup>+</sup>).

### Electrochemical properties of the complexes

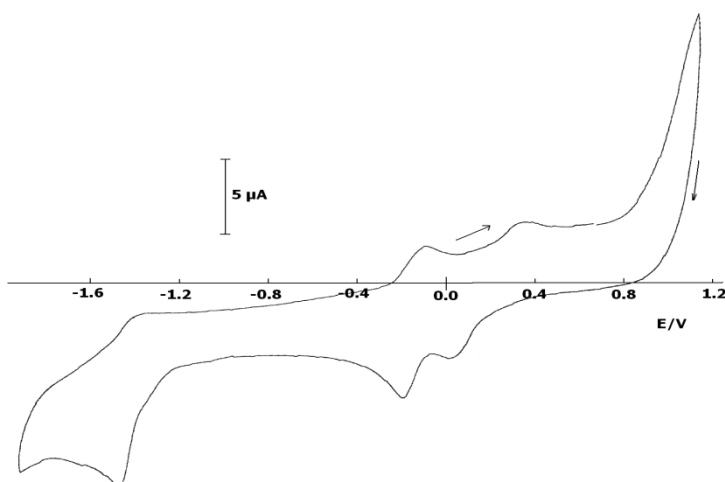
The cyclic voltammetry data of the complexes are summarised in Table 3 and some representative curves are given in Figure 2.

**Table 3:** Voltammetry data of the complexes **1 - 4** under nitrogen atmosphere

Complex,  (v, mV/s)	M(III)/M(II) or M(II)/M(I) system  Nitrogen atmosphere			
		-E <sub>1/2</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
<b>Fe(III)CIL<sup>1</sup></b> <b>1</b>	(100)	325	230	0.25
	(50)	320	200	0.37
	(25)	320	180	0.43
	(10)	320	160	0.50
	(5)	315	130	0.66
<b>Co(II)L<sup>1</sup></b> <b>2</b>	(100)	1145	90	0.20
	(50)	1145	90	0.28
	(25)	1150	80	0.25
	(10)	1155	70	0.30
	(5)	1170	60	0.25



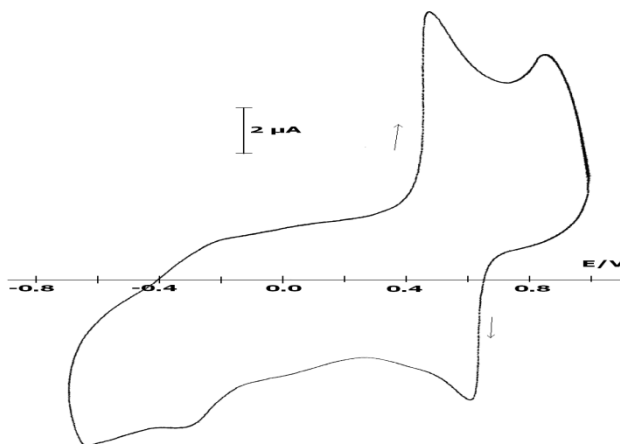
<b>Fe(III)CIL<sup>2</sup></b>	(100)	180	80	0.86
<b>3</b>	(50)	175	70	0.66
	(25)	175	70	0.64
	(10)	175	70	0.60
	(5)	170	80	0.53
	<b>Co(II)L<sup>2</sup></b>	(100)	580	280
<b>4</b>	(50)	595	230	0.35
	(25)	600	200	0.50
	(10)	650	100	0.62
	(5)	650	100	1.00



**Figure 2:** Cyclic voltammetry on a GC electrode (d=3mm) of Fe(III)CIL<sub>2</sub> complex 10<sup>-3</sup> M in DMF solution, TBAP 10<sup>-1</sup>M, under nitrogen atmosphere.

### Interaction of the complexes with ferrocene

Concerning the interaction of these complexes with ferrocene, we noted that the  $E_{1/2}$  values, for example for the complex **1**, were not influenced but the cathodic current  $i_{pc}$  are significantly increased giving an enhancement estimated to 50 %. This behavior allows to conclude that the ferrocene may be used with this complex as an internal reference and as an amplifier of its signal enhancing also its ability of detection (figure 3).



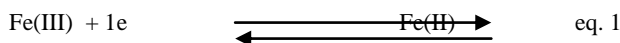
**Figure 3:** Cyclic voltammetry on GC electrode (d=3mm) in DMF solution TBAP  $10^{-1}$  M ,  
 Fe(III)Cl  $10^{-3}$  M , in the presence of ferrocene under nitrogen atmosphere.

### Electrocatalysis study under nitrogen then dioxygen atmosphere:

In this work, our cyclic voltammetry experiments were performed in dimethylformamide (DMF) Solutions containing  $10^{-3}$  M of complex,  $10^{-2}$  M of 1-methylimidazole and  $10^{-1}$  M benzoic anhydride. The voltammograms were recorded under nitrogen then under oxygen atmosphere using different sweep rates.

### Complex with 1-Methylimidazole

By adding to each one of these complexes an amount  $10^{-2}$  M of nitrogen base, 1-methylimidazole, acting as an axial ligand on the metallic centre leads to a well defined redox system without any significant displacement of  $E_{1/2}$  values showing a neat improve intensities peak currents (ipa, ipc). This legation with nitrogen base contribute to elevate the coordination number and to an improvement of the electrophile character on the metallic centre facilitating its attack by molecular oxygen. The first electronic transfer on the metal centre is represented here for this iron complex **3** by equation 1 as following:



Thus, the Fe(II) species develop an important reactivity towards the molecular oxygen as in cytochrome P-450 [19].

### Electrocatalysis of the reduction $O_2$

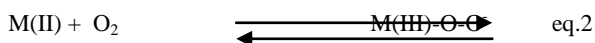
#### *complex free 1-methylimidazole(1-MeIm)*

In this case, we observe a well defined redox system for three complexes without any significant displacement of anodic or cathodic peak potentiels but, the cathodic peak currents ipc decrease at

the weak sweep rates. So, the greater ratios of  $ipc(O_2)/ipc(N_2)$  were obtained at  $\sim 100$  mV/s 22.13 and 9.62 for the complexes **3** and **4** respectively.

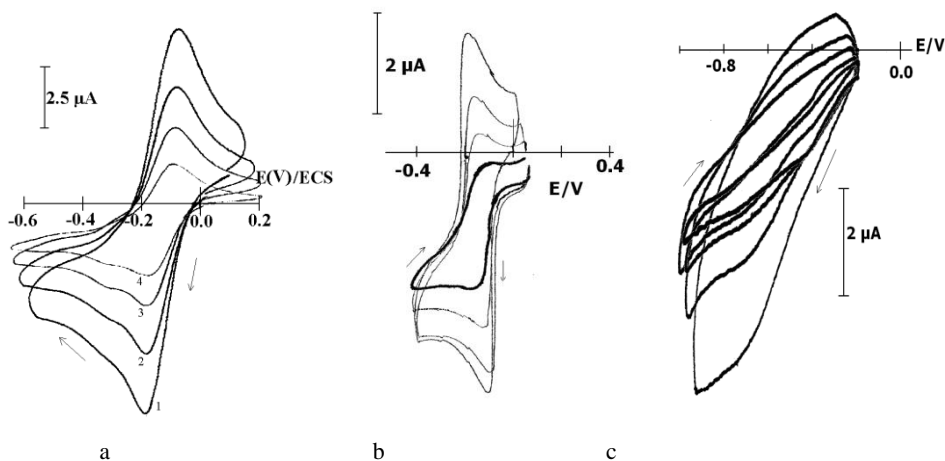
#### Complex with 1-methylimidazole(1-MeIm)

The first remark consists to precise the no displacement of redox system in the presence of molecular oxygen. This result may be approached to those reported by Murray et al. [42] for porphyrin structures. The second, an addition of 1-methylimidazole as nitrogen base gives an acceleration to the formation superoxo or peroxy species (peroxidase form) as expressed by the ratios  $ipc(O_2)/ipc(N_2)$  in the table 4 and figure 5-7. This electronic transfer followed by a chemical reaction involving the molecular oxygen as represented by the following equation 2:



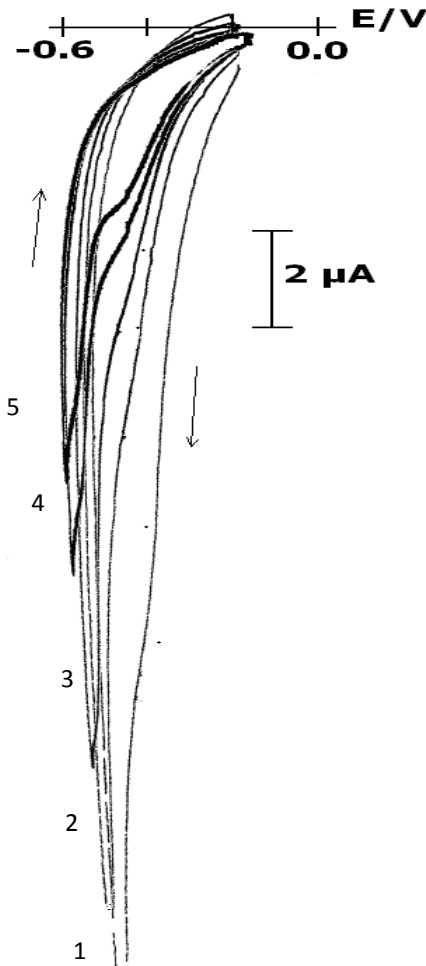
#### Complex with 1-Methylimidazole and benzoic anhydride

This oxidant species are formed from superoxo intermediates by elimination one oxygen atom (fig.4) according the following equation 3 [10]. Voltammetry data for the complexes are given in table 4 and figure 4-7 below:

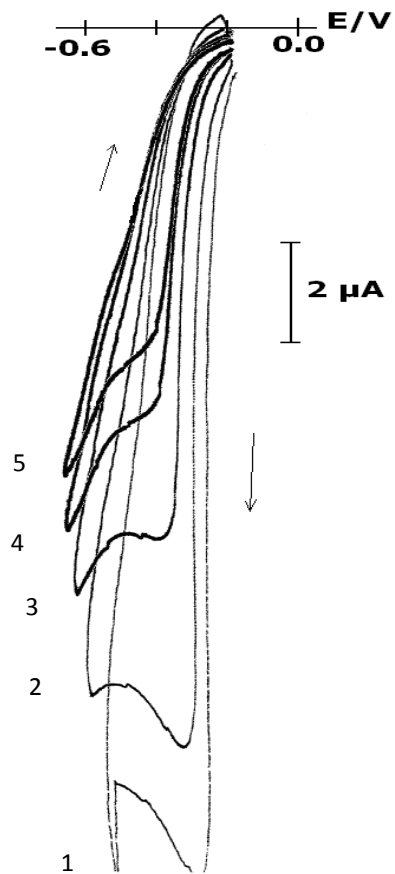


**Figure 4.** Cyclic voltammetry of  $10^{-3}$  M Fe(III)CIL<sup>1</sup> (a), Fe(III)CIL<sup>2</sup>, (b), and Co(II)L<sup>2</sup>, (c), under nitrogen atmosphere in DMF ( $10^{-1}$  M TBAP) at various scan rates: (1) 100, (2) 50, (3) 25, (4) 10  $mV \cdot s^{-1}$ .

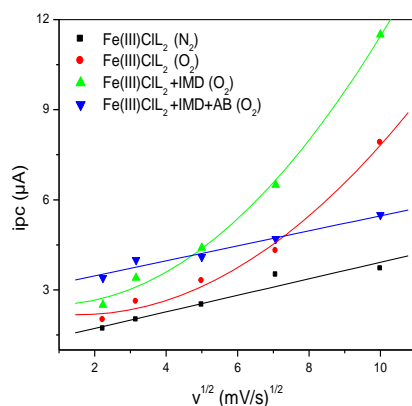




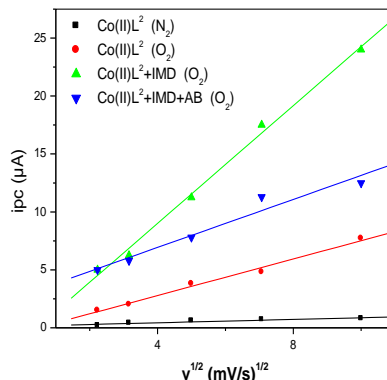
**Figure 5:** Cyclic voltammetry on a GC electrode ( $d=3\text{mm}$ ) of  $\text{Co(II)L}^2$  complex  $10^{-3}$  M in DMF solution, TBAP  $10^{-1}\text{M}$ , under oxygen atmosphere, scan rates: (1) 100, (2) 50, (3) 25, (4) 10, (5) 5 mV/s.



**Figure 5:** Cyclic voltammetry on a GC electrode ( $d=3\text{mm}$ ) of  $\text{Co(II)L}^2$  complex  $10^{-3}$  M plus 1-methylimidazole  $10^{-2}$  M plus benzoic anhydride  $10^{-1}$  M in DMF solution (TBAP  $10^{-1}\text{M}$ ) under oxygen atmosphere, scan rates: (1) 100, (2) 50, (3) 25, (4) 10, (5) 5 mV/s.



**Figure 6:** Plots of  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  (potential scan rate) for  $\text{Fe(III)CIL}_2$  complex  $10^{-3}$  M in DMF solution, TBAP  $10^{-1}$ M: ■ under nitrogen atmosphere, ● under oxygen atmosphere and in the presence of: ▼ 1-Melm  $10^{-2}$  M, ▲ 1-Melm  $10^{-2}$  M plus benzoic anhydride  $10^{-1}$  M.



**Figure 7:** Plots of  $i_{pc}$  vs  $v^{1/2}$  (potential scan rate) for  $\text{Co(II)L}_2$  complex  $10^{-3}$  M in DMF solution, TBAP  $10^{-1}$ M: ■ under nitrogen atmosphere, ● under oxygen atmosphere and in the presence of: ▼ 1-Melm  $10^{-2}$  M, ▲ 1-Melm  $10^{-2}$  M plus benzoic anhydride  $10^{-1}$  M.

### Conclusion

Four new complexes were synthesised and characterised. These iron and cobalt complexes lead to unusual catalytic currents with intensities of cathodic current enhanced up to a 11.36 ratio. The ratios  $i_{pc}(\text{O}_2)/i_{pc}(\text{N}_2)$  of the dibrominated complex **4** are almost stable and independent towards the scan rate. This behavior is in agreement with a good stability for a catalyst according the literature. Therefore, these complexes may be used as catalysts for epoxidation of olefins or oxidation of hydrocarbons using molecular oxygen.

### References

- [1] H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, F. Chalabian, Y. Elerman, *Journal of Molecular Structure* **1032** (2013) 62–68.
- [2] M. Pooyan, A. Ghaffari, M. Behzad, H. A. Rudbari, G. Bruno, *Journal of Coordination Chemistry* **66** (2013) 4255–4267
- [3] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, and B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2884(1981)
- [4] G. A. Ozin and C. Gil, *Chem. Rev.*, 89, 1979(1989)
- [5] L. Salmon, C. Bied-Charreton, A. Gaudemer, P. Moisy, F. Bedioui and J. Devynck, *Inorg. Chem.*, 29, 2734(1990)

- [6] L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, and J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.*, 345, 157(1993)
- [7] S. E. Creager, S. A. Raybuk and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4225(1985)
- [8] H. Nashihara, K. Pressprich, R. W. Murray and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, 1000(1990)
- [9] A. Ourari, K. Ouari, W. Moumeni, L. Sibous, G. Bouet and M. A. Khan, *Transition Met. Chem.*, 31, 169(2006)
- [10] (a) C. P. Horwitz, S. E. Creager and R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, 29, 1006(1990), (b) M. M. Taqui Khan, X. H. Mehta, A. Prakash Rao, K. N. Bhatt, *J. Mol. Catalysis*, 75(1992)245
- [11] J. C. Moutet and A. Ourari, *Electrochim. Acta*, Vol. 42 n°16, 2525(1997)
- [12] F. Bedioui, E. De Boysson, J. devynck and K. J. Balkus Jr, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3831(1991)
- [13] Sau-Fun Tan, Pak-Hing Leung and Wun-Chey Sin, *Transition Met. Chem.*, 16, 542(1991)
- [14] D. D. Agrawal, R. P. Bhatnagar, R. Jain and S. Srivastava, *J. Mol. Catalysis*, 59, 385(1990)
- [15] Barbara Ficher and Richard Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7363(1980)



# **Thème II**

**Détection des substances toxiques et  
valorisables et corrosion**



## DOSAGE DU PLOMB DANS LE KHOL TRADITIONNELLE PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE

Touhami Lanez\*, Abdelkerim Rebiai\*, Ali El-Mehdi Saha\*\*

\*Laboratoire VTRS, Université d'El-Oued, BP 789, 39000, El-Oued, Algérie 06 62 34 64 16

\*\* Laboratoire FATILAB, Cité 19 Mars 1962, El-Oued, Algérie 07 74 28 80 36

E-mail : [lanezt@gmail.com](mailto:lanezt@gmail.com), [sahaalimehdi@yahoo.fr](mailto:sahaalimehdi@yahoo.fr)

### Abstract

Since no studies were carried out on kohl (surma) pollution with lead using voltammetry techniques, the present work aimed at measuring lead contamination in several kohl samples purchased from Algeria retail stores. Twelve commercial samples of kohl were analyzed for their contents of lead using cyclic voltammetry techniques. The results showed up to 35% of lead present in kohl, this concentration was over the safe limits of lead set by the world health organization standards. However; only five commercial samples of kohl tested contained less than 0.05% lead. Complete recovery of lead from the kohl was obtained by simple nitric acid digestion.

**Key words:** kohl, surma, lead, cyclic voltammetry.

### 1-Introduction

Le Khôl, est largement utilisé dans tous les pays islamiques parce que son utilisation est encouragée dans la "sauna", les lignes de conduite religieux de la croyance islamique. Sans doute le "sauna" identifie khôl comme une substance de plomb. Cependant, l'analyse constamment révélé que la composition principale de khôl est le plomb [1-2]. Cependant khôl qui contient du plomb peut être une source omniprésente de l'empoisonnement au plomb, qui se produit habituellement d'une exposition répétée à de petites quantités de plomb. La contamination par le plomb du khôl peut provenir de la peinture au plomb dans les équipements de production ou de poussières contaminées. khôl peut également être contaminé par le plomb s'ils sont fabriqués avec des ingrédients qui contiennent naturellement de plomb ou fabriqués dans des conditions susceptibles d'introduire du plomb dans les ingrédients.

Le plomb est un métal toxique qui peut être nocif pour la santé humaine. Une fois absorbé par le corps, le plomb peut endommager le cerveau, le système nerveux, le système reproducteur, les

reins et d'autres parties du corps [3]. La forte toxicité du plomb est en raison de sa stabilité et de l'accumulation dans le corps humain.

Des rapports récents ont montré que l'empoisonnement au plomb dans l'enfance peut entraîner un effet négatif sur la durée de vie, sur l'intelligence et les capacités d'apprentissage, dont les effets persistent longtemps après l'exposition initiale à conduire [4]. Le khôl contaminé par du plomb pourrait être la cause d'innombrables décès inexplicables d'enfants du tiers-monde, et un facteur contributif important à une mortalité précoce ? Plusieurs procédés ont été rapportés pour l'analyse du plomb, tels que la spectrométrie d'absorption atomique [5, 6], la spectrométrie d'émission atomique [7], Chromatographie liquide haute performance [8], spectrométrie à plasma couplage inductif de masse et de l'analyse par activation neutronique [10]. Cependant, ces techniques présentent des inconvénients tels que le fonctionnement compliqué, coût élevé de l'appareil d'entretien coûteux et nécessitant des conditions expérimentales bien contrôlées. Cependant, les méthodes électrochimiques pour la détermination du plomb sont des méthodes les plus favorables en raison de leur faible coût et facile [11]. Le but de cette étude est d'étudier la possibilité d'utiliser des techniques de voltampérométrie cyclique pour quantifier le plomb dans le khôl commercial.

Dans les techniques de voltampérométrie cyclique le potentiel varie d'une certaine manière systématique pour pousser les espèces chimiques électroactives à être réduites ou oxydées à la surface de l'électrode. Le courant de crête, est proportionnel à la concentration de l'espèce chimique dans une gamme de concentration donnée, et est donnée par l'équation Randles-Sevcik :  $I_p = 0.269 \cdot 10^5 \cdot n \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$

$A$  : surface de l'électrode  $\text{cm}^2$

$n$  : nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique

$D$  : coefficient de diffusion  $\text{cm}^2/\text{s}$

$C$  : concentration  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$v$  : Vitesse de balayage  $\text{V}/\text{s}$

## 2-Matériel et méthodes

### 2-1 Produits chimiques

Tous les réactifs sont de qualité analytique. Bi-acétate de plomb (99,5%), nitrate de sodium (99%), d'acide nitrique (99%), acide acétique (99%), ont tous été achetés auprès de Biochimie ChemopharmaCo.

### 2-2 Echantillon de Khol

Les échantillons de khôl ont été achetés auprès des magasins de détail en Algérie, la plupart de ces échantillons provenaient du Pakistan, de l'Inde, et Arabie Saoudite.

### 2-3 Instrumentation logiciels

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées à l'aide de PGZ301 potentiostat (radiomètre SAS Analytique) et une cellule voltammétrique avec une capacité volumétrique de 50 ml contenant une électrode de travail en carbone vitreux (CME) (radiomètre SAS analytique), un compteur de fil Pt électrode, et une électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3,0 M de KCl). Des solutions ont été désoxygénées avec de l'azote de haute pureté pour 3 min avant chaque expérience. L'acquisition des données a été réalisée avec un Pentium IV (CPU 3.0 GHz et la RAM 1 Gb) micro-ordinateur en utilisant la version du logiciel de VoltaMaster 7.08 (radiomètre SAS analytique). Les graphes et les calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel de Origin Lab 2.0 (intégré Logiciels, France).

#### 2.4. Préparation de la solution étalon de plomb

Les solutions de référence de plomb ont été préparées par dissolution de 1,3 g de diacétate de plomb en solution aqueuse de sodium nitrate (0.1 mol / L) pour donner des solutions de 4, 10 à 3 mol / L de plomb.

#### 2.5. Digestion des échantillons de khôl

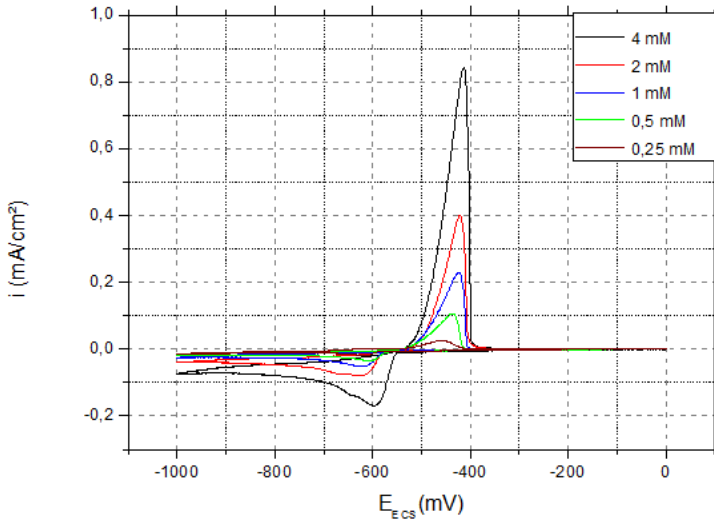
Un échantillon de khôl (100 mg) a été dissous dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique (2M) et on agit pendant 2 h à température ambiante. La suspension résultante a été ensuite filtrée, le filtrat a été transféré à la cellule et la voltampérométrie, ou les mesures électrochimiques ont été effectuées.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Mesures de voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées dans une cellule électrochimique d'une capacité volumique de 50 ml contenant une électrode de travail en carbone vitreux (radiomètre SAS analytique), un fil contre-électrode Pt, et une électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (saturé en KCl). Le potentiel a été balayé en mode de balayage inverse à partir de 900-0 mV avec une vitesse de 100 mV / s. Pour éviter la réduction de la sensibilité de l'électrode de travail, ce dernier a été poli après chaque cycle en frottant sa surface avec l'oxyde d'alumine (taille de particules de 0,3 µm) avant chaque nouveau dosage électrochimique. Après le polissage, il a été rincé abondamment à l'eau bi-distillée pendant 30 s. Afin de réduire l'adsorption de la verrerie, la cellule électrochimique, flacons et pipettes ont été préalablement trempés dans 30% d'acide nitrique pendant 24 heures et on rince avec de l'eau désionisée [12].

Les voltammogrammes cycliques enregistrés de solutions de plomb dans la gamme de concentrations de 4, 2, 1, 0,5, 0,25 mM / L sont représentés en (Fig.1).



**Fig.1:** voltammogrammes cycliques faisant référence à différentes concentrations de Pb à 100 mV / s sur 3 mm de diamètre vitreux électrode de travail en carbone, en NaNO<sub>3</sub> aqueuse (0,01 M).

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant le courant de crête de la courbe anodique du voltammogramme de chaque échantillon de l'étalon par rapport à sa concentration. L'acétate de plomb a été utilisé en tant qu'étalon pour le calcul de la concentration du Plomb dans les échantillons de khôl étudié parce que ses pics anodiques de courant de crête affiche une excellente linéarité.

Comme on peut le voir d'après la *figure(1)*, il existe une augmentation du pic de courant d'oxydation avec l'augmentation de plomb. Les concentrations qui conduisent à une relation linéaire entre eux-ci deux paramètres.

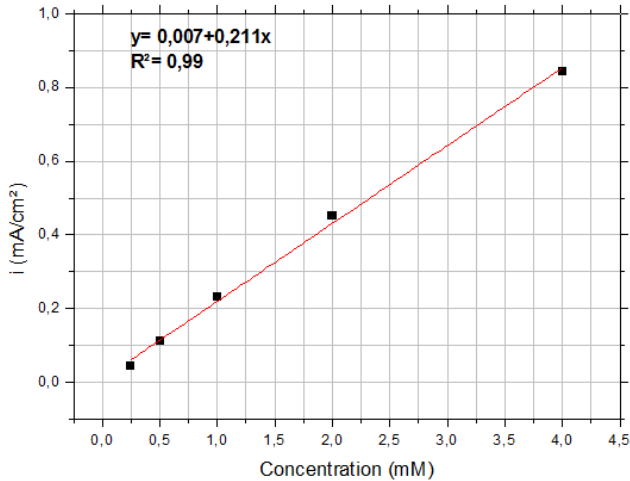
Le courant des pics d'oxydation sont résumés dans le (tableau 1).

C (mmol/L)	$i_{pa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
4	0.84
2	0.45
1	0.23
0.5	0.11
0.25	0.044

**Tableau :** Courant des pics d'oxydation obtenu à partir des voltammogrammes cycliques de plomb

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire à l'égard de la concentration étudiée pour le plomb dans NaNO<sub>3</sub> aqueuse est :  $y = 0.007 + 0.21x$

(où représente la valeur de courant d'oxydation et, la concentration de valeur de plomb, exprimée en mmol / l) avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0.9969$ . Les résultats obtenus sont présentés dans (Fig.2).

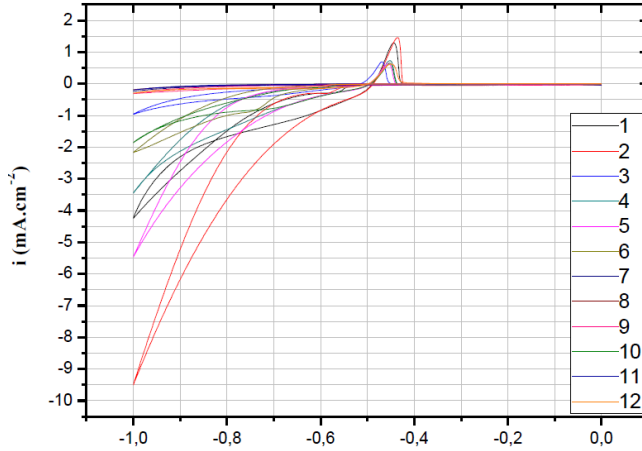


**Fig.2:** courbede calibrationobtenue parvoltamogrammescycliques pourPb des différentes concentrationsà 100mV / ssurélectrode de travailen carbonevitreuxdansNaNO<sub>3</sub>aqueuse (0,01 M).

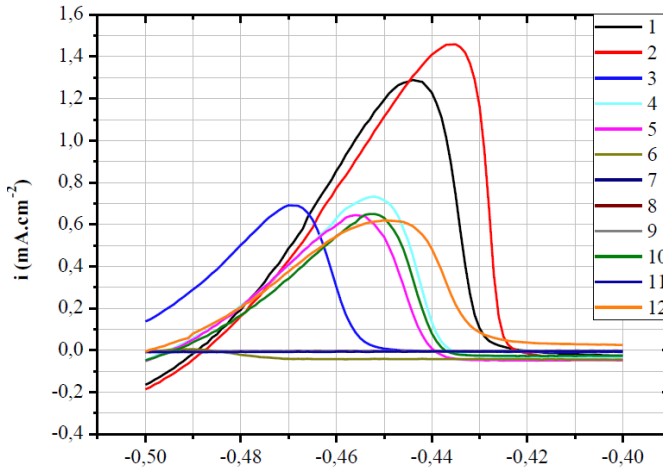
### 3.2. DéterminationdeplombVoltammetric

50mLde la solution dekhôldigérée a été introduite danslacellule électrochimiqueet le courant de pic d'oxydationdu voltamgrammea été enregistré. Le mode opératoireci-dessusétait répétépour tous les échantillons. La concentration de plombdansles échantillons du khôl ont été obtenusen utilisantla densité d'oxydation courantduvoltamgrammecorrespondant. (Fig.3)montre différentsvoltammogrammesdes douzeéchantillons du khôlétudié.

Afin d'obtenirune meilleure lecturede la densitéde courant de pointe, la voltamgrammessont retracésdans la gammedepotentiel: -0,50 à-0,40Vcomme indiquésur(Fig.4). Le changement le potentielest probablement duà l'augmentationdelarésistancedesolution. Le tableau 2 montredes échantillons dekhôl, leur origineet le niveau de contaminationde plomb, tous les échantillonsont été testésenrépétitions.



**Fig.3:** Voltammogrammes cycliques référant à différents concentrations de khôl



**Fig.4 :** cyclique voltammogrammes référant à khôl différents échantillons

échantillon	Origine	$I_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	% Plomb
1	inconnu	1,29	31,65
2	Arabie Saoudite	1,49	35,84
3	inconnu	0,69	33,69
4	inconnu	0,37	35,67
5	inconnu	0,64	31,23
6	Inde	*	< 0,05
7	inconnu	*	< 0,05
8	Pakistan	*	< 0,05
9	Arabie Saoudite	*	< 0,05
10	inconnu	0,65	31,72
11	Arabie Saoudite	*	< 0,05
12	Arabie Saoudite	0,62	15,12

#### 4. conclusion :

Sept des douze échantillons de plomb analysés dans cet ouvrage contenaient de grandes quantités détectables de plomb lors de la digestion avec  $\text{HNO}_3$ . La concentration de plomb dans six échantillons étudiés a été trouvée plus de 30% de plomb, l'un contenait 15% de plomb, et ce niveau est considéré comme dépassant les limites de sécurité selon les normes mondiales de l'organisation de la santé. Les cinq autres échantillons ont été trouvés en dessous de la limite de détection de plomb par voltamétrie cyclique qui est inférieure à 0,05%.

#### 5. Références

- [1] J. Topham, Traditional Crafts of Saudi Arabia, Stacey International, London, 1981.
- [2] H. Ross, The Art of Arabian Costume, Stacey International, London, 1981.
- [3] T. Agusa, T. Kunito, K. Ramu, C. Chamnan, P.T.K. Trang, T.B. Minh, A. Subramanian, H. Iwata, P.H. Viet, T.S. Tana and S. Tanabe, Lead contamination and its human health effects in India, Vietnam and Cambodia, Biomed Res. Traces Elements, 17 (2006) 413-416.
- [4] H. Needleman, A. Schell, B. Bellinger, A. Leviton, E. Allred, The long term effects of exposure to low doses of lead in childhood. N. Engl. J. Med. 332(2) (1990) 83-88.
- [5] A. Zacharia, S. Gucer, B. Izgi, A. Chebotarev, H. Karaaslanm, Talanta, 72 (2007) 825.
- [6] H. P. Mhaske, V. V. Vaidya, S. Shailajan, G. Singh, K. M. Dalvi, Determination of some heavy metals from medicinal plants, Pueraria tuberosa, by atomic adsorption spectrometry technique. Nat. Environ. Poll. Technol., 5 (2006) 389-391.

- [7] Y. J. Zhou, G. Wang, J. Zhou, G. Tao, Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin. *Anal. Chim. Acta*, 584 (2007) 204-209.
- [8] Q. Hu, G. Yang, H. Li, X. Tai, J. Yin, Study on Determination of Seven Transition Metal Ions in Water and Food by Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography. *J. Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (5) (2004) 694-698.
- [10] L. Dias, F. Pierre, T. D. S. Maia, S. M. Mesquita da Silva, M. A. Frescura, V. L. Welz, B. Curtius, A. J. *Spectrochim. Acta Part B*, 57 (2003) 2003.
- [11] J. G. Ayenimo, A. M. Yusuf, A. S. Adekunle, O. W. Makinde, Heavy Metal Exposure from Personal Care Products, *Bull Environ Contam Toxicol* 84 (2010) 8–14
- [12] A. Niazi, S. Sharifi, E. Amjadi, Least-squares support vector machines for simultaneous voltammetric determination of lead and tin: A comparison between LS-SVM and PLS in voltammetric data, *J. Electroanal Chem*, 623(2008) 86-92 [13] W. Kim<sup>1</sup>, J. E. Yang, G.B. Jung, B.J. Park, S. W. Park, J. K. Kim<sup>1</sup>, O. K. Kwon, G. H. Ryu, bioavailability and safety issues of heavy metals in paddy soil-rice continuum in Korea environmental pollution, 104 (1999) 271-282.



## Le rôle des éléments d'addition dans la corrosion de l'aluminium

Allouche Leila Lamia <sup>(1)</sup>, Chaouch Assia <sup>(1)</sup>, Litim Mohamed <sup>(1)</sup>, Belmokre Kamel <sup>(1)</sup>,

(1) : *laboratoire de corrosion et traitement de surface (LCTS) Faculté de science  
Université 20Aout Skikda*

E-mail : [teacher.corrosion@gmail.com](mailto:teacher.corrosion@gmail.com)

### Résumé

L'aluminium présente en pratique une excellente résistance à la corrosion. Convenablement choisi, l'aluminium ou ses alliages résistent notamment aux intempéries, à l'eau douce, à l'eau de mer et à de nombreux produits alimentaires et chimiques. Cependant un endommagement par la corrosion peut survenir sous différentes formes : il est fonction de la nature d'alliage d'aluminium sélectionnée, de son état métallurgique des conditions exposition, d'assemblage et des conditions de mise sous contrainte.

L'emploi de l'aluminium et de ses alliages constitue souvent une solution satisfaisante dans la lutte contre la corrosion, car ils allient à une bonne tenue dans beaucoup de milieux, l'attrait d'un coût peu élevé.

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine  $Al_2O_3$  protectrice. Compte tenu de l'importance de ses applications, il est nécessaire de le protéger contre la corrosion.

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement électrochimique de deux alliages d'aluminium de la série 6060 et 1050 immergé dans une eau souterraine de forage utilisée dans la zone industrielle de Skikda.

**Mots clés :** eau de forage, corrosion, aluminium 6060,

### 1- Introduction

L'aluminium présente en pratique une excellente résistance à la corrosion. Convenablement choisi, l'aluminium ou ses alliages résistent notamment aux intempéries, à l'eau douce, à l'eau de mer et à de nombreux produits alimentaires et chimiques. Cependant un endommagement par la corrosion peut survenir sous différentes formes : il est fonction de la nature d'alliage d'aluminium sélectionnée, de son état métallurgique des conditions exposition, d'assemblage et des conditions de mise sous contrainte.

L'emploi de l'aluminium et de ses alliages constitue souvent une solution satisfaisante dans la lutte contre la corrosion, car ils allient à une bonne tenue dans beaucoup de milieux, l'attrait d'un coût peu élevé.

## 2- Caractérisation de l'électrode de travail

L'électrode utilisée dans ce travail est fabriquée à partir d'un alliage d'aluminium de la série 6060 dont la composition chimique est la suivante :

**Tableau 1 :** La composition chimique de l'alliage 6060

Eléments	Mg	Si	Fe	Mn	Cu	Cr	Ni	Ti	Zr	Al
% massique	0,54 8	0,323	0,310	0,0372	0,0146	0,0082	0	0	0	Reste

Le système aluminium-magnésium-silicium constitue la base de la famille 6060 dont le durcissement est dû à la précipitation des formes transitoires du composé  $Mg_2Si$ , capable de résister à des tests de fonctionnement agressif.

Le magnésium et le silicium, éléments des alliages de la série 6000, améliorent la résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau.

L'addition du cuivre a pour effet d'augmenter un peu plus la résistance mécanique tandis que celle du fer facilite l'obtention d'une structure à grains fins.

En fait, ces propriétés sont plus ou moins accusées suivant leurs teneurs en magnésium et en silicium, mais également suivant la présence d'éléments secondaires tels que le cuivre, le chrome et le manganèse qui se trouvent en très faibles quantités.

## 3- Caractérisation de l'électrolyte

L'électrolyte utilisé est l'eau de forage. L'analyse chimique de cette eau est représentée dans le tableau 2

**Tableau 2 :** L'analyse chimique et bactériologique de l'eau de forage de la zone industrielle de Skikda

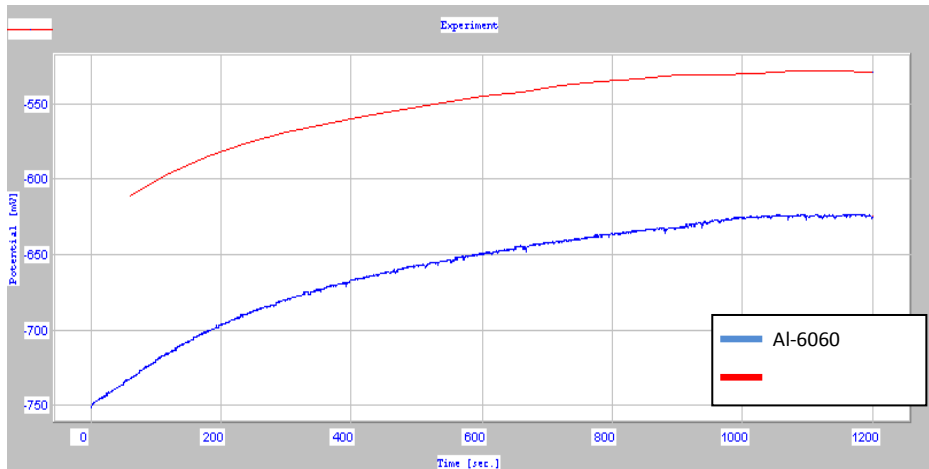
Eléments	Teneurs (ppm)
Calcium	88
Magnésium	53
Sodium	600
Potassium	4
Chlorures	970
Sulfates	60
Carbonates	–
Bicarbonates	397
Conductivité électrique à 25°C (mmho/cm)	3.6

Résidu sec (mg/l)	2.166
pH	7.7
Dureté (TH)	44
Germes coliformes	9%
Coli bacilles	0%
Streptocoques	0%

#### 4- Rôle des éléments d'addition dans l'alliage 6060

Pour évaluer le rôle des éléments d'addition de l'Al- 6060, nous avons effectué une comparaison avec un aluminium pur A-1050

L'allure de la courbe  $E=f(t)$  indiquée sur la figure 1 caractérise l'évolution du potentiel en fonction du temps des deux métaux dans l'eau de forage



**Fig. 1 :** Evolution du potentiel d'abandon de l'aluminium pur A1050 et l'alliage 6060 en fonction du temps dans l'eau de forage

L'allure des courbes du potentiel d'abandon pour les deux substrats est croissante, cela prouve la formation de couches protectrices. Les potentiels se stabilisent aux valeurs :

- -624 mV/Ag/AgCl pour Al-6060
- -528 mV/Ag/AgCl pour A-1050

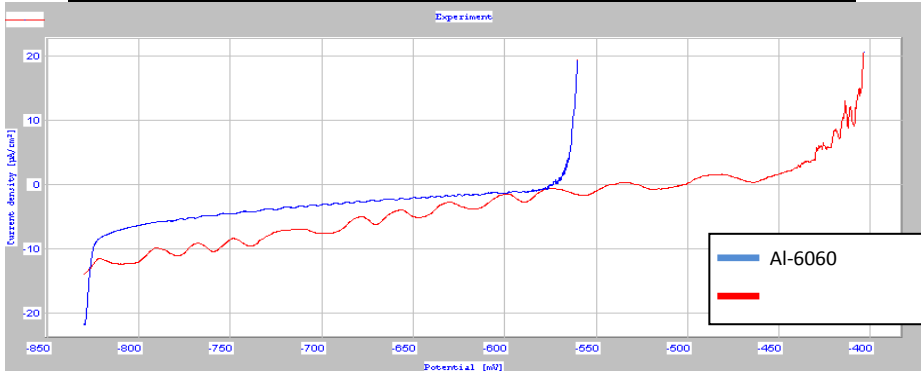
Le potentiel de l'aluminium pur est plus noble que celui de l'Al-6060, l'explication plausible qu'on peut fournir : est que la couche formée sur A-1050 est plus adhérente et plus compacte que celle formée sur Al-6060.

Pour plus de précisions nous traçons les courbes intensité-potentiel.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3 et illustrés par la figure 2

**Tableau 3:** Paramètres électrochimiques de l'Al- 6060 et A-1050 dans l'eau de forage

Solution	$E(i=0)$ (mV/Ag/AgCl)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ ( $\mu$ m/Y)
Al-6060	-575	0,60	7,01	2,077
A-1050	-542.11	0.31	11.33	1.664



**Fig.2 :** Courbes de polarisation de l'aluminium pur 1050 et l'alliage 6060 immergé dans l'eau de forage

L'examen des courbes nous révèle :

- Un déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles
- Une apparition de palier de passivation
- Une diminution des densités de courant et augmentation des résistances de polarisation

Pour A-1050 il y a formation d'un film continue d'alumine en sens qu'il isole le métal du milieu corrosif, ce dernier joue le rôle d'une barrière entre le métal et le milieu.

Pour l'Al-6060, les éléments d'alliage et les impuretés du métal entre dans la composition du film d'oxyde et le rend irrégulier (il y a contact entre le métal et le milieu).

Ainsi que la présence du fer et du cuivre augmentent la conductivité électronique du film, facilitent les réactions avec le milieu et diminuent de ce fait la résistance à la corrosion métal.

### 5- Conclusion :

Les résultats obtenus sur le comportement à la corrosion de l'aluminium 6060 dans l'eau de forage industriel par les méthodes électrochimiques (potentiel d'abandon; le tracé des courbes potentiodynamique; la résistance de polarisation  $R_p$  et les donnés tirés des droites de Tafel) en corrélation avec les paramètres physicochimiques du milieu, les conclusions suivantes ont été mises en évidence

- La courbe de polarisation se compose de deux zones distinctes (anodique et cathodique) avec une absence totale du domaine de passivation.

- L'aluminium non allié (A-1050) est plus résistant à la corrosion que l'alliage 6060

## ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA PROTECTION DE L'ACIER E24 CONTRE LA CORROSION PAR CLIOQUINOL

B. Mezhoud<sup>\*</sup>, M. Saïd<sup>\*\*</sup>, A. Chibani<sup>\*\*</sup>

*Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-Chimiques. Unité de Recherche CHEMS, Université Constantine I*

E-mail: [bilel\\_mezhoud@yahoo.fr](mailto:bilel_mezhoud@yahoo.fr).

### Résumé

Les industries dépendent fortement de l'utilisation des métaux et de leurs alliages. L'un des taches les plus provocantes étant la difficulté de les maintenir en état et de les protéger surtout contre les effets néfastes de la corrosion. Ce phénomène se manifeste généralement chaque fois qu'un électrolyte se trouve en contact d'un matériau métallique. En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion.

L'étude de l'inhibition de corrosion de l'acier E24 du Clouquinol synthétisé, dans  $H_2SO_4$  0.5M, à une température de 25 °C a été effectuée en utilisant différentes techniques à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'influence de la température a été examinée et le mode d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'électrode est déterminé par l'application des isothermes d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques. Les résultats obtenus montrent que cet inhibiteur réduit de manière effective la vitesse de corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M. Les courbes de polarisation montrent que l'addition de ce composé diminue les densités de courant et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques. Les valeurs de résistance de transfert de charge  $R_t$  deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

**Mots clés** : inhibiteur ; courbe de polarisation ; spectroscopie d'impédance électrochimique.

### 1. Introduction:

La corrosion cause de considérables dégâts pour les sociétés industrielles, ce qui constitue une charge financière par le remplacement des pièces corrodées et l'arrêt de la production. De ce fait, différentes méthodes de protection ont été utilisées pour lutter contre ce phénomène. Parmi ces méthodes, on cite l'adjonction des inhibiteurs minéraux ou organiques, qui ajoutés en faible quantité au milieu corrosif peuvent retarder efficacement la corrosion du métal considéré.

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition des halogénures dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie.

## II. Matériels et conditions expérimentales:

La solution corrosive est une solution  $H_2SO_4$  0.5 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% avec de l'eau distillée.

Le matériau utilisé est un acier doux de composition : 0.37% C, 0.72% Mn, 0.25% Si, 0.025% S, 0.035% P, 98% Fe. L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier est introduite dans un porte échantillon en polymère.

Les composés étudiés dans cette partie sont : le CLIOQUINOLE, la gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 0.0001M à 0.0045M.

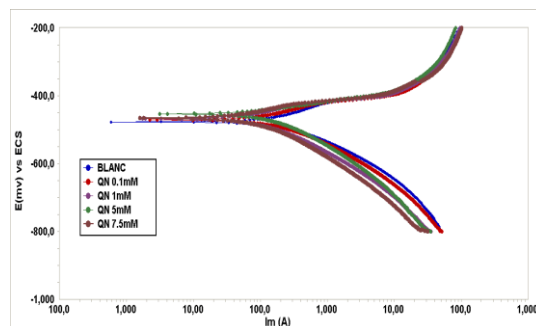
Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat *Gamry 3000* associé au logiciel «VoltaMaster ». Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 1 mV/seconde. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est polarisée entre -800 mV et -200 pendant 30 min.

Les mesures d'impédance sont effectuées à 25 °C après 1 heure d'immersion en milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, avec 10 points par décade.

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi. L'électrode auxiliaire est une électrode de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail. L'électrode de travail est sous forme d'un disque de surface  $S = 1,57 \text{ cm}^2$ .

## III. Résultats et discussions

### III.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur



**Figure 1.** Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M sans et avec addition du QL à différentes concentration

**Tableau.1.** Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sans et avec addition du QLà différentes concentrations à 25 °C.

C (M)	-E <sub>corr</sub> (mv)	I <sub>CORR</sub> (µA .cm <sup>-2</sup> )	b <sub>c</sub> (mv.dec <sup>-1</sup> )	IE (%)
0	470	308.4	96.17	-
0.0001	475.9	255.2	120	17.25
0.001	480.3	131.3	119.7	57.42
0.004	485	61	123.6	61.05
0.0045	489.1	34.	126.4	89

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

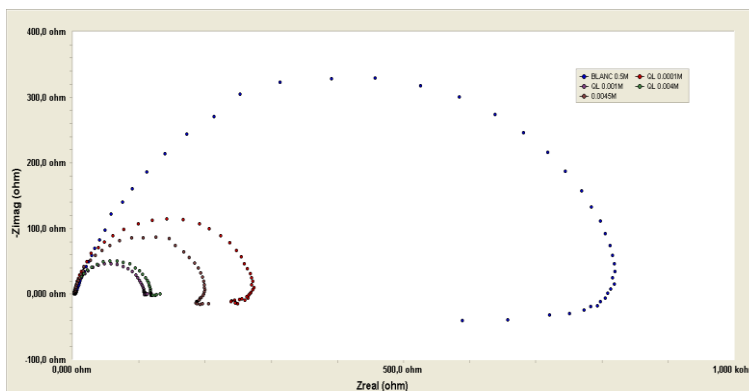
- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H<sup>+</sup>.

- L'ajout des inhibiteurs fait varier légèrement les valeurs de la pente anodique b<sub>c</sub>.

- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte des inhibiteurs avec toutefois une légère tendance cathodique.

### III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique



**Figure 2.** Diagrammes de Nyquist de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M sans et avec addition de différentes concentrations de QL à 25 °C.



Les valeurs de  $R_t$  deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de QL. L'efficacité inhibitrice, de cet inhibiteur évolue de la même façon que  $R_t$ .

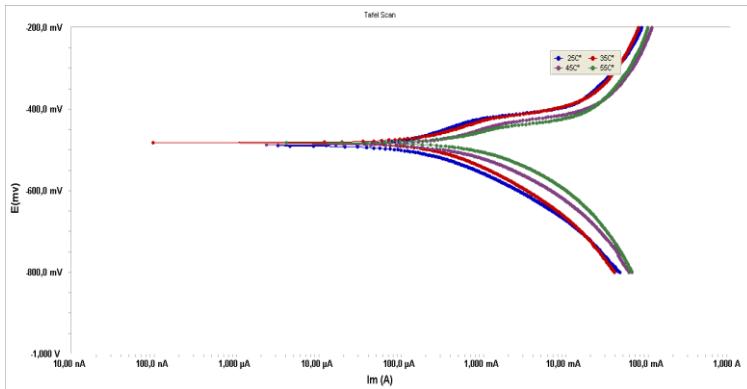
Avec l'addition de l'inhibiteur,  $C_{dl}$  diminue. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier

**Tableau 2.** paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M sans et avec addition de différentes concentration de QL à 25 °C.

C (M)	$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_t$ ( $\Omega cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	IE (%)
0	2.065	82.14	613	-
0.0001	1.76	128.9	493.34	25,56
0.001	1.51	142.7	353.23	42.43
0.004	1.779	189.7	335.22	56.70
0.0045	1.466	610	280.14	88.32

### III.2. Influence de la Température

**Figure 3.** Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M sans et avec addition de KI à différentes concentration à 25 °C.



**Figure 3.** Courbes de polarisation de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M avec addition de 0.0045M de QL à différentes température à 25 °C.

En présence de QL, l'intensité de corrosion diminuée avec l'augmentation de la température, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement diminue montrant un phénomène de désorption.

### 4. Paramètres d'activation

$$W = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_a}{RT}\right)$$

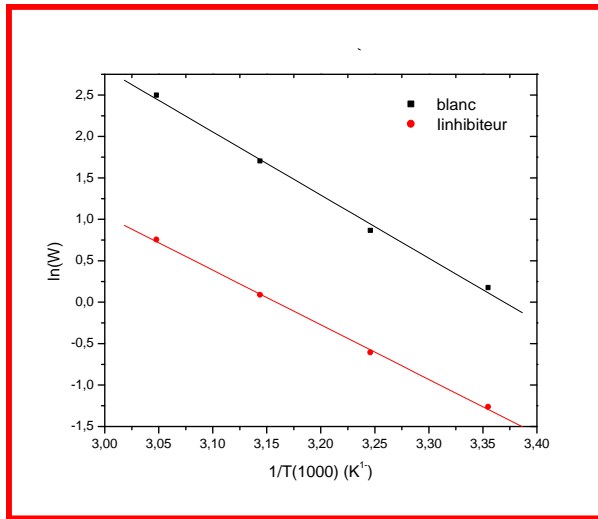


Figure 4. Variation de Ln(W) en fonction de l'inverse de la température.

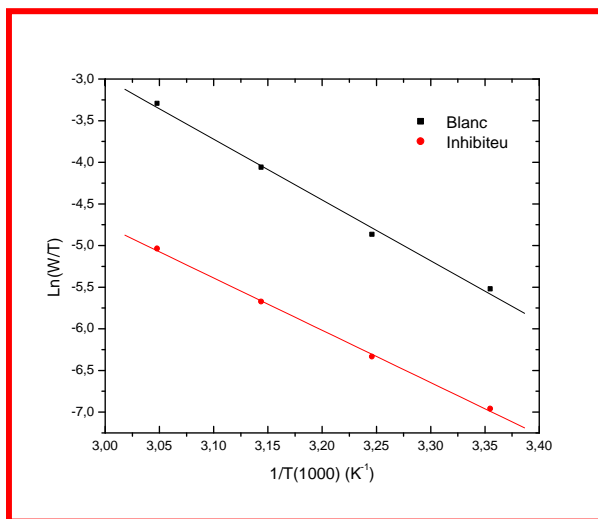


Figure 5. Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température.

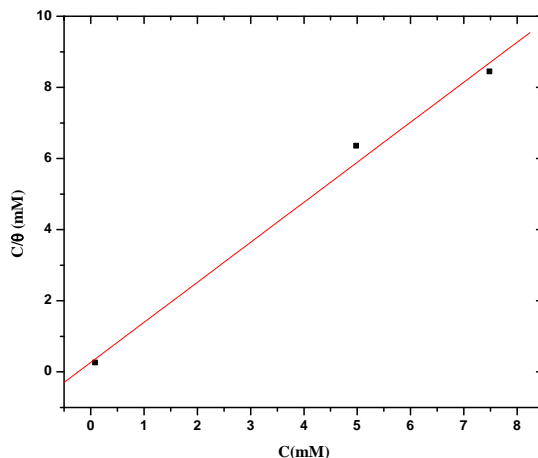
Tableau 4. Paramètres d'activation de dissolution de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M seul et en présence de l'inhibiteur

Composé	E (kj.mol <sup>-1</sup> )	ΔH°a ( KJ/mol )	-ΔS°a ( J /mol
Blanc	63.33	60.73	40.19
inhibiteur	54.83	52.23	80.43

Au vu des résultats du tableau nous pouvons remarquer que :

-l'énergie d'activation en présence du QLest supérieur à celle correspondante à  $H_2SO_4$  0.5M seul.

## VII. Isothermes d'adsorption



**Figure 6.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  0.5M en présence de QL à  $25^\circ C$ .

La courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le HQ (figure 13), cela montre que l'adsorption du QL sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

## Conclusion

Les résultats obtenus, montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les courbes de polarisation, montrent que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte avec toutefois une légère tendance anodique. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. Les données thermodynamiques obtenues pour cet inhibiteur montrent que l'inhibiteur est physisorbé sur la surface de l'acier, l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

**ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NOUVELLE MOLECULE : 2-[5-(METHYLAMIDOCARBONYL)-1,3-DITHIOL-2-YLIDENE]-5-[4,5-BIS(PENTYLTHIO)-1,3-DITHIOL-2 YLIDENE]-1,3,4,6- TETRATHIAPENTALENE**

Siham Tiaouinine<sup>1\*</sup>, M. Boumedjout<sup>1</sup>, N. Kahla<sup>1</sup>, L.Kaboub<sup>2</sup>, D.Hayet<sup>1</sup>, A.K. Gouasmia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie, Université de Tébessa<sup>2</sup> Université de Sétif

*E-mail* : [sihamtiaouinine@yahoo.fr](mailto:sihamtiaouinine@yahoo.fr)

**Abstract:**

Our goal is to synthesize new  $\pi$ -donors: 2-[5-(methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2 ylidene]-1, 3, 4, 6-tetrathiapentalene[1], precursor of conductive materials, and check that the new donor TTP likely to be oxidized to give conductive materials, the study of its reducing solution power was performed by cyclic voltammetry by studying the current of electrolysis (i) the potential applied himself to a fixed electrode.

**Key words:** four waves of oxidation, cyclic voltammetry, voltammogramme.

**1 / Introduction :**

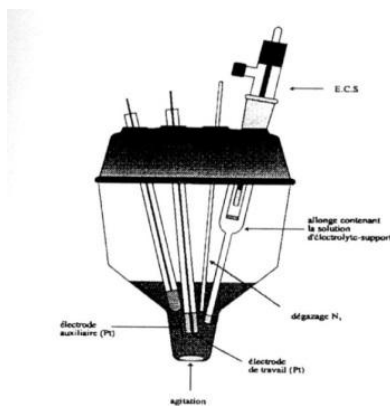
La voltamétrie cyclique devait nous permettre de déterminer d'une part le caractère donneurs- $\pi$  de nouvelle molécule : 2-[5-(methylamidocarbonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-5-[4,5-bis(pentylthio)-1,3-dithiol-2 ylidene]-1,3,4,6- tétrathiapentalène[1], et d'autre part, de vérifier la réversibilité du processus redox mis en jeu. Pour cela, nous avons utilisé comme première méthode d'analyse la voltammétrie cyclique qui fournit les potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce électroactive et permet, pour des systèmes réversibles, la détermination des potentiels de demi-vague ( $E_{1/2}$ ).

**2/ Matériel et méthodes :**

La voltammétrie cyclique donne l'intensité du courant d'électrolyse  $i$  en fonction du potentiel appliqué  $E$  sur une électrode fixe pour une solution contenant le composé à étudier [ $i=f(E)$ ]. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes :

- Une électrode de travail (en platine) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.

- Une électrode de référence, en général au calomel saturé (ECS) par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (en platine) qui permet de fermer le circuit d'électrolyte.



Cellule pour VC classique

**Figure 01:** Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , THF,...) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel d'ammonium quaternaire tel que  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$  [avec  $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$  etc...]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié.

La technique de voltammétrie cyclique consiste à balayer, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTF[2]) dans l'intervalle de potentiels où le produit s'oxyde et se réduit. On observe alors des pics dus aux différents processus d'oxydoréduction. Si l'espèce formée à l'électrode est stable durant l'intervalle de temps d'analyse permettant le balayage aller-retour en tension, le système est réversible.

### 3/ Etude du comportement électrochimique de TTP obtenu :

Pour enregistrer les voltammogrammes de tous les nouveaux bi-TTF fusionné (TTP) synthétisés par voltammétrie cyclique, nous avons utilisé les conditions suivantes :



Solvant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



Electrolyte support :  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  (0.1 M)



Electrode de travail en platine



Electrode Auxiliaire : Pt



Electrode de référence : ECS

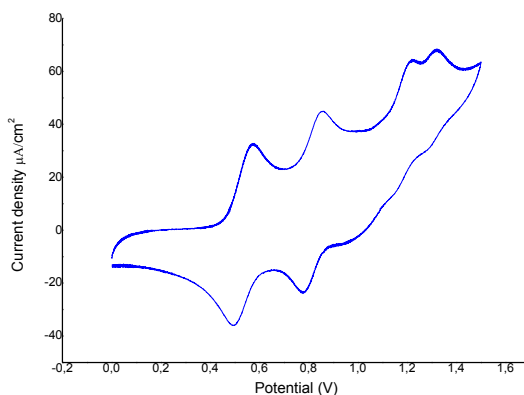


Vitesse de balayage : 100 mVs<sup>-1</sup>

#### 4/ Résultats :

L'étude du comportement électrochimique de TTP synthétisé selon les mêmes conditions a permis d'enregistrer le voltammogramme présentant 4 vagues à 1 électron chacune.

Le voltammogramme de TTP est représenté sur la figure ci-dessous.



**Figure 01:** Voltammogramme du TTP

Les valeurs des potentiels d'oxydation  $E^1_{ox}$ ,  $E^2_{ox}$ ,  $E^3_{ox}$  et  $E^4_{ox}$  obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau 01, ainsi que les valeurs du bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) et du tétrathiafulvalène (TTF) pris comme références.

**Tableau 01:** Potentiel d'oxydation de TTP préparé

<i>Bi-TTF fusionné</i>	$E^1_{ox}$ (V)	$E^2_{ox}$ (V)	$E^3_{ox}$ (V)	$E^4_{ox}$ (V)
<i>TTP</i>	0,68	0,89	1,28	1,40
<i>BEDT-TTF</i>	0,61	1,04		

<i>TTF</i>	0,65	0,97		
------------	------	------	--	--

### 5/ Discussion :

Comme prévu, le profil d'oxydation de composé TTF, observé par voltammétrie cyclique, montre quatre vagues d'oxydation à un électron de chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical ( $TTF^+ \cdot - TTF$ ) à  $E_{ox}^1$ , bis cation radical ( $TTF^{2+} \cdot - TTF^+$ ) à  $E_{ox}^2$ , cation radical-dication ( $TTF^+ \cdot - TTF^{2+}$ ) à  $E_{ox}^3$  et bis cation radical ( $TTF^{2+} \cdot - TTF^{2+}$ ) à  $E_{ox}^4$ .

### 6/ Conclusion :

En conclusion, la comparaison des valeurs des potentiels de ce TTF avec leurs analogues BEDT-TTF et TTF, à l'origine de très nombreux sels conducteurs et supraconducteurs, ne montre pas de différence notable. Ce composé est donc à priori apte eu aussi à former des matériaux conducteurs.

Ce résultat électrochimique nous a encouragés d'entamer la préparation des matériaux organiques conducteurs.

### Bibliographie :

- [1] S. Tiaouinine, *Thèse de Magister, Université de Tébessa*, 2013.
- [2] V. Khodorkovsky, O. Neilands, Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés, *J. Mol. Electron.*, 1989, **5**, 33

## ETUDE DE L'INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA DISSOLUTION ANODIQUE D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU AQUEUX

Kir Imane et Lanez Touhami

*Laboratoire VTRS, Université d'El-Oued, B.P.789, 39000, El-Oued, Algérie.*

Email: [lanezt@gmail.com](mailto:lanezt@gmail.com)

Tel: 00213 32210699

---

### RESUME

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal, appelés aussi facteurs métallurgiques. Ces derniers sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion, citerons ici traitement thermique du métal qui peut modifier les propriétés du métal vis-à-vis la résistivité à la corrosion.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

Le thème entrepris dans ce projet consiste en une étude de l'effet du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux.

L'objectif principal de ce projet est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion dans un milieu aqueux d'un acier au carbone après et avant traitement thermique à température allant de 200, 300, 400, 500 C pendant un temps de 15, 30, 45 et 60 min.

**Mots clés:**Traitement thermique ; corrosion ; facteurs métallurgiques ; acier ou carbone.

### INTRODUCTION

La corrosion est un problème majeur, puisque l'on estime que 5 t d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent de par le monde...). Un problème économique, donc, mais aussi de sécurité et de protection environnementale. La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas une réaction électrochimique (une oxydoréduction) qui fait intervenir la pièce manufacturée et l'environnement. Le matériau dont est fait la pièce n'est pas le seul facteur conditionnant la vitesse du processus d'oxydation, puisque la forme de la pièce et les traitements subis (mise en forme,



soudure vissage) jouent un rôle primordial. L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminant les types et les formes de corrosion. On peut alors distinguer les types de corrosion suivants :

Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu)

- Corrosion électrochimique
- Corrosion chimique
- Corrosion sèche

Formes de corrosion (caractérisation suivant l'aspect)

- Corrosion uniforme
- Corrosion par piqûres
- Corrosion galvanique
- Corrosion inter granulaire
- Corrosion par érosion
- Corrosion sélective

Le travail a pour but d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier XC70 utilisés pour l'injection d'eau dans le gisement. La technique utilisée est le revenu à des températures inférieures à 500°C de l'acier. L'influence de revenu sur l'acier est évaluée en basant sur la mesure de l'énergie d'activation du processus de corrosion et/ou courant de corrosion.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### EXPERIMENTAL

Les courbes  $i = f(E)$  sont obtenues après un temps d'immersion égal à 30min dans le milieu corrosif composé d'une solution d' $H_2SO_4$  0.1M. avant chaque manipulation l'électrode de travail est polie avec papier de grade 4000  $\mu m$ .

### EQUIPEMENTS

L'équipement utilisé pour la mesure impédancemétrique est un potentiostat/ galvanostat de type Voltalabe 40 PGZ 301, une cellule électrochimique à 3 électrode à savoir, une électrode auxiliaire constituée d'un fil de platine (surface active 31.4mm<sup>2</sup>), une électrode travail fabriquée de l'acier XC70 sous forme cylindrique de 1cm hauteur et diamètres 3mm (surface active 7.065), une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium  $Hg_2/Hg, Cl_2/KCl$  (ECS).

### Milieu corrosif

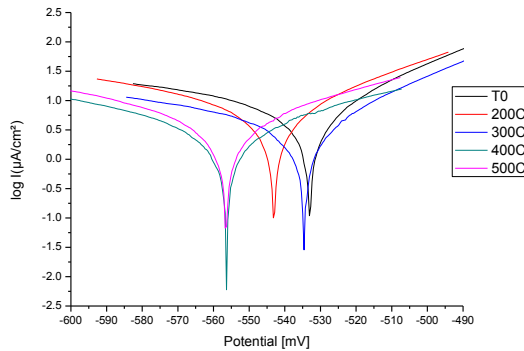
Une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  de C =0.1M).

### Métal

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>				
0.010	0.067	0.019	0.014	97.77				

Composition chimique d'acier au carbone XC70

La figure suivante montre l'influence de la température de revenu représentée selon Tafel.



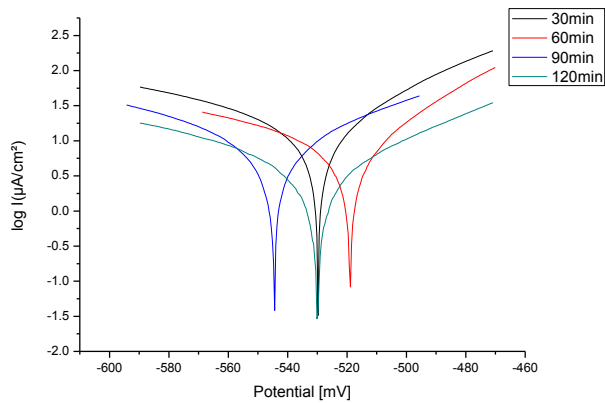
Courbe Tafel de l'acier XC70 en fonction de température de revenu pour une période d'une heure

Le diagramme suivant

T (C°)	E(i=0) mv	R <sub>p</sub> Kohm.c m <sup>2</sup>	i <sub>corr</sub> μA/cm <sup>2</sup>	B <sub>a</sub> mv	B <sub>c</sub> mv	Corrosion n μm /Y
200	-543.1	1.75	5.8719	46.2	-79.9	68.67
300	-534.5	3.05	3.1103	37.5	-81.4	36.37
400	-556.3	4.08	3.2221	71.0	-85.7	37.68
500	-556.5	2.91	3.7696	59.5	-70.4	44.08
T <sub>0</sub>	-533.1	1.68	5.9917	38.9	-92.6	70.08

T<sub>0</sub>: le métal sans traitement thermique.

La figure suivante montre l'influence de temps de revenu représentée selon Tafel



Courbe Tafel de l'acier XC70 en fonction de temps de revenu à 300c°.

Le diagramme suivant:

t	E(i=0) mv	R <sub>p</sub> Kohm.c m <sup>2</sup>	i <sub>corr</sub> μA/cm <sup>2</sup>	B <sub>a</sub> mv	B <sub>c</sub> mv	Corrosio n μm /Y
30 min	-529.8	0.87	17.0363	55.5	-110.8	199.2
60min	-519	1.47	6.3892	38.6	-79.2	74.72
90 min	-544.6	1.61	7.9555	66.1	-80.2	93.03
120 min	-530.0	3.77	3.2354	57.2	-75.7	37.84

## CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent que la résistivité à la corrosion de l'acier XC70 peut être augmentée lorsque le métal est subit un traitement thermique pendant une heure à température allant de 200 à 500 °C.

## SQUARE WAVE LOGP DETERMINATION OF FERROCENE DERIVATIVES

Reda Ahmedi \*And Touhami Lanez

University of El Oued, VTRS Laboratory, PO Box 789, 39000, El Oued, Algeria

Author Correspondence, e-mail: ahmedi25@yahoo.fr

Email: [ahmedi258@gmail.com](mailto:ahmedi258@gmail.com) Tel.: 00213 32223543; fax: 00213 32223013

### ABSTRACT

An electrochemical method based on square wave voltammetry was developed for the measurement of octanol-water partition coefficient, LogP, for six ferrocene derivatives. Measured LogP values ranged over two orders of magnitude, between 2.18 for 1-ferrocenylethanol and 4.38 for ferrocenyl-2-nitrophenyl. The measured LogP values were compared with those obtained by theoretical calculations developed on the basis of the adaptation of the AlogP method. The correlation coefficient of 0.967 for the comparison of experimental LogP values with those obtained by theoretical calculations indicates an excellent agreement.

**Keywords:** Partition coefficients, log *P*, ferrocene derivatives, square wave voltammetry

### 1. INTRODUCTION

Octanol-water partition coefficient log *P* is fundamental physicochemical parameter is used extensively to describe a chemical lipophilic or hydrophobic properties, is used in many scientific area such as analytical chemistry, environmental science in the assessment of environmental fate and transport of organic chemicals, it is defined as the ratio of the molar concentration of a chemical dissolved at equilibrium in octanol phase  $C_{oct}$  to its molar concentration in aqueous phase  $C_{aq}$  [1], and is given by the following equation (1), is usually given of its logarithm logP.

$$P = \left( \frac{C_{oct}}{C_{aq}} \right)_{equilibrium} \quad (1)$$

Different methods were reported for the determination of octanol-water partition coefficient, all of them are based on the measurement of the concentrations at equilibrium in both octanol and aqueous phases [2], these concentrations are usually calculated from the HPLC retention time [3], using a potentiometric titration technique [4], or using electrochemical methods based on electrochemistry at liquid/liquid interfaces [5,6].

In the present study LogP values of ferrocene derivatives, for which a few experimental data are available, is determined using the slow stirring method, the simplest method consists of

distributing a known quantity of the substance between octanol and water mutually saturated beforehand, which involves shaking the two solvents together until the partition equilibrium of the solute is reached,sothey left to stand until phase separation, about 2-3 days.

For the determination of the partition coefficient, it is necessary to determine the concentrations of the substance in both phases, the octanol phase concentration of ferrocene derivatives is determined using electrochemical methods for the first time carried out by square-wave voltammetry technique,and the aqueous phase concentration of ferrocene derivative is calculated base on a mass balance using the following equation (2),

$$V_{oct} C_{initial} = V_{oct} C_{oct} + V_{aq} C_{aq} \quad (2)$$

Where  $C_{initial}$  is the concentration initial of each ferrocene derivative was dissolved in octanol presaturated with water, $C_{oct}$  and  $C_{aq}$  are respectively the concentration of each ferrocene derivative in the octanol and aqueous phases ,  $V_{oct}$  and  $V_{aq}$  are respectively the volume of the octanol and the aqueous phases, therefore, the aqueous phase concentration can be determined as indicated in equation (3),

$$C_{aq} = \frac{V_{oct} (C_{initial} - C_{oct})}{V_{aq}} \quad (3)$$

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Chemical

HPLC grade 1-octanol was purchased from Aldrich, water used was purified through a Milli-Q Gradient A10 from Millipore (Billerica,MA), ferrocene (99%) was purchased from Alfa Aesar, All other reagents used were of analytical grade. N-ferrocenylmethylaniline [7],ferrocenyl-2-nitrophenyl [8], N-ferrocenylmethyl-N-phenylpropionamide [9], ferrocenyl-4-nitrophenyl [10], 1-ferrocenylethanol [11], were all obtained according to literature procedures.

### 2.2. Instrumentation and software

Square wave voltammetry measurements were performed using PGZ301 potentiostat (radiometer analytical SAS) and a voltammetric cell with a volumetric capacity of 50 mL containing a glassy carbon working electrode (radiometer analytical SAS), a Pt wire counter electrode, and an Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> reference electrode (3.0 M KCl). Solutions were deoxygenated with high purity nitrogen for 3 min prior to each experiment. Data acquisitions were accomplished with a Pentium IV (CPU 3.0 GHz and RAM 1 Gb) microcomputer using VoltaMaster4 software version 7.08 (radiometer analytical SAS). Graphs plot were carried out using OriginLab software version 2.0 (Integral Software, France). Square wave voltammetric measurements were run from 150 to 700 mV. The parameters for square wave voltammetric measurements were: the potential step was 15 mV, the square wave amplitude was 15 mV, the pulse 50 mV, and the scan rate was 15 mV/s. All measurements were carried out at room temperature (26 ± 2 °C). The experimental determination

of LogP of ferrocene derivatives was done during a time course of 2 to 3 days. The results are presented as LogP.

### 2.3. Voltammetric measurements

The square wave voltammetric waveform arises from the superimposition of two waveforms, an incremental staircase potential of amplitude  $\Delta E$ , which has a square wave amplitude waveform superimposed on it of magnitude  $E$  [12, 13]. The current is sampled at the lower potential of the of magnitude and then at the higher potential, and the difference between these two currents is the peak current which is proportional to the chemical species concentration over a given concentration range, and is given by the equation (4) [14],

$$di_p = \frac{2n^2F^2rDCE}{RT} \quad (4)$$

where  $di$  is the peak current,  $n$  is the charge,  $F$  is the Faraday constant,  $r$  is the electrode radius,  $D$  the diffusion coefficient of the electroactive species in solution,  $C$  is the bulk concentration of the electroactive species,  $E$  step potential,  $R$  is the gas constant, and  $T$  is the temperature.

### 2.4. LogP measurement of ferrocene

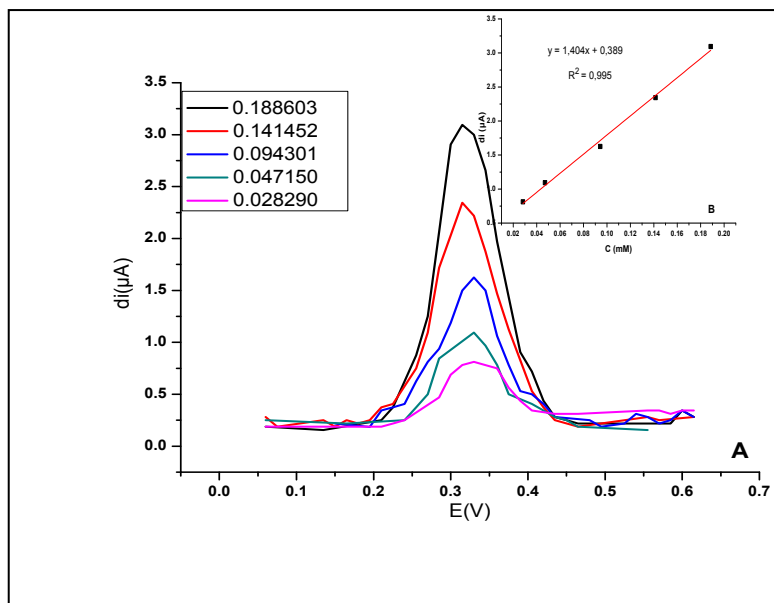
#### 2.4.1. Preparation of calibration curve

Starting from 2 mL of the stock solution prepared as indicated in table 1, a set of five standard solutions were prepared in the concentration range from 0.188603 to 0.028290 mM, table 1.

**Table 1.** Peak current obtained from square wave voltammetry of ferrocene standard solution

Standard solution	C (mM)	di ( $\mu$ A)
1	0.188603	3.09375
2	0.141452	2.34375
3	0.094301	1.62500
4	0.047150	1.09375
5	0.028290	0.81250

Each standard solution is introduced into the electrochemical cell and the voltammogram is recorded, figure1 (A) shows the obtained voltammogram at different ferrocene concentrations. figure1 (B) shows the calibration curve obtained by plotting different concentrations of ferrocene derivatives versus the peaks current. The equation obtained from the linear calibration graph in the studied concentration range for ferrocene standard solutions is,  $y = 1.404x + 0.389$  with a correlation coefficient of  $R^2 = 0.995$ .



**Figure1.**(A) Squarewave voltammograms (SWV) referring to different ferrocene concentrations in octanol. (B) Calibration curve obtained from SWV for different ferrocene concentrations in octanol

#### 2.4.2. Preparation of voltammogram of the real sample

Voltammogram of ferrocene was measured by dissolving 0.01g of ferrocene in 20 mL of octanol presaturated with water, thus the initial concentration is equal to 2.687594 mM, 20 mL of water presaturated with octanol was then added and the mixture was then left to stand until phase separation, the two layers were separated and 2 mL of the octanol layer was then taken and was added to it 6 mL of acetone, 20 mL of ethanol, and 0.5 mL of concentrated sulphuric acid, the resulting solution was then introduced into the electrochemical cell and the voltammogram was recorded, figure2.

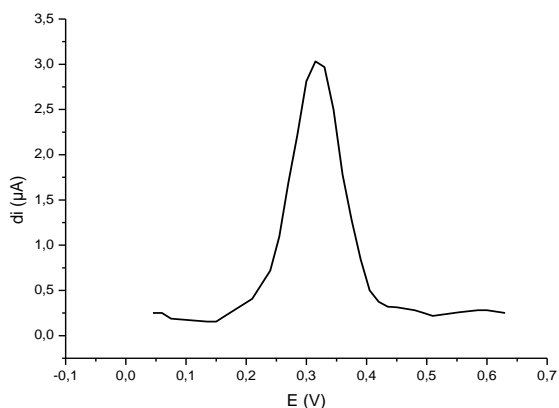


Figure 2 .SWV of the real sample of ferrocene in octanol

### 2.4.3. LogP determination

Partition coefficient of ferrocene was measured to validate our method by comparing this value with literature [15].

The concentration of ferrocene in octanol phase  $C_{oct}$  was obtained by replacing the density of the peak current 3.03125  $\mu A$  obtained from the voltammogram of figure 2, in the equation  $y = 1.404x + 0.389$  obtained from the linear calibration graph of figure 1 (A), this gives,

$$x = 0.188194 \text{ mM}$$

Thus the number of moles in 28.5 mL is,

$$n = 0.188194 \cdot 10^{-3} \times 28.5 \times 10^{-3} = 5.363542 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$n$ , is also equal to the number of moles in 2 mL taken from the octanol phase, so in 20 mL of the octanol phase the number of moles is

$$5.363542 \times 10^{-6} \times 10 = 5.363542 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Therefore the concentration of ferrocene in the octanol phase is

$$C_{oct} = \frac{5.363542 \times 10^{-5}}{20 \times 10^{-3}} = 2.681771 \text{ mM}$$

The concentration of ferrocene in the aqueous phase  $C_{aq}$  can be calculated based on a mass balance using equation (2)

$$C_{aq} = 2.687594 - 2.681771 = 0.005823 \text{ mM}$$

The partition coefficient is given using equation 1

$$P = \frac{2.681771}{0.005823} = 460.54, \text{ and } \log P = 2.66$$

## 2.5. LogP measurement of 1-ferrocenylethanol

### 2.5.1. Calibration curve

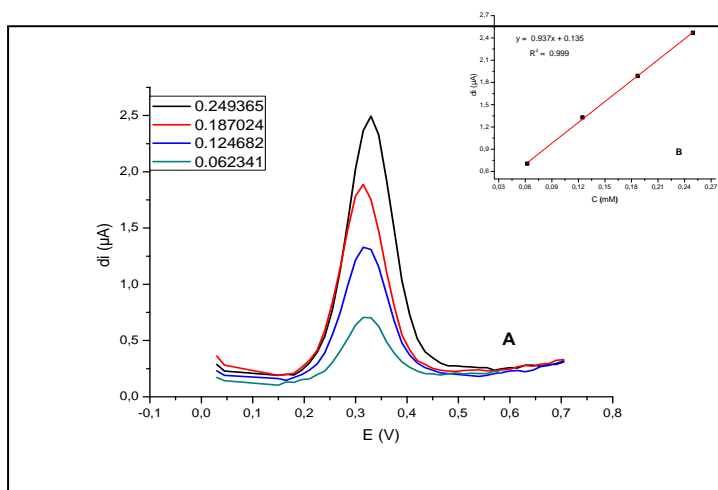


Following the same procedure described for ferrocene, a set of four standard solutions were prepared by successive dilution of 4 mL of the stock solution prepared as describe in table1. The concentration ranges is from 0.249365 to 0.062341 mM, table 2.

**Table 2.** Peak current obtained from SW voltammetry of 1-ferrocenylethanol

Standard solution	C (mM)	di (µA)
1	0.249365	2.46875
2	0.187024	1.88750
3	0.124682	1.32812
4	0.062341	0.70625

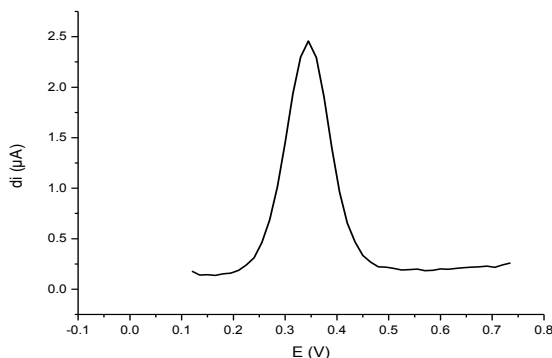
The obtained square wave voltammogram at different concentrations for each standard solution is shown in figure 3 (A), the calibration curve is shown in figure 3 (B).



**Figure3.(A)** SWV referring to different concentrations of ferrocenylethanol in octanol. **(B)** Calibration curve obtained from SWV for different ferrocenylethanol concentrations in octanol

### 2.5.2.Preparation of voltammogram of the real sample

Voltammogram of 1-ferrocenylethanol was measured by dissolving 0.007g of this compound in 16 mL of octanol presaturated with water, 16 mL of water was then added and the mixture is allowed to equilibrate, the organic layer was separated. To 4 mL of this layer was added 6 mL of acetone, 20 mL of ethanol, and 0.5 mL of concentrated sulphuric acid. The obtained solution was then introduced into the electrochemical cell and the voltammogram was recorded , figure 4.



**Figure 4.**SWV of the real sample of 1-ferrocenylethanol in octanol

### 2.5.3.LogP determination

The concentration of 1-ferrocenylethanol in octanol phase  $C_{oct}$  is obtained by replacing the density of the peak current  $2.45625\mu A$  obtained from the voltammogram of figure 4 in the equation obtained from the linear calibration graph of figure 3 (A), this gives,

$$x = 0.247732 \text{ mM}$$

Thus the number of moles in 30.5 mL, is

$$n = 0.247732 \cdot 10^{-3} \times 30.5 \times 10^{-3} = 7.555830 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$n$ , is also equal to the number of moles in 4 mL taken from the octanol phase, so in 16 mL of the octanol phase the number of moles is

$$7.555830 \times 10^{-6} \times 4 = 30.22332 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

The concentration of 1-ferrocenylethanol in the octanol phase is

$$C_{oct} = \frac{30.22332 \times 10^{-6}}{16 \times 10^{-3}} = 1.888957 \text{ mM}$$

The concentration of 1-ferrocenylethanol in the aqueous phase  $C_{aq}$  is calculated based on a mass balance using equation (2)

$$C_{aq} = 1.901409 - 1.888957 = 0.012452 \text{ mM}$$

The partition coefficient is given using equation 1

$$P = \frac{1.888957}{0.012452} = 151.70 \quad \text{and} \quad \log P = 2.18$$

LogP for the six ferrocene derivatives were summarised in table 3.

**Table 3.** Experimental partition coefficients for examined ferrocene derivatives

N°	Compound	Equation	di (µA)	$C_{Oct}^{fr}$ (mM)	$C_{aq}^{fr}$ (mM)	$\log P_{exp}$
1	FcH	$y = 1.404x + 0.389$	3.03125	2.681771	0.005823	2.66
2	FcCH(OH)CH <sub>3</sub>	$y = 0.937x + 0.135$	2,45625	1.888957	0.012451	2.18
3	FcCH <sub>2</sub> N(Ph)COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$y = 0.793x + 0.266$	1.24915	1.439865	$0.59340.10^{-4}$	4.38
4	Fc-2-PhNO <sub>2</sub>	$y = 0.123x + 0.107$	1.0905	1.139421	$1.50700.10^{-4}$	3.88
5	Fc-3-PhNO <sub>2</sub>	$y = 0.930x + 0.265$	1,32735	1.627794	$1.64900.10^{-4}$	3.99
6	FcCH <sub>2</sub> NHPh	$y = 0.368x + 0.187$	1. 0585	1.716950	$2.60165.10^{-4}$	3.82

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

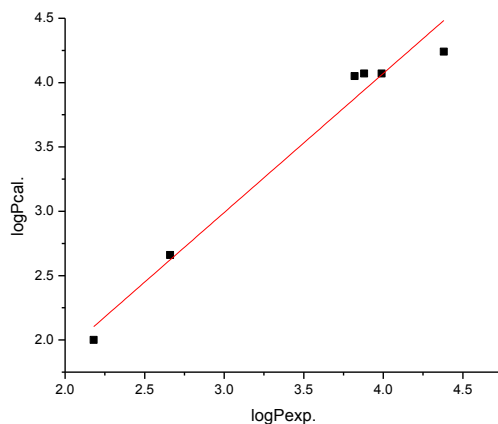
The experimental values of *n*-octanol-water partition coefficients for the ten studied ferrocene derivatives were compared with the theoretical partition coefficients obtained using the  $\log P$  [16] approach, table4.

**Table4.** Absolute error results between experimental and calculated partition coefficients

N°	Compound	$\log P_{exp.}$	$\log P_{calc.}$	$\Delta \log P^*$
1	FcH	2.66	2.66	00
2	FcCH(OH)CH <sub>3</sub>	2.18	2.00	0.18
3	FcCH <sub>2</sub> N(Ph)COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.38	4.24	0.14
4	Fc-2-PhNO <sub>2</sub>	3.88	4.07	0.19
5	Fc-3-PhNO <sub>2</sub>	3.99	4.07	0.08
6	FcCH <sub>2</sub> NHPh	3.82	4.05	0.23

$$*\Delta \log P = |\log P_{exp.} - \log P_{theo.}|$$

The linear dependencies were received between experimental *n*-octanol-water partition coefficients and theoretical partition coefficients. The obtained correlation coefficient value for the linear dependencies between partitions coefficients is 0.967.



**Figure 5:** Correlation between experimental  $\log P$  and calculated  $\log P$  for 6 ferrocene derivatives.

#### 4. CONCLUSION

We successfully measured the octanol-water partition coefficients of six ferrocene derivatives. The measured  $\log P$  values were compared with those obtained by theoretical calculations developed on the basis of the adaptation of the  $\log P$  method. Values of experimental and theoretical  $\log P$  for a series of ten ferrocene derivatives are in good agreement. Our method nicely provides a solution for measuring the partition coefficient of ferrocene derivatives and potentially all analogous organometallic compounds.

The results confirm the utility of use of square wave voltammetry techniques for measuring octanol-water partition coefficients of ferrocene derivatives.

#### 5. REFERENCES

- [1] R. Done, G. Mîndril and I. Stnculescu, *Anal. Univ. Buc. Chimie*, XVI., 1, 2007, 83.
- [2] A. Leo, C. Hanch and D. Elkins, *Chem. Rev.*, 71 ,1971, 526.
- [3] P. Boudeville, M. Bona and J.L. Burgot, *J. Pharm. Sci.*, 85 ,1996, 990.
- [4] A. Avdeef, *J. Pharm. Sci.*, 82 ,1993, 183.
- [5] K. Konturi, L. Murtomäki, *J. Pharm. Sci.*, 81 ,1992, 970.
- [6] S.M. Ulmeanu, H. Jensen, G. Bouchard, P.A. Carrupt and H.H. Girault, *Pharm. Res.*, 20 ,2003, 1317.
- [7] I. U. Khand, T. Lanez, and P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 ,1989, 2075
- [8] T. Lanez and P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 ,1990, 2436.
- [9] A. Khelef, B. Terki, M. S. Mahboub and T. Lanez, *Acta Cryst.*, E68, 2012,647.

- [10] D. J. Roberts, D. Nolan, M. Gearóid, Ó. Máille, G. W. Watson, A. Singh, I. Ledoux-Rak and S. M. Draper, Dalton Trans., 1, 2012, 8850.
- [11] M. Watanabe, Tetrahedron Lett., 36, 1995, 8991.
- [12] J. Osteryoung, in M.I. Montenegro et al. (eds.) Microelectrodes, Theory and Applications, Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [13] C. A. Basha and L. Rajendran, Int. J. Electrochem. Sci., 1, 2006, 268.
- [14] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New York 2001.
- [15] A. J. Leo, MedChem, The Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA 91711, 2000.
- [16] Arup K., Ghose, Vellarkad N. Viswanadhan, John J. Wendoloski, J. Phys. Chem., 102, 1998, 3762-3772.

## Etude de l'Electropolymérisation de l'Aniline en Présence de 5-para-Ferrocényl-1,2-Dithiole-3-Thione.

<sup>1</sup>Mohamed Hadjadj, <sup>1</sup>Mokhtar Saidi, <sup>1</sup>Messaouda Dakmouche, <sup>1</sup>Zineb Ghiaba, <sup>2</sup>Andre Darchen, <sup>2</sup>Marie-Laurence Abasq.

<sup>1</sup>Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes, Université KASDI  
Merbah de Ouargla ; E-mail : [m\\_hadjadj@yahoo.fr](mailto:m_hadjadj@yahoo.fr)

<sup>2</sup>Laboratoire de chimie Analytique, Université de Rennes-1, France.

### Résumé :

Les propriétés antioxydantes des 1,2-dithiole-3-thiones sont bien établies [1-3]. Le noyau 1,2-dithiole est présent dans les 1,2-dithiole-3-thiones, composées bioactifs dont le 5(p-méthoxyphényl)-1,2-dithiole-3-thione (Sulfarlem®) est le représentant le plus connu et le plus consommé. L'activité antioxydant et antiradicalaire du Sulfarlem est bien établie [4, 5].

Il nous semble intéressant d'étudier l'effet antiradicalaire de 5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione en impliquant dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline. Nous avons étudié par voltammétrie cyclique la polymérisation de l'aniline en milieu eau /organique (milieu mixte) et en présence de 5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione. Ce composé présente une action notable sur la cinétique de polymérisation de l'aniline et sur la structure de copolymère obtenu. Ces derniers ont été analysés et observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

**Mots clé :** Voltammétrie cyclique, polyaniline, co-polymère, 5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione, morphologie.

### **I-Introduction :**

Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites pour préparer les polymères conducteurs. Cette diversité a mené à préparer différents types de polymère et améliorer les propriétés de ces matériaux. Parmi, ces polymères le polyacétylène (PAC) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI) et leurs dérivés peuvent être synthétisés par voie chimique que par voie électrochimique par polymérisation radicalaires cathodiques dans laquelle le monomère est oxydé en un espèce cationique radicalaire suivi d'un réarrangement des radicaux pour former la chaîne du polymère.

La plupart des polymères synthétisés par voie électrochimique présentent une mauvaise résistance mécanique, cela empêche leurs applications à l'échelle industrielle. Il a été démontré que la copolymérisation est l'une des méthodes les plus efficaces pour améliorer la résistance des polymères produits par voie électrochimique.

L'incorporation des particules organiques en films de polyaniline et copolymères de polyaniline conducteurs a attiré ces dernières années une attention considérable due à la possibilité de conception des matériaux composites organiques/polymère avec de diverses propriétés [6-10]. Le développement de batteries rechargeables peu coûteuses et semi-conductrices est d'une importance technologique. Une condition principale de telles batteries est la densité d'énergie élevée par le stockage électrochimique dans les électrodes. Dans cette considération, l'utilisation des matériaux organiques a attiré l'intérêt, car elle combine la capacité d'énergie théorique élevée avec le bas poids et la bonne résistance mécanique.

Il nous semble intéressant d'étudier l'effet de 5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione dans une réaction radicalaire comme l'électropolymérisation de l'aniline. Nous avons étudié par voltammétrie cyclique la polymérisation de l'aniline en milieu eau / organique (milieu mixte) et en présence de 5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione. Ce composé présente une action notable sur la cinétique de polymérisation de l'aniline et sur la structure de copolymère obtenu. Ces derniers ont été analysés et observés par microscopie électronique à balayage (MEB).

## **II-Techniques expérimentales :**

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour suivre la cinétique. Les polymères obtenus ont été analysés et observés par la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour la caractérisation de couches minces l'instrument MEB utilisé était un JEOL modèle « JSM-6301F Scanning Microscope ».

## **III-Electrode modifiée par un film de polyaniline**

Beaucoup de travaux ont porté sur la modification d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant ou non une espèce électroactive. Le dépôt peut être réalisé par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère, ou par évaporation sur une électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non-conducteur électronique. Le dépôt du polymère conducteur peut se faire par électropolymérisation directement sur l'électrode.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux-organiques en présence d'acide sulfurique, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui

sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (EC) qui permet le passage du courant. Les synthèses sont effectuées sous atmosphère inerte (azote) et sous la température ambiante.

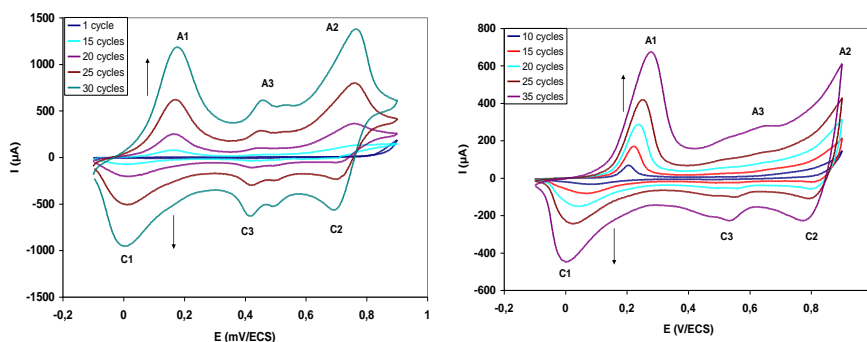
Dans notre cas, l'électropolymérisation est particulièrement adoptée au dépôt de la polyaniline sur une électrode de carbone vitreux (CV) ou de platine (Pt). Le film de polyaniline a été réalisé à partir d'une solution aqueux-organique  $H_2O/CH_3CN$  (1/4) de 0,1M d'aniline et 0,5M d'acide sulfurique sur une électrode de CV (2mm de diamètre) ou de Pt (2mm de diamètre). L'électropolymérisation s'effectue en 25 cycles de balayage de potentiel entre -0,1 et 0,9 V/ECS à  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A la fin de l'électrodéposition, la polyaniline est sous la forme d'éméraldine sel, dopée par des ions  $SO_4^{-2}$  (Eméra.  $SO_4^{-2}$ ).

L'état final des chaînes de polyaniline formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux. Suivant la nature de l'électrode, l'intensité du courant, la température, le solvant utilisé (aqueux, organique ou mixte), la concentration en monomère. En fin, la quantité de polymère est généralement faible et inférieur à celle obtenue par la synthèse chimique.

Malgré tout, ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisée car sa mise en œuvre est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

#### IV-Analyse spectroélectrochimique

Les voltammogrammes représentés sur la figure 1 ont été obtenu à  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sur une électrode de carbone vitreux (CV) de 2 mm de diamètre en milieu mixte (aqueux-organique)  $H_2O/CH_3CN$  (1/4), le balayage des potentiels s'effectue d'abord vers l'oxydation. Il est caractérisé par deux pics d'oxydation A1 et A2 et deux pics de réduction C1 et C2 dissymétriques, comparables à ceux décrits dans la littérature pour des films de polyaniline [84, 85], ce qui permet de définir leurs caractéristiques ; l'intensité des pics  $i_{px}$ , le potentiel des pics  $E_{px}$ , la largeur de mi-hauteur des pics  $W_{px}$  et la surface des pics  $Q_x$  (correspondant à la quantité de moles échangée ; avec A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>).





**AB**

Figure 1 : Voltampérommes de la polyaniline préparée sur une électrode stationnaire (**A**) et sur une électrode tournante (**B**) de CV à partir d'une solution mixte H<sub>2</sub>O / CH<sub>3</sub>CN (1/4) de 0,1M d'aniline, 0,5M d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 V.s<sup>-1</sup> ; 20°C).

Le voltammétrie cyclique obtenu présente sur la figure 1**A** trois processus d'oxydation et trois processus de réduction lors de balayage du PANI entre -0,1 à +0,9 V/ECS. Le premier processus d'oxydation (pic A1), situé à +0,19 V/ECS, est associé au passage de la forme complètement réduit du polymère, appelée leucoéméraldine, à la forme mi-oxydée, appelée éméraldine. Le troisième processus d'oxydation (pic A2), situé à +0,78 V/ECS, est dû au passage de la forme éméraldine à la forme complètement oxydée, appelée pernigraniline. Puisque les deux processus d'oxydation (A1 et A2) de la polyaniline sont réversibles, on observe trois autres processus associés à la réduction du polymère. D'abord, il y a le passage de la forme pernigraniline à la forme éméraldine (pic C2) à +0,69 V/ECS, et le passage de la forme éméraldine à la forme leucoéméraldine (pic C1) situé à -0,01 V/ECS. Dans nos conditions d'étude (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) où le pH est compris entre 0 et 0,5, les formes éméraldine et leucoéméraldine sont protonées, le schéma réactionnel généralement admis pour ce système redox est représenté sur la figure 2 où le transfert d'électron a lieu entre la forme de la leucoéméraldine (50% des fonctions imino) et la forme sel de l'éméraldine. Dans ces conditions de pH, l'anion dopant (X<sup>-</sup>), compensateur de charge des sites protonés, est principalement HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> puisque le pKa HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est égal à 1,9 [11].

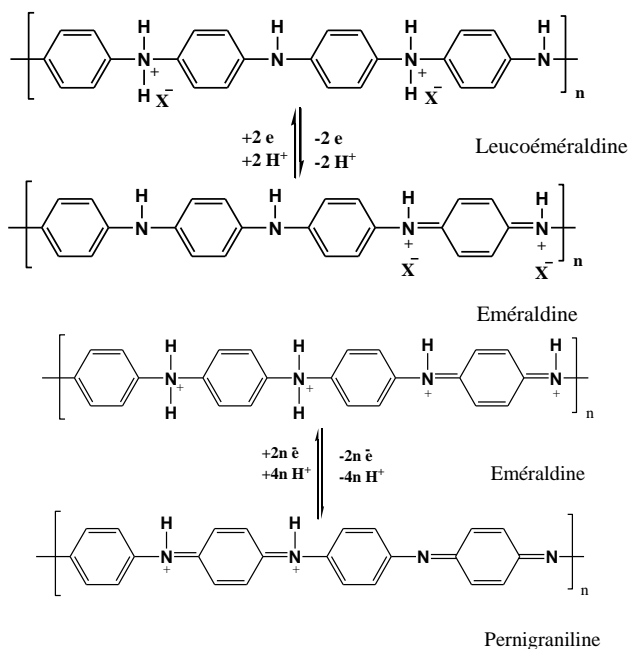


Figure 2 : Mécanisme redox du système leucoéméraldine/éméraldine etéméraldine/pernigraniline.

Le couple A2 et C2 correspond au système redox émeraude/perméraniline, la perméraniline étant la forme la plus oxydée de la polyaniline. Le mécanisme admis pour ce système fait intervenir également 2 électrons par motif élémentaire de PANI et peut s'écrire selon le schéma réactionnel suivant (figure 2):

Quant au système redox A3/C3 de faible intensité situé à environ +0,47 V/ECS, ceci se traduit par une évolution irréversible des voltammogrammes correspondant à une dégradation du polymère. Il a été montré que cette évolution est attribuable à la formation de p-benzoquinone par hydrolyse de la fonction imine. Le système A3/C3 est donc attribuable au système redox des produits de dégradation de la polyaniline quinone/hydroquinone [12, 13].

## V-Comportement électrochimique de 5-ferrocène-1,2-dithiole-3-thione

### V-1-Etude de comportement cathodique

L'étude voltammétrique sur une électrode de platine ou de carbone vitreux, en milieu aprotique ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ou mixte aqueux-organique, montre que la 5-ferrocène-1,2-dithiole-3-thione (**1**) se comporte d'une manière analogue aux autres 1,2-dithiolethiones[14-20]. La réduction de la **1**, à une vitesse de balayage de potentiel  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , est biélectronique avec une intensité de courant  $I_{pC1} = -188,6 \mu\text{A}$  (figure 14) au potentiel  $E_{pC1} = -1,1\text{V/ECS}$  et conduit à un dianion réoxydable au potentiel  $E_{pA1} = -0,81 \text{ V/ECS}$  avec une intensité de courant  $I_{pA1} = +52,6 \mu\text{A}$ . Les voltammogrammes de la **1**, présentés dans la figure 3, montrent que le rapport  $I_{pC} / I_{pA}$  augmente avec la vitesse de balayage des potentiels.

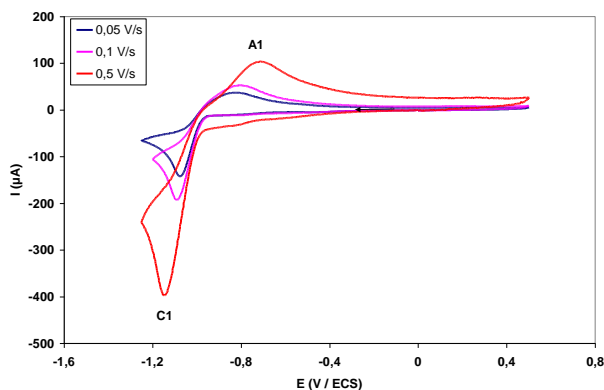
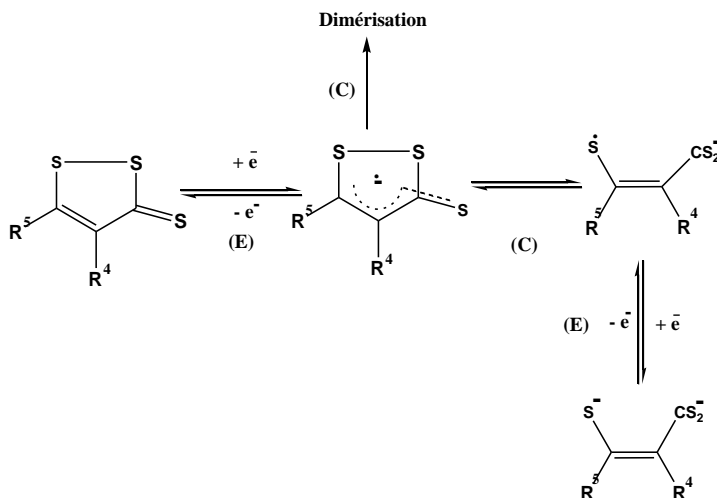


Figure 3 : voltammogrammes de la **1**, sur une électrode de CV, à une concentration de 5mM dans un milieu mixte ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  : 1/4) contenant  $\text{nBu}_4\text{NBF}_4$  0,1 M à  $20^\circ\text{C}$ , vitesse de balayage des potentiels  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le comportement cathodique de 5-ferrocène-1,2-dithiole-3-thione peut être décrit par un schéma analogue de compétition entre dimérisation d'un radical neutre et transfert d'un second électron selon le schéma 1.



## V-2-Oxydation de ferrocène

L'étude voltammétrique sur une électrode de platine (Pt) où charbon vitreux (CV) de ferrocényl dithiolethione dans un milieu aqueux-organique est représentée sur la figure 4. Nous avons vérifié par l'utilisation d'une électrode tournante que le processus cathodique des dithioles étudiés est contrôlé par la diffusion

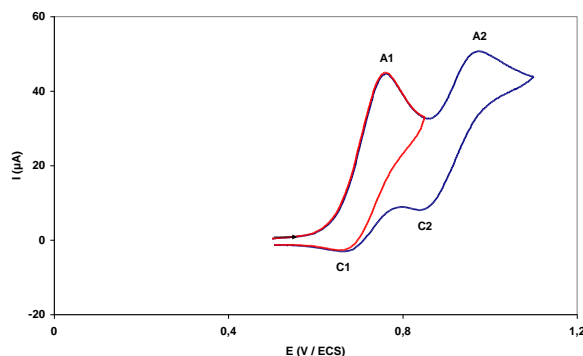


Figure 4 : Voltammogramme de composé **1**, sur une électrode de Pt, à une concentration de 2,5 mM dans un milieu mixte (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN : 1/4) contient nBu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0,1 M à 20 °C, vitesse de balayage des potentiels 0,05 V.s<sup>-1</sup>.

L'oxydation de ferrocénique est étudiée en solution dans l'acétonitrile, présente deux oxydations réversibles. L'intensité du second pic anodique à +0,98 V/ECS augmente, par rapport à celle du premier à +0,76 V/ECS, quand la vitesse de balayage des potentiels diminue. Les voltammogrammes sont caractéristiques d'une étape chimique, suivant le premier transfert électronique, conduisant à un nouveau composé oxydable à un potentiel plus positif. Le nouveau

composé est oxydable réversiblement à  $E_{pA2} = +0,98$  V/ECS et  $E_{pC2} = +0,84$  V/ECS. Cette constatation vient à l'appui du mécanisme proposé dans le schéma 2. Après le premier transfert électronique, le cation ferricinium **1**<sup>+</sup> se dimérise lentement et conduit au bis cation dithiolylium. L'oxydation de ce dernier intervient ensuite à un potentiel caractéristique de l'oxydation réversible d'un ferrocène substitué par un groupement cationique dithiolylium. Sur le mécanisme proposé dans le schéma 2, Fc et Fc<sup>+</sup> représentent respectivement les substituants ferrocényl et cation ferricinium.

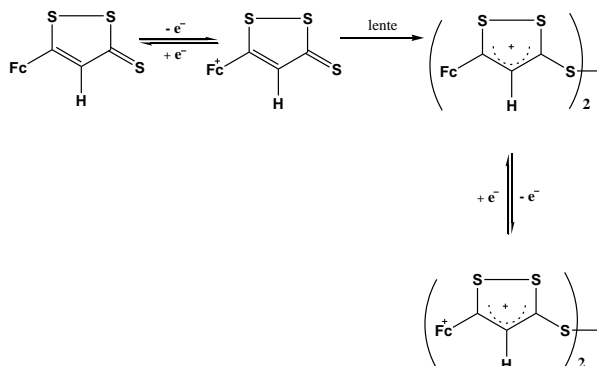


Schéma 2 : Mécanisme d'oxydation de la **1** (Fc et Fc<sup>+</sup> représentent respectivement les substituants ferrocényl et cation ferricinium).

Le groupe ferrocényl constitue une référence interne, d'un processus monoélectrochimique, selon l'équilibre représentée en schéma 3, qui peut être utilisée pour déterminer précisément le nombre d'électrons impliqués dans la réduction du cycle dithiolénone. En solution dans l'acétonitrile, la comparaison des courants anodique (du substituant ferrocényl) et cathodique (de la dithiolethione), sur le même voltammogramme (figure 5), montre sans ambiguïté que la réduction de la **1** est biélectronique.

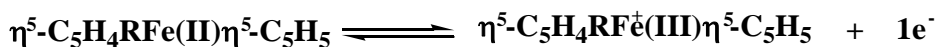


Schéma 3 : Mécanisme d'oxydation de Fc

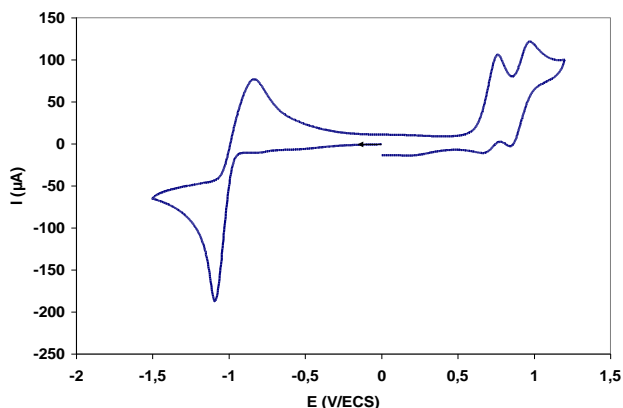


Figure 5 : Voltammogramme de composé **1**, sur une électrode de CV, à une concentration de 5 mM dans un milieu mixte ( $H_2O/CH_3CN$  : 1/4) contient  $nBu_4NBF_4$ , 0,1 M à 20 °C, vitesse de balayage des potentiels  $0,1 V.s^{-1}$ .

#### VI-Etude d'électrocopolymérisation aniline et 5-ferrocényl

Les voltampérogrammes obtenus sur une électrode tournante de Pt (2mm) des solutions d'électropolymérisation de l'aniline en présence de **1** en milieu mixte ( $H_2O/CH_3CN$  : 1/4) montrent qu'il y'a un dépôt sur l'électrode (figure 6). L'analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique a été réalisée pour caractériser l'électrocopolymérisation aniline-5-ferrocényl. La figure 6 présente les voltammogrammes enregistrés en présence de composé **1** à une concentration de 2,5mM dans un milieu mixte contient 0,1M d'aniline, 0,5M d' $H_2SO_4$  et  $nBu_4NBF_4$ , 0,1 M à une vitesse de balayage des potentiels  $0,5 V.s^{-1}$ . Au cours de balayage de potentiel (en oxydation jusqu'à + 1 V/ECS puis en réduction vers 0 V/ECS) nous observons un pic d'oxydation à + 0,64 V/ECS et un pic de réduction à + 0,58 V/ECS réversible de la réaction inverse attribuable à l'oxydoréduction de ferrocénique (système A1/C1 de la figure 4). Les voltammogrammes enregistrés en balayage multicycliques augmentent la quantité du polymère formée à la surface de l'électrode. A titre de comparaison, le comportement électrochimique de deux différentes formes de polymère synthétisé est présenté sur les figures 1 et 6, nous permet de confirmer la synthèse des nouveaux composés à la surface de l'électrode. Ces composés ont été examinés en microscopie à balayage pour caractériser la morphologie du dépôt.

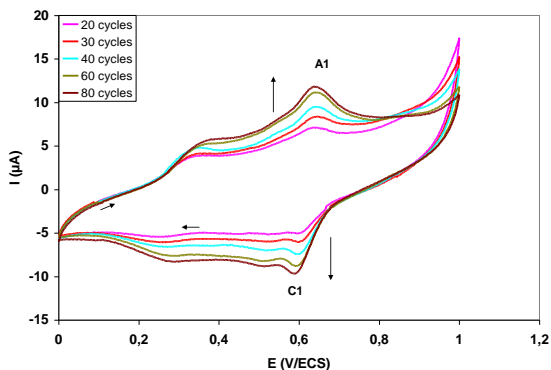


Figure 6 : Copolymérisation aniline/5-ferrocényl 1,2-dithiole-3-thione sur une électrode tournante dans un milieu mixte ( $H_2O/CH_3CN : 1/4$ )

### VII- Observation à la microscopie électronique à balayage

Le dépôt électrochimique du polymère a été effectué, en milieu mixte contenant d'acide sulfurique pour un balayage de potentiel entre -0,3 et 1 V/ECS à 20 °C et à une vitesse de balayage des potentiels  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sur une plaque de carbone vitreux de 2 millimètre x 10 millimètres x 100 millimètres. Les images réalisées en microscopie électronique à balayage présentent les différentes morphologies de croissance selon les conditions de synthèse. La figure 25 montre les images des polymères en absence et présence de 5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione. Les dépôts réalisés, sont marqués par une évolution de la morphologie de la surface avec l'épaisseur du dépôt. La couche de polymère est répartie uniformément sur l'ensemble de la surface. Le film de polyaniline non modifié montre une morphologie poreux avec une structure fibreuse dans toute la surface de polymère, le même résultat a été observé pour des films de polyaniline préparés dans des milieux d'acide sulfurique [21, 22]. Alors que, le dépôt en de 5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione est caractérisé par une surface constituée avec une structure globulaire. Ce changement morphologique du polymère indique la formation d'un copolymère aniline/ferrocène.

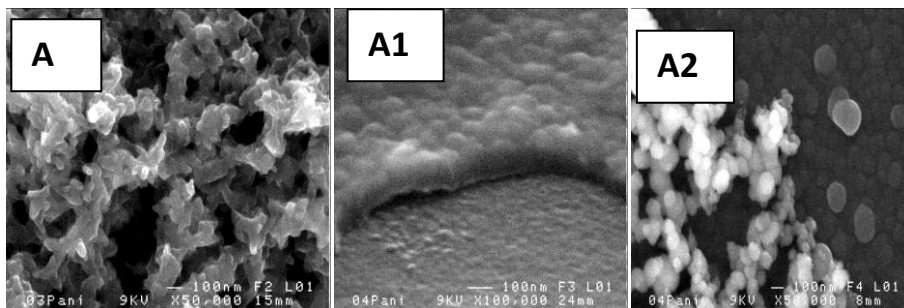


Figure 25 : Observation par microscopique électronique à balayage de polyaniline (A) et de polyaniline +5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione. -(A1) x 100000 -(A2) x 50000.

### VIII-Conclusion

L'électropolymérisation de l'aniline en absence et en présence 5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione a été étudiée en milieu mixte eau-organique. Les voltammogrammes enregistrés pendant l'électropolymérisation de l'aniline sur une électrode tournante de platine ou de carbone vitreux indique que la présence de 5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione provoque des modifications sur la cinétique de la polymérisation. Les résultats montrent que l'addition de 5-Ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione dans la solution de l'électropolymérisation à un effet négatif sur la cinétique de la réaction, la cinétique devient plus lente entre les réactifs du milieu réactionnel. On constat que l'ajout de 5-ferrocényl-1,2-dithiole-3-thione change le comportement électrochimique du polymère. Les films des polymères aniline/5-ferrocène dithiolethione montrent des morphologies différentes de la morphologie de polyaniline ceci est due au formation d'un copolymère.

L'état final des chaînes de polyaniline formées par électropolymérisation dépend grandement des paramètres expérimentaux. Suivant la nature de l'électrode, l'intensité du courant, la température, le solvant utilisé (organique, aqueux, mixte), la concentration en monomère. Il est également difficile de maîtriser parfaitement les masses des chaînes par cette méthode. En fin, ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisée car sa mise en œuvre est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

### Références :

- [1] Ruimy-Ifrah P., Jore D., Christen M. O., Dansette P., Mansuy D., Ferradini C., J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 88 (1991) 907.
- [2] Christen M. O., Fackir L., Jore D., Methods Enzymol. 252 (1995) 324.
- [3] Munday R., Zhang Y., Munday C. M., J. Li, Chem. Biol. Int. 160 (2006) 115.
- [4] Lam S., Macaulay C., Leriche J. C., Dyachkova Y., Coldman A., Guillaud M., Hawk E., Christen M. O., Gadzar A. F., PCT Int. Appl. (2003), WO 2003068219.
- [5] Hadjadj M., Dadamoussa B., Abasq M-L., Saidi M., Darchen A., Asian J. Chem. Vol. 22. No. 1 (2010) 501-511. [52] Fusalba F., Bélanger D., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 9044.
- [6] Fusalba F., Bélanger D., J. Phys. Chem. B 103 (1999) 9044.
- [7] Cotarelo M. A., Huerta F., Quijaba C., Cases F., Vazquez J. L., Synth. Met. 148 (2005) 81.
- [8] Zhang J., Shan D., Mu S., Electrochimica Acta 51 (2006) 4262.
- [9] Abaci S., Aslan Y., Yildiz A., J. Mater. Scie 4 (2005) 1163.
- [10] Huang L. M., Wen T. Ch., Yang Ch. H., Mater Chem Phys 77 (2002) 434.

- [11] Huang W.S., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82 (1986) 180.
- [12] Kobayashi T., Yoneyama H. and Tamura H., J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 293.
- [13] Stilwell D. E. and Park S-M., J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2497.
- [14] Largeron M., Fleury D. et Fleury M.B., Tetrahedron, 42 (1986) 409.
- [15] Moiroux J. et Deycard S., J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2840.
- [16] Largeron M., Fleury D. et Fleury M.B., J. Electroanal. Chem., 167 (1984) 183.
- [17] Moiroux J., Deycard S. et Fleury M.B., J. Electroanal. Chem., 146 (1983) 313.
- [18] Kunz D., Hartmann H. et Mayer R., Z. Chem., 9 (1969) 60.
- [19] Iversen P.E. et Lund H., Acta Chem. Scand., B28 (1974) 827.
- [20] Pedersen C.T. et Parker V.D., Tetrahedron Lett., (1972) 771.
- [21] Zhang A.Q., Cui C.Q., Lee J.Y., Synth. Met. 72 (1995) 217.
- [22] Kost K.M., Bartak D.E., Kajee B., Kuwana T., Anal. Chem. 60 (1998) 2379.



## SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF NEW LIGAND

Samra. Rahmouni<sup>a</sup>, amel .Djedouani<sup>a</sup>, Magali Allain<sup>b</sup> A.Bendaas<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>*Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes,*

*Université Farhet Abbas. DZ 1900 Sétif Alegria*

<sup>c</sup>*CIMM, CNRS UMR 6200, Faculte des Science, Angers*

*Cedex, France*

Author Correspondence, e-mail: samrarahmouni@yahoo.fr

Tel.: 00213 774626860.

### ABSTRACT

NLO materials play an important role in the field of fiber optic communications and optical signal processing. In the last two decades, extensive research has shown that organic crystals can exhibit nonlinear optical efficiencies which are two orders of magnitude higher than those of inorganic materials.

Semicarbazones of substituted benzaldehydes and acetophenones were reported to be some of the potential organic NLO materials. In the title compound, bond lengths and angles are in usual ranges [1-3]. It belongs to the space group P-1 with cell parameters  $a = 5.1050(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.9180(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.6990(3) \text{ \AA}$ , and  $\alpha = 63.460(3)$ ,  $\beta = 89.760(3)$ ,  $\gamma = 81.510(3)$ . The crystal structure is stabilized by N-H...O and C-H...O hydrogen bonds link the molecules, forming infinite one-dimensional chains parallel to the b-axis The main molecule is essentially planar, with a maximum deviation from the mean plane for the non-hydrogen atoms of  $0.0738(2) \text{ \AA}$ .

An electrochemical study, by cyclic voltammetry for the compound, has been achieved in aprotic medium, DMF-TBAHFB 0.1M, on a platin electrode of 2 mm of diameter.

**Keywords:** semicarbazide, Cyclic voltammetry, NLO.

## 1. INTRODUCTION

Schiff bases are widely used as ligands to coordinate various metal ions because of their good solubility [4]. These compounds contain several donor atoms and have potential application in water treatment, due to their ability to readily form transition metals complexes [5]. These complexes species are also involved in enzymatic reaction and present in proteins from conjunctive tissue [6]. They can also be used selective membranes or as corrosion prevent compounds [7]. Our group is interested to the synthesis and coordination chemistry of Schiff bases, semicarbazone, thiosemicarbazone...As an extension of our work, an electrochemical study by cyclic voltammetry of a newsemicarbazide [8]ligand and his X-Ray structure determination are reported.

## 2.SYNTHESIS OF THE LIGAND

The title compound,  $C_9H_{11}N_3O_3$ , was prepared by the reaction of 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde and semicarbazide hydrochloride. To a solution of semicarbazide (0.01 mmol) in ethanol (20 ml) was added 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (0.01 mmol) dissolved in ethanol (20 ml) and. The mixture was stirred for 1 h under reflux. The product was isolated, recrystallized from methanol. Light blue single crystals of the title solvate were formed after 8 days.

(Yield 61%; m.p. 417 K).

Green single crystals of (I) suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of a methanol solution.

Spectroscopic analysis:  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , p.p.m.): 4.75 (s, H, HN),

6.5-6.9 (s, Haromatic), 7-7.9 (d, Haromatic).

Infra Red (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1772 (C=O), 1598 (C=N), 3312.2 (N-H),

1154.5(C-N).

## 3. X-RAY STRUCTURE DETERMINATIONS

Crystals of the ligand are measured on a Kappa CCD diffractometer with graphite monochromated  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ). In the title compound, bond lengths and angles are in usual ranges:

(E)-1-(4-Hydroxybenzylidene)semicarbazide hemihydrate [9]

(E)-1-(4-Methoxybenzylidene)-semicarbazide. [10]

The title compound,  $C_9H_{11}N_3O_3$ , crystallizes with one crystallographically independent molecule in the asymmetric unit.

The main molecule is essentially planar, except the N1 atom with a maximum deviation from the mean plane for the non-hydrogen atoms of 0.0738 (2)  $\text{\AA}$ .

\* The C-Niminium bond length is comparable to that observed in 1-dimethylamino-3-dimethyliminio-2-(p-methoxyphenyl) prop-1-ene perchlorate (1.307 (3)  $\text{\AA}$  [11]).

\* In the crystal packing, molecules are connected into infinite chains along the c axis (Fig. 3).

\* N—H...O and C—H...O intermolecular hydrogen bonds between the amine group and the carbonyl O atom help to stabilize of the crystal structure.

\*In the azomethine moiety, the C-N bond 1.277 is shorter than the single bond .

\*The C=N bond is in E configuration.

### 3.1. CRYSTALLOGRAPHIC AND EXPERIMENTAL DATA FOR LIGAND

Formula	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	209.21
Cryt. System	Triclinic
Space group	P-1
a; Å	5.105(1)
b; Å	9.918(3)
c; Å	10.699(3)
α ; deg	63.46(3)
β ; deg	89.76(3)
γ ; deg	81.51(3)
V ; Å <sup>3</sup>	31591.5(6)
Z	2
Dcal(g/cm <sup>3</sup> )	1.453
N° of reflnenregistréesWith I>3σ(I)	5015
R	0.0816
Rw	0.0911

Largest difference peak and hole, e-Å-30.150 / -0.175

### 3.2.SELECTED BOND LENGTHS (Å) AND ANGLES (°)

#### Bond lengths (Å)

C(1)-O(1)	1.234(2)
C(1)-N(1)	1.345(3)
C(1)-N(2)	1.354(2)
C(2)-N(3)	1.277(2)
C(2)-C(3)	1.461(3)
C(3)-C(9)	1.378(3)
C(3)-C(4)	1.387(3)
C(4)-C(5)	1.368(3)
C(5)-O(2)	1.367(2)
C(5)-C(6)	1.385(3)

C(6)-O(3)	1.372(2)
C(6)-C(8)	1.383(3)
C(7)-O(3)	1.423(3)
C(8)-C(9)	1.386(3)
N(2)-N(3)	1.385(2)

**Angles (°)**

<b>O(1)-C(1)-N(1)</b>	<b>123.81(17)</b>
<b>O(1)-C(1)-N(2)</b>	<b>119.87(19)</b>
N(1)-C(1)-N(2)	116.3(2)
N(3)-C(2)-C(3)	123.3(2)
C(9)-C(3)-C(4)	118.13(18)
C(9)-C(3)-C(2)	124.99(16)
C(4)-C(3)-C(2)	116.83(19)
C(5)-C(4)-C(3)	122.0(2)
O(2)-C(5)-C(4)	117.96(19)
O(2)-C(5)-C(6)	122.26(18)
C(6)-O(3)-C(7)	117.79(18)
C(2)-N(3)-N(2)	114.00(18)
C(1)-N(2)-N(3)	121.39(18)
C(3)-C(9)-C(8)	120.42(18)
C(6)-C(8)-C(9)	120.7(2)
C(8)-C(6)-C(5)	119.00(18)
O(3)-C(6)-C(5)	115.05(16)

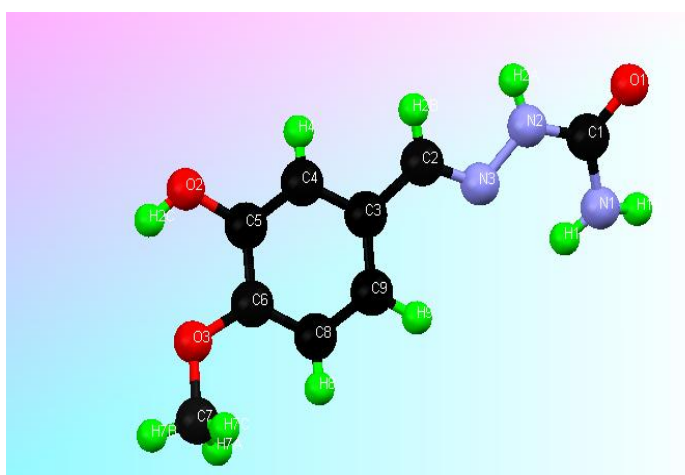


FIG (1): DIAGRAM OF THE LIGAND WITH THE ATOM NUMBERING SCHEME.

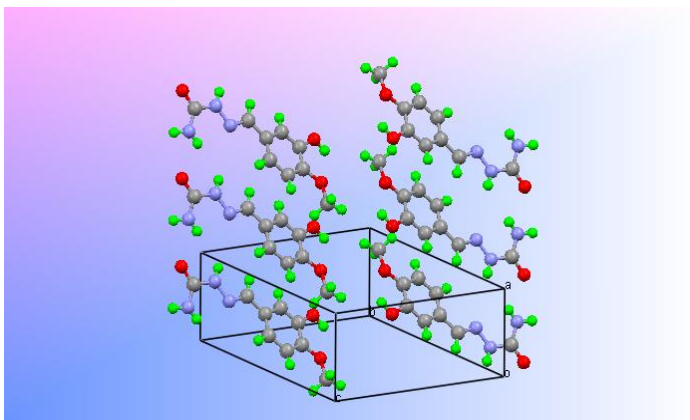


FIG (2):THE CRYSTAL PACKING, VIEWED DOWN THE A AXIS.

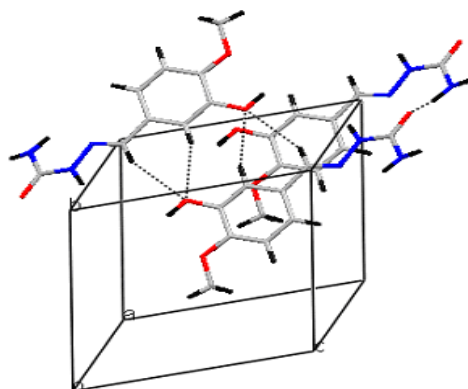
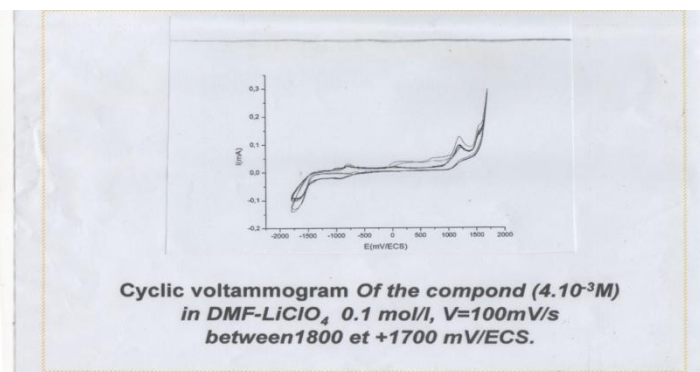
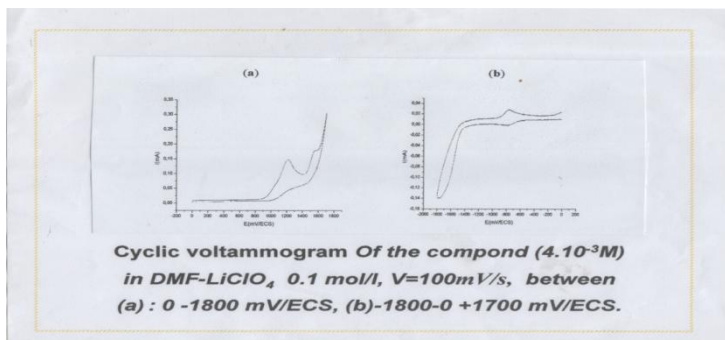


FIG (3):HYDROGEN BONDS ARE SHOWN AS DASHED LINES.

#### 4. ELECTROCHEMICAL STUDIES

Electrochemical measurements were recorded on a Radiometer VOLTALAB 32 (DEA 332 type) : the working electrode was a Pt rotating disk (2 mm diameter) and the auxiliary electrode at Pt wire. A saturated calomel electrode was used as the reference electrode and measurements were carried out at  $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ . DMF was used as solvent and the ionic strength was maintained at  $0.1\text{ mol L}^{-1}$ , with  $\text{LiClO}_4$  as supporting electrolyses. The concentration of the ligand was  $4.10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$ .

Oxydation		Reduction	
Ep(a)	Ep©	Ep(a)	Ep©
+1210		-768	-1760
+1550			-785



## 5. CONCLUSION

In this study we arrived to synthesis a new ligand (Z)-1,2-Diphenyl-2-(Phenylhydrazono)ethanone, an electrochemical study by cyclic voltammetry of a new semicarbazide ligand and his X-Ray structure determination are mentioned.

## 6. REFERENCES

- [1] Tai, X.-S., Hao, M.-Y., Yin, J. & Liang, Z.-P. (2007). Acta Cryst. E63, 1725–1726.
- [2] Zu-Pei Liang, Jian Li, Hong-Liang Wang and Hui-Qin Wang. (2007). Acta Cryst. E63, 2939-2939.

- [3] Liang-ZhongXu, Xu Yi, Guang-Wei An, Gong-Sheng Zhang and Chun-Fang Li (2008). Acta Cryst. E64, o33.
- [4] A.Ramachandraich, P.Nageswara Rao et M.Ramaiah. Indian Journal of Chemistry. 28 (1989) 309-313.
- [5] E.Franco, E.Lopez-Torres, M.AntoniaMendialoeym.TeresaSevela.Polyhedron 19 (2000) 441-451.
- [6] Brunner, H., Riepl, G. &Weitzer, H. (1983). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, 331–332.
- [7] H.Kaypour, Sadegh et R.V.Parish. Molécules 7 (2002) 140-144.
- [8] Khan, M. A. & Bouet, G. M. Polyhedron, 25, (2006). 3201–3208.
- [9] Tai, X.-S., Hao, M.-Y., Yin, J. & Liang, Z.-P. (2007). Acta Cryst. E63, o1725–o1726.
- [10] Zu-Pei Liang, Jian Li, Hong-Liang Wang and Hui-Qin Wang. (2007). Acta Cryst.E63, 2939-o2939
- [11] K. Ueno and A.E. Martell, J. Phys. Chem., 59, 998 (1955).



# Thème III

## Suivi de formation des dépôts



## ETUDE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE FORMATION DE DEPOT MINCE SUR LE CUIVRE.

Belhadj.F<sup>1</sup>, Mokrani.C<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>. *Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), Université de M'sila, Algérie*

E-mail : [Fateh-bel@hotmail.com](mailto:Fateh-bel@hotmail.com)

Tel : +213 07 92 80 90 79

---

### Abstract

For fifteen years, the modification of metal surface by self-assembled monolayers expanded considerably since their potential applications in electrocatalysis, electroanalysis or in the protection of metals against corrosion. The objective of this work is to follow the protective power of a organic deposit (SAMs) of octadecanethiol (ODT) against corrosion of copper [2]. Our attention is focused particularly on the study of the resistance to corrosion of the copper substrate modified by the organic deposit. The formation of this deposit is made by immersion for 3 hours with a concentration of 5 mM. This monolayer is characterized by electrochemical (CV, chronoamperometry) and physico-chemical methods (Uv-Vis).

**Keywords:** self-assembly, metal, corrosion, organic thin film.

### Introduction:

Le cuivre possède des grandes applications dans notre environnement à cause de bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, et une bonne capacité à souder, C'est pourquoi ces matériaux sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs de chaleur et les appareils électriques. L'environnement influe sur le cuivre par les différents types de corrosion [1], pour cela il faut protéger ce dernier contre la corrosion. Les monocouches auto-assemblées de nombreux composés s'est avéré être un bon moyen de protéger la surface métallique contre la corrosion. La principale caractéristique de cette technique de protection contre la corrosion est l'utilisation de faible quantité de produits chimiques pour atteindre un rendement élevé, alors que la méthode d'inhibition classique utilise des quantités très grandes de produits chimiques. La capacité des couches auto-assemblées d'organothiols pour protéger des surfaces de cuivre contre la corrosion a été étudiée. Les composés suivants sont étudiés : n-dodécane-thiol (DT) [2]; (3-mercaptopropyle)triméthoxysilane (MPTS) [2,3]; 11 perfluorobutylundécane-thiol (F<sub>4</sub>H<sub>11</sub>) [2]; octadécane-thiol (ODT) [4] et

dodécane-thiol[2]. Il est révélé qu'ils ont un bon effet de protection lors de l'exposition à l'air [5], à l'eau [2], au milieu alcalin ainsi que d'ions chlorure [2,5]. Le travail actuel est de suivre le pouvoir protecteur d'une monocouche auto-assemblée (SAMs) contre la corrosion du cuivre. En particulier sur l'étude de la résistance à la corrosion de substrat en cuivre modifié par ce film organique.

## **2- Matériels et Méthodes :**

### **2-1 Matériels :**

Le siège de la réaction électrochimique est une cellule à trois électrodes. Notre électrode de travail (échantillon) est le cuivre pur, Pour l'électrode de références et contre électrode on utilise l'électrode de calomel saturé (ECS) et le platine (Pt) respectivement.

### **2-2 Méthodes :**

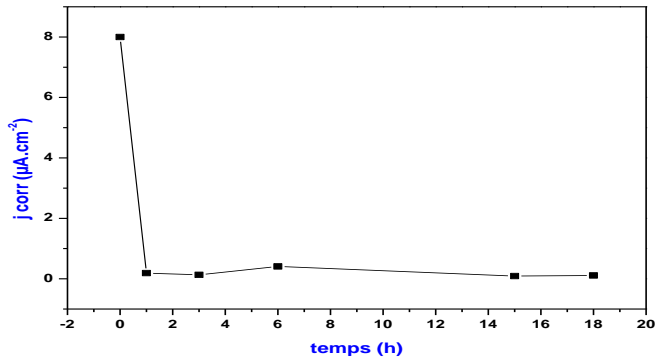
La voltammétrie cyclique permet de caractériser l'électroactivité d'un film autoassemblé possédant des propriétés redox (étude du transport de charge, du transfert d'électrons) ou dans le cas d'un assemblage électroinactif, l'utilisation de sondes redox, qui diffusent à travers le film jusqu'à la surface de l'électrode, permet d'étudier le transport de matière au sein des films et leur perméabilité [7]. L'appareil utilisé est un potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab 80 assisté par ordinateur pour l'enregistrement des courbes et le traitement des résultats.

## **3-Résultats:**

### **3-1 : temps de greffage**

Pour un composé donné déposé sur une surface donnée, on peut trouver dans la littérature plusieurs estimations du temps de greffage. Par exemple, Silberzan et coll. ont montré qu'un film d'octadécyltrichlorosilane se forme sur une surface de silicium après 3 minutes alors que Wassermann et coll. Suggèrent 24 heures et Banga et coll. [20], 90 minutes. Cette différence de temps de greffage peut induire des changements au niveau de la structuration du film greffé.

D'une manière générale, des SAMs denses peuvent être obtenues à partir de solutions millimolaires au bout de quelques minutes, mais un processus lent de réorganisation nécessite des périodes de quelques heures pour maximiser la densité des molécules adsorbées et minimiser les défauts dans les SAMs. Dans notre cas on fait l'assemblage sur le cuivre, le temps d'assemblage est varié du 1 jusqu'à 18 heures, d'après la méthode de Tafel on peut déduire les valeurs de courant de corrosion ( $j_{\text{cor}}$ ), on les résultats sont donnés dans la figure suivantes.

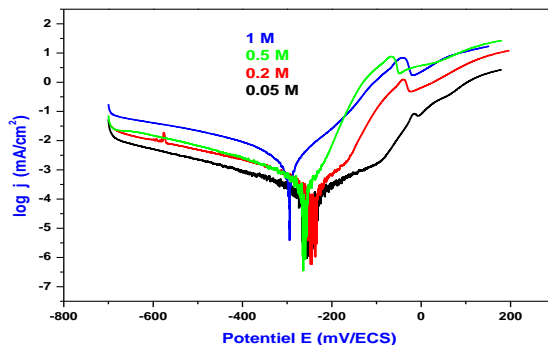


**Figure I.1 :** La variation de densité de courant de corrosion ( $j_{corr}$ ) en fonction de temps de greffage.

A partir ces données, on observe clairement la diminution de  $j_{corr}$  en fonction de l'assemblage. Cette diminution est presque fixé à partir de trois heures.

### 3-2 : Influence de concentration de milieu :

A fin de comprendre l'effet de concentration élevé sur la résistance de notre dépôt, on fait l'immersion de cuivre dans les différentes concentrations de NaCl (0.05, 0.2, 0.5 et 1M). Cette immersion fait une augmentation de densités de courant de corrosion sous l'effet des ions chlorures [8]. Les voltammogrammes suivantes donnent les résultats obtenus lors de l'immersion de cuivre modifié.



**Figure I.2 :** voltammétrie cyclique de cuivre modifié par film organique dans différentes concentrations de NaCl, vitesse de balayage égale à  $2mV.s^{-1}$ .

D'après cette figure, on calculé la densité de courant de corrosion ( $j_{corr}$ ), l'augmentation de concentration de NaCl du 0.05 à 1 M fait une augmentation de  $j_{corr}$  de  $0.13$  à  $0.80 \mu A.cm^{-2}$ . Cette

augmentation est due à l'attaque des ions  $Cl^-$  sur la surface de cuivre qui augmente par conséquent son corrosion.

### Remerciements :

Je remercié le docteur **Cheikh Mokran** pour leurs bonnes idées, et la disponibilité.

### Bibliographie :

- [1] D. Arnaud, Technique d'ingénieur, M431 (1985).
- [2] K. Jennings; T-H. Yong, J. C. Munro; P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003) 2950.
- [3] F. Sinapi; L. Forget; J. Delhalle; Z. Mekhalif, *App. Surf. Sci.* 212/213(2003)464.
- [4] F. Sinapi; S. Deroubaix; C. Pirlot; J. Delhalle; Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*49(2004) 2987.
- [5] F. Sinapi; J. Delhalle; Z. Mekhalif, *Mater. Sci. Eng.* C22(2002)345.
- [6] David hutt .Applied Surface Science 252 (2005) 400–411
- [7] A. J, Bard, L. R. Faulkner ; “Electrochimie, Principes, Méthodes et applications“, Masson, Paris,(1983).
- [8] G.Kear et al .Corrosion Science 46 (2004) 109–13.

## Polymérisation électrochimique et caractérisation de la polyaniline

HARFOUCHE Nesrine<sup>1\*</sup>, NESSARK Belkacem<sup>1</sup>

*Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM)*

*Département de Génie des Procédés – Faculté de Technologie*

*Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 19000 Sétif.*

Email : [sarouna@hotmail.fr](mailto:sarouna@hotmail.fr)

**Résumé** ---- Le comportement électrochimique de la polyaniline en présence de différents acides a été étudié par voltamétrie cyclique dans une solution de  $H_2O/ LiClO_4(0.1M) + l'acide (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4)$  avec une vitesse de balayage de 10 mV/s dans un domaine de potential allant de  $-0.2\grave{a}0.9V/ECS$ , nous avons observé un dépôt verdâtre de film de PANI à la surface de l'électrode de travail, dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. La position des pics diffère d'un milieu à un autre. Ceci pourrait être lié à la nature de l'acide et on peut penser que la force de l'acide est déterminante pour l'apparition des pics et leur position.

**Mots clés** : Aniline, polymérisation, voltamétrie cyclique,  $H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4$

### 1. Introduction :

La notion de macromolécules n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. C'est dans les années 20 que Hermann Staudinger [1] démontre l'existence des macromolécules (polymères) bien que la compréhension de la structure moléculaire et des liaisons chimiques d'un polymère demeure encore incomplète. A l'époque, la mesure de masses molaires élevées étaient interprétée comme étant due à l'agrégation de petites molécules en particules colloïdales. Depuis lors la science des polymères n'a cessé de se développer grâce à des hommes comme Wallace Carothers à qui on doit le néoprène (le premier élastomère synthétique) en 1930 et le nylon en 1937. Karl Ziegler et Giulio Natta furent les premiers à synthétiser le polyacétylène en 1958. Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Ils étaient utilisés comme matériaux d'emballage. L'idée qu'ils puissent conduire l'électricité aurait été considérée comme absurde jusqu'à une découverte majeure dans les années 70. En dépit de la parution de plusieurs articles de l'équipe australienne de Weiss [2-4] en 1963 sur la conductivité du polypyrrole de l'ordre de 1 S.cm<sup>-1</sup> et sur les conséquences du dopage à l'iode, la découverte des polymères conducteurs est habituellement attribuée à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger récompensés par le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [5,6].

Tout a commencé par l'obtention accidentelle en 1967 de polyacétylène sous forme de film. Une concentration trop élevée en catalyseur Ziegler-Natta a donné un film au lieu d'une poudre noire. Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [7,8] découvrent plus tard qu'il est possible de moduler la conductivité électronique de ce polyacétylène par dopage faisant passer le polymère de l'état d'isolant à l'état de conducteur. Cette découverte a totalement bouleversé la conception que les chimistes avaient des polymères organiques. Dès lors, les chercheurs ont découvert de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il doit posséder des électrons ou des trous capables de se déplacer librement générant ainsi un courant. Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont la conductivité peut être modulée par dopage et peut varier selon les cas de celle d'un matériau isolant ( $<10^{-10}$  S.cm $^{-1}$ ), à celle d'un semi-conducteur ( $\sim 10^{-5}$  S.cm $^{-1}$ ) jusqu'à celle d'un matériau conducteur ( $>10^4$  S.cm $^{-1}$ ) proche de celle du cuivre ( $5 \times 10^5$  S.cm $^{-1}$ ) [9].

Les polymères conjugués ont une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons p sur la totalité de la chaîne). La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone mais il peut y avoir d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote (par exemple, la polyaniline) ou encore carbone-soufre (par exemple, le polythiophène). Parfois, des doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons ce qui est le cas, par exemple, pour le polypyrrole, le polythiophène ou encore la polyaniline. Le Tableau I-1 montre quelques structures de polymères conducteurs dans leur forme non dopée [10].

## 2. Partie expérimental :

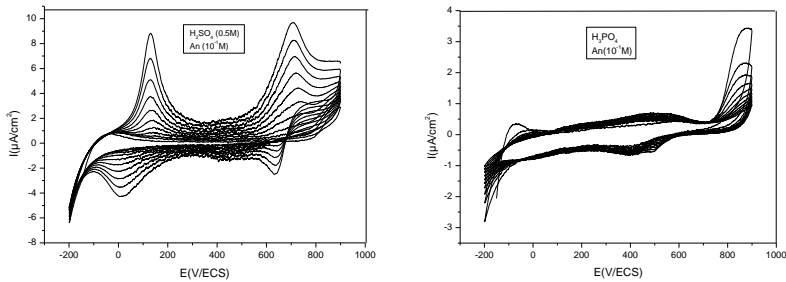
Le solvant utilisé au cours de ce travail est l'eau distillée. Le milieu est rendu acide par l'ajout de l'un des acides :  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  ou  $H_3PO_4$ . L'électrolyte support utilisé est le  $LiClO_4$  qui est un sel pur pour analyse. Cet électrolyte est choisi en raison de sa solubilité en milieu organique et aqueux et en raison de sa stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel.

## 3. Résultats et discussion :

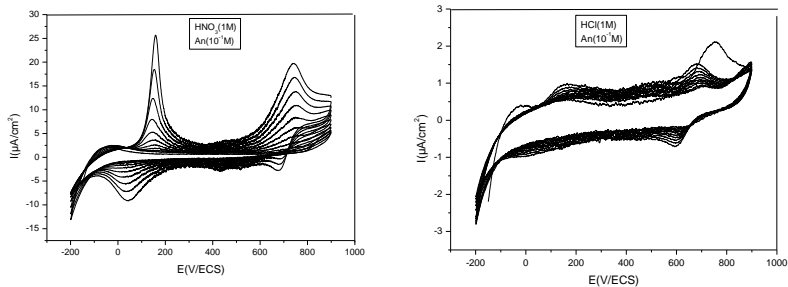
L'électropolymérisation par voltammétrie cyclique a été effectuée dans une cellule électrochimique contenant les trois électrodes : l'électrode de travail (disque de platine de diamètre 1 cm), l'électrode de référence (calomel saturé : +242 mV/ENH) et une contre électrode en platine aussi. Ces électrodes sont reliées directement à l'instrument de mesure : un Potentiostat/Galvanostat "Model 301" piloté par un ordinateur.

Nous avons étudié l'électrodéposition de la polyaniline dans différents milieux acides, et analysé le comportement électrochimique de la PANI par voltammétrie cyclique dans le milieu

d'électrosynthèse dépourvu de monomère pour les quatre acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les voltammogrammes sont représentés aux figures 1 et 2.



**Fig. 1 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'An 10<sup>-1</sup>M dissous dans H<sub>2</sub>O/[LiCClO<sub>4</sub> (0.1M) + a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>], obtenus à v= 10mV/s, entre -0.2 et 0.9 V/ECS.



**Fig. 2 :** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de l'An 10<sup>-1</sup>M dissous dans H<sub>2</sub>O/[LiCClO<sub>4</sub> (0.1M) + a) HNO<sub>3</sub>, b) HCl], obtenus à v= 10mV/s, entre -0.2 et 0.9 V/ECS.

Nous observons un dépôt verdâtre de film de PANI à la surface de l'électrode de travail, dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. Cette croissance se traduit par une augmentation des pics d'oxydoréduction observés sur les voltammogrammes. La position des pics diffère d'un milieu à un autre. C'est ainsi que dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique nous avons des pics assez similaires à la différence que le troisième épaulement observé en milieu acide sulfurique n'est plus visible en milieu acide nitrique. Ceci pourrait être lié à la nature de l'acide et on peut penser que la force de l'acide est déterminante pour l'apparition des pics et leur position. Arsov et al. [20] ont montré dans d'autres travaux que l'augmentation de la cinétique de la PANI dépend de la nature de l'électrolyte support. Ils montrent que l'effet de ces acides sur la cinétique des films de la PANI évolue dans l'ordre : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HNO<sub>3</sub> # HCl, > HClO<sub>4</sub>. Dans le cas de notre étude, les intensités de courant croissent suivant la séquence : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HNO<sub>3</sub> > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > HCl. Hormis le cas de HCl, on peut affirmer que ces intensités augmentent avec la force de

l'électrolyte. Le cas "anormal" de HCl pourrait être dû à une possible oxydation de  $\text{Cl}^-$  qui viendrait interférer sur celle de l'aniline.

### Référence :

- [1] Bruson, H.A. and Staudinger, H., "Cyclopentadiene Rubber" A. New Cyclic Synthetic Polymerization Product. *Ind. Eng. Chem.*, 1926. **18**(4): p. 381-383.
- [2] McNeill, R., et al., Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 1963. **16**(663): p. 1056-1075.
- [4] Bolto, B.A., McNeill, R., and Weiss, D.E., Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 1963. **16**(6): p. 1090 - 1103.
- [5] Shirakawa, H., The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers. *Current Applied Physics*, 2001. **1**(4-5): p. 281-286.
- [6] Shirakawa, H., The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 2002. **125**(1): p. 3-10.
- [7] Shirakawa, H., et al., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 1977. **39**(17): p. 1098 LP - 1101.
- [8] Shirakawa, H., et al., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)  $x$ . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977: p. 578 - 580.
- [9] Kohlman, R.S. and Epstein, A.J., *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, inc. ed, ed. second. 1998, New York.
- [10] Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*, C. Press, Editor. 2003. p. 237.



## EFFET DE CONCENTRATION DE L'OXYGENE SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAU MODIFIE.

Drouche.M<sup>1</sup>, Belhadj.F<sup>2</sup>.

2. *Laboratoire de physique des matériaux, Université de Constantine 1. Algérie*
3. *Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), Université de M'sila. Algérie*

E-mail : [meriemph@hotmail.com](mailto:meriemph@hotmail.com)

Tel : +213 06 66 02 31 55

---

### Abstract

In chemistry, especially in electrochemistry, inorganic materials protection against corrosion play a very important role in many areas, our work is based on the chemical deposition of an organic thin film on a substrate of copper [1]. In this work devoted to the effect of the penetration of oxygen in the chemical and electrochemical behavior of copper [2,3], the effect is measured by monitoring the thickness of the oxide layer, is characterized by the inhibition by electrochemicals methods (VC, VL), according to this study it can be said that the increase in the duration of immersion tin naked in the corrosive environment is an increase in thickness of the oxide and consequently a reduction of the corrosion current density layer, the increase is from 15 Hours immersion copper modified for the penetration of oxygen is from 168 hours which means that our deposit formation is delayed and also the oxide of our substrate oxidation

**Keywords:** copper, metal, corrosion, organic thin film, oxide layer

### INTRODUCTION:

L'existence d'un domaine de stabilité de cuivre commun avec celui de l'eau fait apparaître le caractère noble du métal. En présence d'oxydants, il est attaqué en milieu acide ou fortement alcalin, par contre il est passivé en solutions sensiblement neutres ou légèrement alcalin. En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes [4].

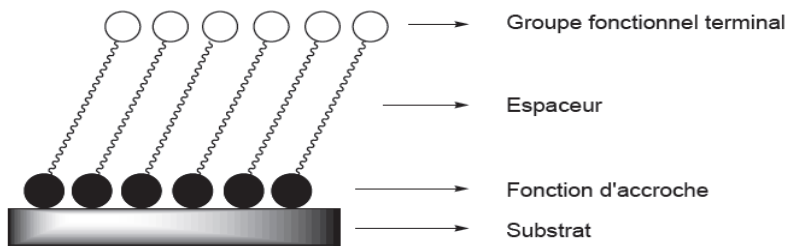
Les films d'oxyde de cuivre sont souvent qualifiés de films passivants car ils protègent le cuivre contre la corrosion. L'épaisseur et la composition de ces films d'oxyde dépendent fortement de leur voie de formation : anodique, thermique ou par immersion. Dans le cas des oxydes formés par immersion, elles dépendent fortement du milieu d'étude (pH et nature des anions existants) et du temps d'immersion.

Les ions présents en solution peuvent s'adsorber directement sur le cuivre métallique ou encore former des complexes avec ses oxydes.

Si les teneurs en chlorure dépassent  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , il existe alors un domaine de potentiels pour lequel les ions  $\text{Cu}^+$  sont stables et dans ce cas la formation de  $\text{CuCl}$  déplace le potentiel de formation du cuivre métallique vers les potentiels cathodiques.  $\text{CuCl}_2$  peut aussi se former pour des teneurs en ions chlorure encore plus élevée [5].

## 2 : Préparation de surface de substrat :

Notre substrat est soumis tout d'abord à un polissage mécanique par papiers abrasifs de type SiC du grand taille (800) à la petite taille (2000) pour donner une surface fraîche, suite au décapage, on fait l'immersion de cuivre dans la solution de  $\text{HCl}$  pendant 15 minutes. Après ça on immergé directement notre substrat dans la solution qui contient la monocouche  $\text{C}_{18} \text{SH}$  pendant 3 heures. la figure (I.1) explique le principe de formation d'une monocouche sur un substrat de cuivre.

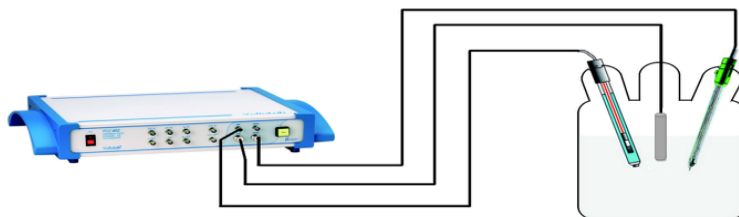


**Fig. I-1 :** la structure générale d'une SAM d'une molécule constituée d'une fonction d'accroche, d'un espaceur et d'un groupe fonctionnel terminal

## 2- MATERIELS ET METHODES :

### 2-1 : Appareillage électrochimique :

Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de polarisation. L'appareil utilisé pour la majeure partie des expériences est un potentiostat/Galvanostat de type VoltaLab 80 assisté par ordinateur pour l'enregistrement des courbes et le traitement des résultats (figure I.2).



**Fig. I-2 :** Montage expérimentale de cellule à trois électrodes et voltalab 80 assisté avec le micro-ordinateur.

## 2-2 : METHODES ELECTROCHIMIQUES UTILISEES :

### a) Mesure de potentielle libre :

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive....), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

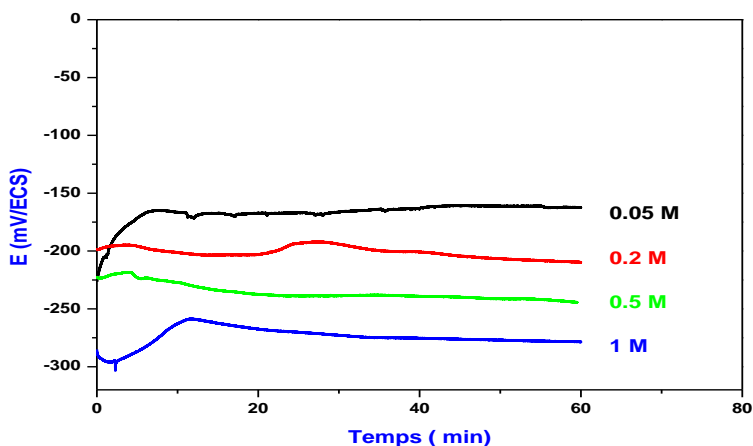
### b) Voltammétrie linéaire :

La voltammétrie linéaire est l'imposition d'une valeur initiale et finale de potentielle et suivit comme réponse électrochimique l'évolution de courant en fonction de potentielle, avec une vitesse de balayage bien déterminée. Dans notre travail cette méthode est pour objectif de donner l'intensité et le potentielle de pic d'oxyde de cuivre modifié.

## 3-RESULTATS:

### 3-1 : L'ETUDE DE POTENTIELLE LIBRE DE CUIVRE EN FONCTION DE CONCENTRATION DE MILIEU CORROSIF :

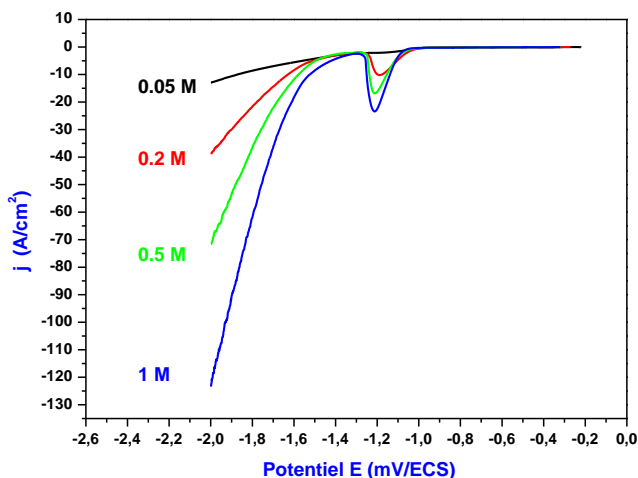
Comme un milieu corrosif nous avons choisit le chlorure de sodium (NaCl) à différentes concentrations du 0.05 à 1 M. La figure suivante donne l'évolution de potentielle libre en fonction de concentration de NaCl pour une durée de une heure. On observe que l'augmentation de concentration fait un décalage des valeurs de potentielle libre vers des valeurs plus négatives (valeurs cathodiques)



**Fig. I-3 :** courbes de potentielle libre en fonction de temps pour les différentes concentrations de NaCl.

### 3-2 : MESURE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE DE CUIVRE :

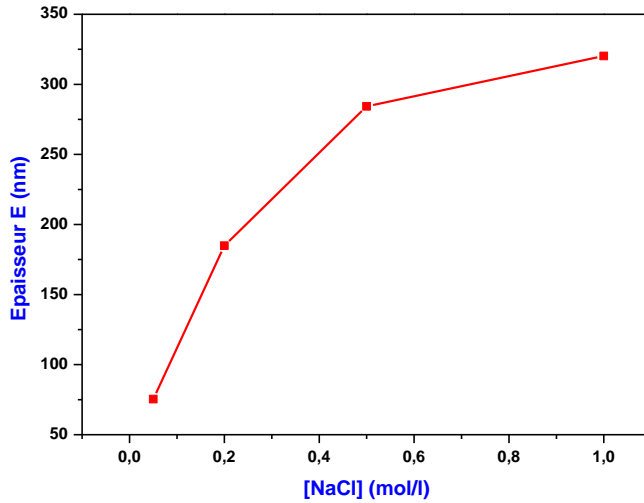
Selon **Su-Moon Park** et al, à étudier par la méthode de XPS la surface de cuivre dans les différentes concentrations de NaCl, si la concentration est inférieure à  $10^{-3}M$ , l'espèce le plus dominant sur la surface de cuivre est  $Cu_2O(Cu^{+1})$ , par contre l'espèce le plus dominant est  $CuCl$  dans les concentrations supérieures à 0.1M. Dans notre travail on fait le calcul de l'épaisseur de cette couche d'oxyde par des voltammogrammes linéaires entre une valeur moins de potentielle d'abandon de  $50mV/ECS$  et comme valeur finale égale à  $-2000 mV/ECS$  dans le NaCl à différentes concentrations (0.05, 0.2, 0.5 et 1M). La figure I-4 donne la superposition de quatre voltammogrammes linéaires de cuivre modifié dans le NaCl pour une durée de 168 heures.



**Fig. I-4 :** voltammétrie linéaire cathodique de cuivre dans le NaCl à différentes concentrations. On observe clairement que l'augmentation de concentration de NaCl fait une augmentation de pic de réduction des oxydes de cuivre modifié, cette observation est expliquée par la pénétration de l'oxygène entre les chaînes d'alcanethioles après une semaine d'immersion, donc à partir de la figure I-4 on fait l'intégrale à l'aide de logiciel de voltamaster 4 de pic cathodique correspond à chaque concentration. Le tableau suivant donne les résultats obtenus lors de cette étude. La figure I-5 donne l'évolution de couche de l'épaisseur de couche d'oxyde en fonction de concentration.

**Tableau I-1 :** les résultats obtenus lors des calculs faits sur les pics cathodiques.

[NaCl]	E pic (mV/ECS)	I pic (mA)	Quantité (mC.cm <sup>2</sup> )	Epaisseur (nm)
0.05	-119	-3.5	57.99	75.39
0.2	-120	-10.2	142.18	184.85
0.5	-120	-20.0	218.65	284.27
1	-121	-24.0	246.305	320.22



**Fig. I-5 :** l'évolution de l'épaisseur de couche d'oxyde de cuivre en fonction de concentration de NaCl.

#### REFERENCES

- [1] F. Sinapi; J. Delhalle; Z. Mekhalif, *Mater. Sci. Eng.* C22(2002)345.
- [2] David hutt .*Applied Surface Science* 252 (2005) 400–411
- [3] F. Sinapi; S. Deroubaix; C. Pirlot; J. Delhalle; Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* 49(2004) 2987.
- [4] A. J, Bard, L. R. Faulkner ; “Electrochimie, Principes, Méthodes et applications“, Masson, Paris,(1983).
- [5] G.Kear et al .*Corrosion Science* 46 (2004) 109–13.

## THE STUDY OF THE BEHAVIOR OF $\text{CaCO}_3$ IN THE PRESENCE OF SODIUM CITRATE ON STAINLESS STEEL BY ELECTROCHEMICAL WAY

Karar Amina<sup>\*A</sup>, Naamounefarid<sup>A</sup>, Henni Abdallah<sup>b</sup>

*a) Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie des solides-Faculté de technologie.*

*Université Ferhat Abbas Sétif 19000 - Algérie.*

*b) Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Département de Chimie - Faculté des Sciences.*

*Université de M'sila, 28000 M'sila-Algérie.*

Email: [amina.karar@hotmail.fr](mailto:amina.karar@hotmail.fr) Tél: +213 (0) 664024753

---

### Abstract:

The kinetics of precipitation of calcium carbonate for cathodic reduction of dissolved oxygen was investigated. Various electrochemical techniques such as chronoamperometry, the electrochemical impedance used immersed in hard water.  $\text{CaCO}_3$  formed on the stainless steel was characterized by IR and X-ray diffraction (XRD), it helped to identify different varieties of calcium carbonate: calcite, aragonite and vaterite present on the deposit. We have demonstrated that the addition of small concentrations of sodium citrate (0.1, 0.01, 0.005 ppm) decreased the formation of  $\text{CaCO}_3$  while beyond 10 ppm it promotes the blockage stainless steel.

**Keywords:** sodium citrate,  $\text{CaCO}_3$ , high frequency capability ( $C_{HF}$ ), high frequency resistivity ( $R_{HF}$ ).

### Introduction:

The scale can take place anywhere along the oil pipeline and processing facilities that leads to fouling and increasing turbulences and consequently, blocking the flow line [1]. The different strategies such as using scale inhibitor and the change of flow conditions are applied for prevention of the scale formation [2-4]. The common method of preventing scale formation in the oil industry is the use of scale inhibitors for carbonate and sulfate scaling [2, 3].

In recent years, a few studies have been focused on these aspects of the surface scaling so that the different mechanisms were proposed to explain the differences between the scaling precipitation in bulk solution and scale deposition at the surface.

Chen and Neville [6] studied calcareous scale formation both in the bulk solution and deposited at the surface in the three different supersaturated scale formation solutions that represent the typical produced waters encountered in the oil and gas production.

Also Morizot and Neville [5] applied the electrochemical technique to investigate the effect of polyacrylic acid inhibitor on calcium carbonate precipitation in the bulk solution and deposition at the metal surface.

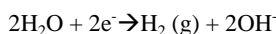
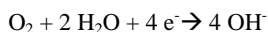
The main objective of the present work is to study the effects of sodium citrate (SC) on the formation of natural scale on stainless steel.

For this purpose, we used the electrochemical techniques to know chronoamperometry for accelerated scaling of the electrode, the spectroscopy of electrochemical impedance (EIS) for the characterization of the layers of scale.

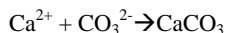
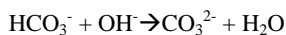
### Material and methods:

The chronoamperometric method is employed in this work by using a classical electrochemical system with three electrode including a thermostated cell (500 ml) provided with a reference electrode calomel saturated KCl, of plate platinum (0,94cm<sup>2</sup>) as auxiliary electrode and stainless steel plate (0,95cm<sup>2</sup>) like electrode of work carried to a fixed negative potential (- 1V).

The electrochemical reactions which occur are:



The production of the ions of hydroxide in the vicinity of the electrode made increased the local pH and forces calcium carbonate to precipitate in a solid crystalline phase according to the chemical reaction:



The measurement of the electrochemical impedance of the interface metal-deposit of carbonate of calcium-electrolyte allows assessment the adherent character compactness and the character insulation electrochemically from the deposit [7-9].

Characterisation by electrochemical impedance spectroscopy is conducted into the following conditions: the free potential, a scanning frequency of 100 KHz to 50 mHz and perturbation amplitude of 10mv (10points/decade).

### Results:

#### Characterization of drilling water and the CaCO<sub>3</sub> deposit:

The water in our study comes from drilling BIR ISSA few kilometers from the city of RAS EL-Oued (wilaya BBA).

The physico-chemical analyzes were performed at the station control and treatment of AIN ZADA waters. The results obtained are presented in the following table

---

The parameters

---



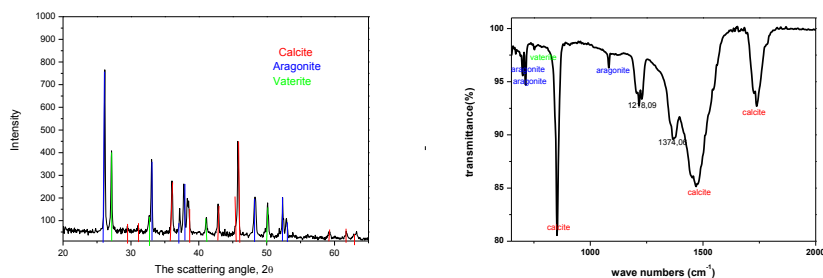
temperature	14,6 C°
conductivity	2,67 mS/cm
pH	7,26
turbidity	3,68 NTU
O <sub>2</sub> dissolved	3,84 mg/ L
hardness	102F°-1020 mg CaCO <sub>3</sub> /L
chloride	294,65 mg/ L
organic matter	0,32 mg / L
dry residue	1083 mg/L
salinity	1,2
Ca	256 mg / L
Mg	91,2 mg / L
HCO <sub>3</sub>	453,85 mg/ L
NH <sub>4</sub>	0,07 mg/ L
Al	0 mg/ L
NO <sub>2</sub>	< 0,02 mg / L
PO <sub>4</sub>	0 mg/L
SO <sub>4</sub>	71,47 mg / L

**Table 1:** physico-chemical study of water Bir Issa

From the table we see that the hardness is 102 ° F which means that is vary scale-forming water.

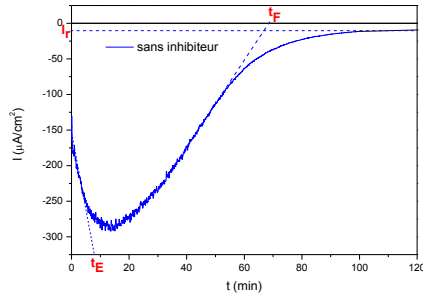
The deposited scale during 120 min immersion time was confirmed by scanning electron microscopy and by X-ray diffraction (XRD).

For identifies the polymorphic forms of the deposited calcium carbonate which is essentially a layer of mixture of three polymorphism of CaCO<sub>3</sub>: vaterite, calcite, and aragonite.



**Fig.1:** the IR spectrum and XRD of CaCO<sub>3</sub>

### Electrochemical study of the deposit on stainless steel:

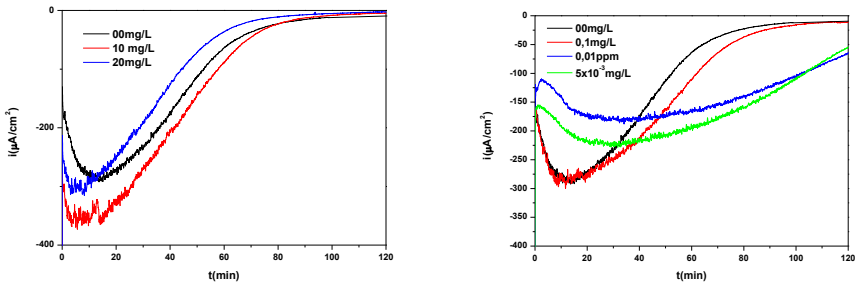


**Fig.2:** Evolution of the current according to time for water with 102°F in the absence of SC

This figure shows the evolution of the current according to the time for raw water of Bir Issa, it is observed that the chronoamperogram is divided into three parts. The first part starts from the beginning of the process until the beginning of the current rise in the discharge of the double layer and the time required to form the first seeds, the curve then displays a reassembled stream until reaching  $i_{max}$  and  $t_{max}$ , which continues arcuately before settling finally in the form of a plateau indicating the establishment of a linear diffusionel regime governing the growth of the deposit obtained.

**Electrochemical study of the deposit in presence of SC on stainless steel:**

Figure 4 represent the variation of the current for various concentrations of SC (0.005, 0.01, 0.1, 10, 20 ppm) according to the time.



**Fig.4:** Evolution of the current according to time for the CaCO<sub>3</sub> deposit in the presence of citrate

Figure 4 show that the increase of the concentration decreases the recovery time of the electrode, it is confirmed by the following table:

Concentration SC	00ppm	0,005ppm	0,01ppm	0,1ppm	10ppm	20ppm
germination time (min)	7,97	52,71	65,58	24,76	3,66	3,96
Formation time (min)	70,03	-	160,86	101,87	71,44	60,96

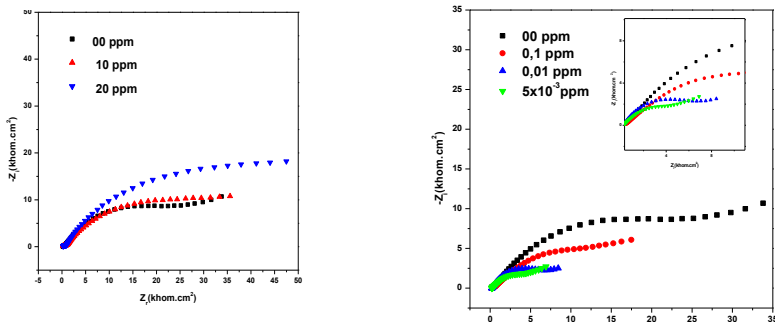
Residual current ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	6,13	52,89	65,52	19,82	5,31	2,47
---	------	-------	-------	-------	------	------

**Table.2:**represents the  $T_g$ ,  $T_f$  and  $i_r$

Time of germination of  $\text{CaCO}_3$  crystals increases with concentrations 0.005, 0.1, 0.01 ppm and the formation time and the residual current that shows the appearance adhering weakens.

While the concentrations 10, 20 ppm reduce the germination time and formation suggesting that these concentrations favor the formation of  $\text{CaCO}_3$  deposit.

To further characterize the deposit formed we measured the electrochemical impedance measurement interface metal-deposition calcium carbonate-electrolyte, the impedance diagrams of polarization after 2 hours in the presence and absence of sodium citrate are shown in Figure following:



**Fig 5:** Impedance diagrams obtained in absence and presence of different concentrations of SC

It is noted that the diameter of the capacitive loop is increasingly reduced compared to the loop in the absence of sodium citrate for the concentrations 0.1, 0.01, 0.005 ppm.

Indeed, this reduction is due to inhibition of the electrodeposition. The inhibitor is adsorbed on the crystals germs, in solution or on the surface of the electrode, which causes a morphological change, so that the deposit becomes brittle and friable.

When the amount of SC (10, 20 ppm) is increased, it is seen that the capacitive loop diameter increases, this behavior translates a high blocking surface.

The high frequency resistance ( $R_{HF}$ ) assesses the adhesion and compactness of the deposit of  $\text{CaCO}_3$ , which is normally much greater than the deposit is more compact [11, 12, 13]. From Table 3, the compactness of deposits increases in the order:

$$\text{Deposit } 20 \text{ ppm} < \text{deposit } 10 \text{ ppm} < \text{deposit } 00\text{ppm} < \text{deposit } 0.1 \text{ ppm} < \text{deposit } 0.01 \text{ ppm} < \text{deposit } 0.005 \text{ ppm}.$$

The measurement of the high frequency capability ( $C_{HF}$ ), provides access to the electroactive surface of the electrode. So the higher this value is, the blocking rate is low, therefore, more  $C_{HF}$  will be important; we can classify the deposits formed as follows:

Deposit 0.005 ppm < deposit 0.01 ppm < deposit 0.1 ppm < deposit 00 ppm < deposit 10 ppm < deposit 20ppm

Concentration sodium citrate	00 ppm	0,1 ppm	0,01 ppm	5x10 <sup>-3</sup> ppm	10 ppm	20 ppm
<b>C<sub>HF</sub> (µF)</b>	1,3x 10 <sup>-3</sup>	3,93	5,92	35,64	1,14x10 <sup>-3</sup>	2,12x10 <sup>-4</sup>
<b>R<sub>HF</sub> (Kohm)</b>	50,2	25,10	9,49	8,46	56,44	70,70

**Table3:** Characteristic parameters obtained from the impedance diagrams for calcareous deposits formed after 120 minutes.

### Discussion:

The forced precipitation of calcium carbonate may be caused by the accelerated scaling method, based on reducing the O<sub>2</sub> dissolved in water by analyzing polarization of a metal electrode potential sufficiently negative.

Use of sodium citrate retarded germination and the formation of crystals of CaCO<sub>3</sub> for concentrations (0.1, 0.01, 0.005 ppm) but 10 and 20 ppm accelerated the germination process.

The impedance has allowed to determine the high frequency resistance and high frequency capacity which informed us on the compactness of the deposits formed and that its ability to confirm the results obtained by chronoamperometry.

### Bibliography:

- [1] A.C. Todd and M.D. Yuan, Barium and Strontium Sulfate Solid Solution Formation in Relation to North Sea Scaling Problems, SPE Product Eng. 5 (1990) 279-285.
- [2] O.J. Vetter, Oil field Scale—Can We Handle It, J. Petroleum Tech. 28 (1988) 1402-1408.
- [3] A.B. Merdzhz and A.M. Yassin Abu, Study of Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection-A Review, Marine Sci. & Tech Seminar 2007.
- [4] Y. Takita, M. Eto, H. Sugihara and K. Nagaoka, Promotion Mechanism of Co- Existing NaCl in the Synthesis of CaCO<sub>3</sub>, Materials Letters. 61(2007) 3083-3085.
- [5] A.P. Morizot, A. Neville and T. Hodgkiess, Studies of the Deposition of CaCO<sub>3</sub> on a Stainless Steel Surface by a Novel Electrochemical Technique, J. Crystal Growth. 198/199 (1999) 738-743.
- [6] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, Calcium Carbonate Scale Formation-Assessing the Initial Stages of Precipitation and Deposition, J. Petroleum Sci. & Eng. 46 (2005)185-194.

- [7] F.Hui, J.Lédion, Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau, Jour Euro d'hydrologie T.33,Fasc,1.2002,P1-27.
- [8] Gabrielli C, Keddou M , , Maurin G, Perrot H -Rosset R, Zidoune M. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par impédancemétrie, chrono électrométrie et microscopie électronique à balayage, 8<sup>ème</sup> forum d'impédance Paris, Nov.1994, p333-242.
- [9] Rosset R, Mercier D, Douville S. La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés antitartre. Ann, Fais, Exp, Chim, Janvier-Février – Mars 1997, 90 N° 938, p. 41-65.
- [10] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879
- [11] C.Gabrielli, M.Keddou, G.Maurin, H.Perrot, M.Zidoune, Etude par impédancemétrie des dépôts de carbonate de calcium obtenus par entartrage thermique accéléré, Congrès, Paris 1996.p 313-323.
- [12] R.Rosset, P.Sok, G.Poindessous, M.Ben Amor, K.Welha, Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales de sud Tunisien par impédancemétrie, C.R.acadSci, T1, Série II, Paris, 1998, p.751-759.
- [13] C.Gabrielli, M.Keddou, G.Maurin, H.Perrot, R.Rosset, G.Poindessous, Mise en évidence de l'influence de la concentration en oxygène dissous sur l'entartrage d'une eau par chronoélectrogravimétrie et impédancemétrie, Congre, Paris,1996.p 237-248.

## L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE TARTRATE DOUBLE DE SODIUM ET POTASSIUM COMME INHIBITEUR DES DEPOTS DE CALCAIRE DANS LES CONDUITES D'EAU POTABLE.

HENNI Abdallah<sup>a\*</sup>, KARAR Amina<sup>b</sup>, MERROUCHE Abdallah<sup>a</sup>, TELLI Laid<sup>a</sup>

a) *Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Département de Chimie - Faculté des Sciences. Université de M'sila, 28000 M'sila - Algérie.*

b) *Laboratoire des Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie des solides-Faculté de technologie. Université Ferhat Abbas Sétif 19000 Algérie.*

E-mail adresse: [henni.abdallah@gmail.com](mailto:henni.abdallah@gmail.com), Tél: 213 (0) 661 405 407

---

### Abstract:

Various electrochemical techniques such as chronoamperometry, the electrochemical impedance was used for study of precipitation of calcium carbonate, the addition of various concentrations of tartrate (TD) (50, 70, 80, 100mg/L) provides satisfactory results for the inhibition of scale formation by preventing deposit formation  $\text{CaCO}_3$  in the electrode surface. This resulted in the significant increase in the scaling time and residual current. Such a result is confirmed by impedance which revealed that the higher the concentration of the inhibitor is more important deposit in thin and fragile. Instantaneous nucleation mechanism is found for  $\text{CaCO}_3$  deposition according to Scharifker-Hills model with three-dimensional growth of the hemispherical nuclei.

**Keywords:** Electrochemistry; Nucleation; Resistance; Capacitance; Inhibition.

### 1. Introduction

Étant chargé de sels, de gaz et de particules solides en suspension, l'utilisation de l'eau de forage, entraîne de sérieux problèmes techniques et économiques liés à l'entartrage des installations tels que l'obstruction des canalisations, la diminution des échanges thermiques, le colmatage des filtres [1], etc. Afin de lutter contre ce phénomène, beaucoup d'efforts ont été déployés pour trouver de nouvelles méthodes et de nouveaux procédés physiques ou chimiques comme (GABRIELLI et al. (1996) [2], VASINA et GUSEVA (1999) [3], LEDION et al. (2002) [4], PIN LIN et SINGER (2006) [5]), et des techniques électrochimique: chronoampérométrie[6-7], impédancemétrie[8,9] and électrogravimétrie[10]. Comme (KHALIL et al. (1992) [11], GHIZELLAOUI et al. (2012) [12]. Les procédés chimiques sont fondés sur l'utilisation de molécules diverses appelées communément inhibiteurs de l'incrustation du tartre ou tartrifuges

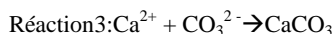
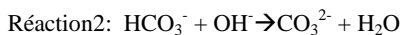
[13-14]. Ces dernières agissent à des faibles concentrations en s'adsorbant sur la surface métallique ou sur les germes de carbonate de calcium dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques.

Dans ce travail, nous avons suivi par chronoampérométrie, l'évolution du recouvrement d'une électrode en inox, en absence et en présence d'inhibiteur d'entartrage qui est le tartrate double, Les dépôts formés sont caractérisés par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

## 2. Partie expérimentale

La chronoampérométrie est une technique largement utilisée dans les études du phénomène d'entartrage. Elle consiste à suivre l'évolution du courant qui passe à travers une électrode en fonction du temps. Le potentiel de polarisation de l'électrode correspond au palier de courant limite de diffusion de l'oxygène soit -1 V/ECS dans notre cas. La déposition de tartre sur la surface de l'électrode s'effectue jusqu'au blocage de l'électrode et le courant enregistré diminue au fur et à mesure que l'électrode se recouvre. En effet, le dépôt de tartre empêche l'O<sub>2</sub> de diffuser.

On constate que le courant diminue rapidement suite à la formation d'ions OH<sup>-</sup> par réduction d'O<sub>2</sub> selon la réaction 1, ce qui rend l'interface électrode/solution basique. Ce qui conduit à la formation d'un dépôt de carbonate de calcium selon les réactions 2 et 3. Le courant continue à diminuer jusqu'à une valeur résiduelle de courant. Ainsi, la diffusion de l'O<sub>2</sub> est bloquée par le dépôt formé sur la surface de l'électrode.



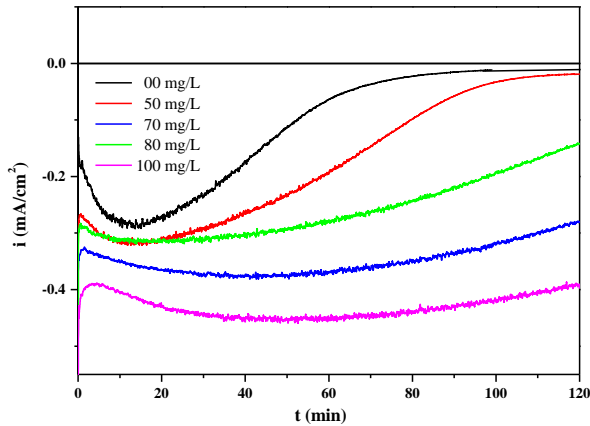
La caractérisation par spectroscopie impédance électrochimique (SIE) est conduite dans les conditions suivantes: Le potentiel d'abondant, une température de 30°C, sans agitation, un balayage de fréquence de 100 kHz à 50 mHz et une amplitude de perturbation de 10 mV.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. L'étude par chronoampérométrie

La nature et la composition des inhibiteurs d'entartrages est primordial, ce qui nous a conduit à proposer dans ce travail les tartrates double ou sel de Rochelle, c'est le nom commun du tartrate double de sodium et de potassium. Celui-ci est un additif alimentaire E337 utilisé comme antioxydant et régulateur de pH.

La figure suivante représente les courbes chronoampérométriques pour différentes concentrations de TD:



**Fig. 1:** l'évaluation du courant en fonction du temps pour différentes concentrations de TD. On remarque que dès l'ajout de 50 mg/L le temps de germination est retardé de 24,76 minutes, les résultats des autres concentrations sont représentées dans le tableau ci dessous, on note que plus la concentration de TD augmente plus le temps de germination et le temps de formation augmente pour (50, 70, 80mg/L) et on constate une inhibition totale pour 100 mg/L.

**Tableau 1 :** Effet de la concentration de l'inhibiteur sur le temps de formation et de germination de  $\text{CaCO}_3$

Concentration of tartrate	00 mg/L	50 mg/L	70 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
<b>Temps de germination (min)</b>	7,97	24,76	52,08	59,71	74,98
<b>Temps de formation (min)</b>	70,03	101,87	160,86	-	-
<b>Courant résiduel (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	6,13	19,82	140,47	280,47	394,92

### 3.2. L'étude par impédancemétrie

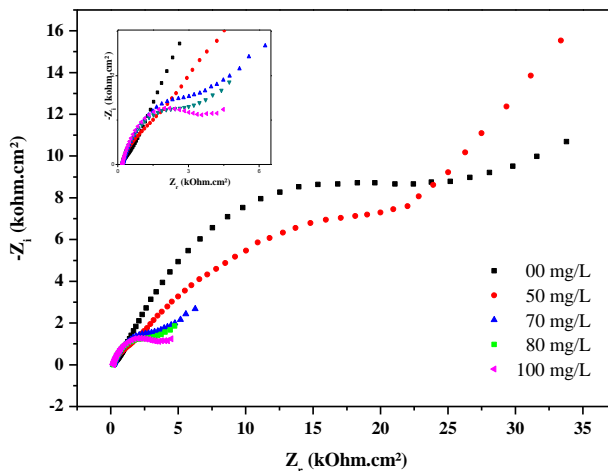
Nous avons également suivi par impédancemétrie l'évolution des dépôts générés sur l'électrode de travail après 120 minutes d'électrodéposition dans les solutions contenant différentes concentrations de TD.

La figure 3 montre les diagrammes de l'électrodéposition après 2 heures de polarisation en absence et en présence de TD. On remarque que le diamètre de la boucle capacitive est de plus en plus faible par rapport à une électrode en absence d'inhibiteur. En effet, cette diminution est causée par l'inhibition de l'électrodéposition. L'inhibiteur s'adsorbe sur les germes de cristaux,



soit en solution ou adsorbés sur la surface de l'électrode, provoquant des modifications morphologiques de manière que le dépôt devienne fragile et friable.

Dès que l'on augmente la quantité de TD (100mg/L), on ne voit apparaître une seule boucle capacitive. Ce comportement correspondant à la réaction de réduction de l'eau, qui reflète un faible recouvrement de la surface.



**Fig. 2:** Diagrammes d'impédances sur une électrode d'inox recouverte d'un dépôt calcaire formé après 120 min en absence et en présence de différentes concentrations de TD.

La résistance haute fréquence ( $R_{HF}$ ) permet d'apprécier globalement, l'adhérence et la compacité du dépôt de  $CaCO_3$ , laquelle est en principe d'autant plus grande que le dépôt est plus compact.

D'après le tableau, la capacité des dépôts augmente dans l'ordre:

Dépôt à 100 mg/L < dépôt 80mg/L < dépôt 70mg/L < dépôt 50mg/L < dépôt 00mg/L.

**Tableau 2 :** La résistance et la capacité des couches de  $CaCO_3$  former à différentes concentrations de TD

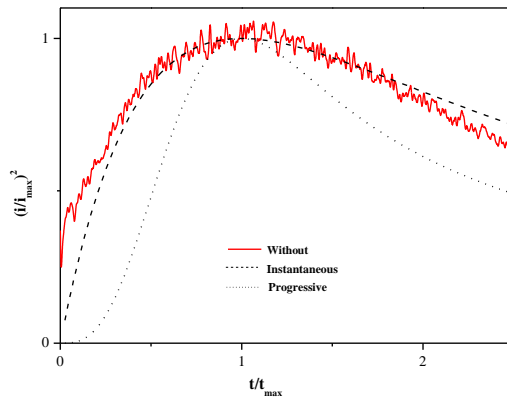
Concentration	00 mg/L	50 mg/L	70 mg/L	80 mg/L	100 mg/L
$C_{HF}$ ( $\mu F$ )	$1,3x 10^{-3}$	$2,04x 10^{-3}$	$7,45x 10^{-3}$	$7,54x 10^{-3}$	$1,6x 10^{-2}$
$R_{HF}$ (kohm)	50,2	44,64	6,11	4,73	4,73

En mesurant la capacité haute fréquence ( $C_{HF}$ ), il nous est possible d'accéder à la surface électroactive de l'électrode. Le taux de recouvrement de la surface par le tartre peut être estimé par la valeur  $I_r$ . Ainsi plus cette valeur est élevée, plus le taux de blocage est faible et par conséquent, plus  $C_{HF}$  sera important, on peut classer les dépôts formés comme ceci:

Dépôt à 00mg/L < dépôt 50mg/L < dépôt 70mg/L < dépôt 80mg/L < dépôt 100mg/L.

### 3.3. L'analyse cinétique des dépôts formés

Afin de déterminer le type de nucléation des premiers germes de  $\text{CaCO}_3$ , il est nécessaire de mettre les transitoires  $i(t)$  sous forme tridimensionnelle (Scharifker et Hills), par la suite la courbe chronoampérométrique obtenue avec l'eau sans et avec l'inhibiteur sera comparée aux courbes théoriques de la nucléation tridimensionnelle 3D comme le montre la figure qui suit :



**Fig. 3 :** Transitoires du courant normalisés  $(i/i_{\max})^2$  en fonction de  $t/t_{\max}$  lors de l'électrodéposition de tartre sans inhibiteur.

D'après Scharifker et Hills pour chaque mode de nucléation, deux types peuvent être distingués:

*Nucléation instantanée* : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$

*Nucléation progressive* : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.3367 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$

La figure 3 montre le transitoire normalisée de la courbe expérimentale lors de l'électrodéposition du  $\text{CaCO}_3$  sur un substrat en inox. On remarque que les transitoire sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

### 4. Conclusion

Une étude systématique sur l'inhibition de la formation de tartre par la méthode d'électroréduction est présentée. L'utilisation de tartrate double de potassium et sodium comme

inhibiteur a retardé la germination et la formation des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  jusqu'à l'inhibition totale avec 100mg/L.

La compacité des dépôts formés a pu être étudié grâce à l'impédancemétrie ce qui a confirmé les résultats obtenus avec la chronoampérométrie.

## Références

- [1] KotbiaLabiouda, Samira Ghizellaoui, Contribution to the Inhibitors Methods Study of the Scaling: Chemical, Electrochemical Processes in the Presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Energy Procedia 18 (2012) 1541 – 1556.
- [2]- Gabrielli C, Keddou M, Perrot H, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water PART I, chemical processes. Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996), p. 1125-1132.
- [3]- Vasina LG, Guseva OV .Suppression of scale formation by using antiscaling compounds. Thermal Engineering Vol 46, N° 7, 1999, P. 564-567.
- [4]- Ledion J, Braham C, Hui F. Antiscaling properties of copper. Journal of Water Supply. Research and Technology AQUA 2002, p. 389-398.
- [5]- Pin lin YI, Singer PC. Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: speciation and thermodynamic considerations. Geochimica Acta, Vol 70, Issue 10, May 2006, p. 2530-2539
- [6]- Ledion J, Leroy P, Labbe J.P. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. TSM l'eau, juillet - août 1985, pp 323-328..
- [7]- Lin W, Colin C, Rosset R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage. TSM l'eau 85, N0 12, 1990, pp 613-620.
- [8]- Gabrielli C, Keddou M, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochim. Acta, 1997,42(8), 1207-1218.
- [9]- Khalil A, Colin C, Gabrielli C, Keddou M, Rosset R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. C.R.Acad.Sci . Paris, 316, série II, 1993, p 19-24.
- [10]- Khalil A, Sasiat P, Colin C, Megnen C, Garnier C, Gabrielli C, Keddou M, Rosset R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz, C. R. Acad. Sci. Paris, 1992, 314(II), 145-149.

- [11]- RayaneMenzri, Samira Ghizellaoui Chronoamperometry Study Of The Inhibition Of Groundwater Scaling Deposits In Fourchi, journal Energy Procedia 18 (2012)1523-1532, page1523.
- [12] Westin, K.J., Rasmuson, A.C., Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid., Journal of Colloid and Interface Science: 2005, 282, 370-379.
- [13] Lin, Y.-P., Singer, P.C., Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: speciation and thermodynamic considérations., Geochimica et Cosmochimica Acta: 2006, 70, 2530-2539
- [14] C. Delouis, D. Festy, O. Gil, V Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedancetechniques: 2-deposit of  $Mg(OH)_2$  without  $CaCO_3$ ., Electrochim. Acta, 2000, **45**, 1837-1845

## ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE INITIAL STAGES OF Bi ELECTRODEPOSITED ON Cu SUBSTRATE

S.Boudinar\*, N.Benbrahim, A.Chenna, B.Benfedda, A. Kadri

*Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), Université Mouloud MAMMARI de  
Tizi-Ouzou, BP 17, RP Tizi-Ouzou 15000, Algeria*

[boudinarphy@yahoo.fr](mailto:boudinarphy@yahoo.fr)

### Abstract

The electrochemical nucleation and growth of Bi on polycrystalline Cu substrate from nitrate baths were studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The Scharifker and Hills model was used to analyse the current transients. The experimental curves were in a good agreement with the progressive model followed by 3D diffusion-limited growth. The SEM observations of the deposit confirm the progressive character of the nucleation.

The electrochemical parameters, such as the nucleation rate ( $AN_{\infty}$ ) and the diffusion coefficient (D) for  $Bi^{3+}$  ions are also calculated. X-ray diffraction (XRD) shows a rhombohedral structure of bismuth with a preferred orientation along the (012) direction.

**Keywords:** Bi; nucleation; Chronoamperometry; SEM.

### 1. Introduction

Electrochemical way is very attractive method due to its easy application and low cost in comparison with other deposition techniques. The electrodeposition of bismuth and its alloys onto different substrates plays an important role in many modern technologies; thermoelectric devices [1,2], optical and electronic properties [3] in addition of the semiconductor aspect of the bismuth oxides [4,5]. Generally these properties depend of the material microstructure which is related directly to the early stage of deposition (nucleation and growth) under some experimental conditions.

In this context, the electrochemical and growth Bi film on various substrates and experimental conditions has been studied. A 3D progressive nucleation mode and growth mechanism was established in nitrate baths, for the electrocrystallization of Bi on glassy carbon electrode [6]. In other study of nucleation Bi films on FTO-coated conducting glass substrates it was found that the nucleation mechanism depends on the applied potential. In fact, at lower applied deposition

potentials the nucleation mechanism takes place via a three-dimensional mechanism of progressive nucleation and higher applied deposition potentials, Bi nucleation takes place via a three-dimensional mechanism of instantaneous nucleation mode [7]. The analysis of current-time transients of bismuth electrodeposition on gold electrode shows that the nucleation mechanism on Au substrate to be instantaneous [8].

This paper presents the study of Bismuth nucleation mechanisms from nitrate solutions on copper electrode which combines the electrochemical methods of cyclic voltammetry and chronoamperometry with scanning electron microscopy.

## 2. Experimental

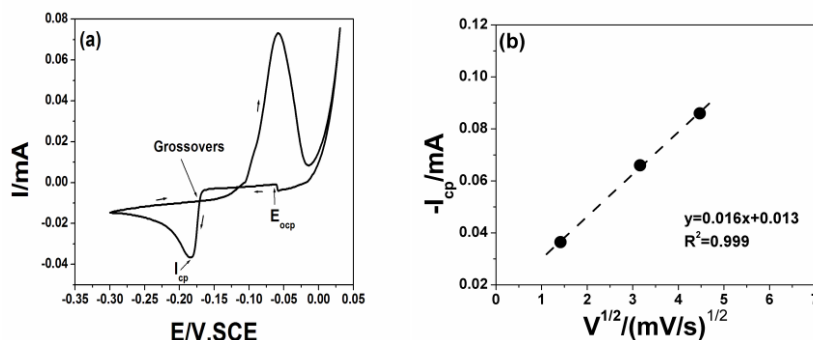
All electrochemical experiments were realized at room temperature in a three electrode glass cell with a platinum wire as a counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) used as a reference electrode. A polycrystalline copper (99.9%) substrate with an exposed area of  $0.28 \text{ cm}^2$  was used as the working electrode. Before the electrodeposition, the Cu substrate was polished mechanically with emery papers and was polished to a mirror finishing with  $1 \mu\text{m}$  alumina powder. Prior to test the substrate was degreased in acetone and ethanol by ultrasonication and lastly cleaned with distilled water.

The electrochemical depositions were performed using an Autolab PGSTAT-30 potentiostat/galvanostat controlled by GPES 4.9 Software from a plating solution containing  $10^{-3} \text{ M Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $2.5 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ , the pH is adjusted to 2.3.

## 3. Electrochemical study

### 3.1. Cyclic voltammetry study

Fig.1(a) shows the cyclic voltammetry obtained of Bi electrodeposition on Cu substrate at pH 2.3. The scanning rate was  $2 \text{ mV/s}$ .



**Fig 1. (a)** Cyclic voltammetry of Bi deposition on copper substrate in  $10^{-3}$  M  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 2.5M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . **(b).** Variation of the cathodic peak current ( $i_{cp}$ ) with the scan rate potential ( $v^{1/2}$ ).

Starting from the rest potential ( $E = -0.6\text{V/SCE}$ ) and sweeping towards the cathodic potential, a decrease of current is observed from  $-0.17\text{ V/SCE}$ , it is attributed to the discharge of the first germs of bismuth on copper substrate.

In the reverse scan a anodic peak is observed at  $0.\text{V/SCE}$  is attributed to the Bi dissolution.

The voltammogram shows a crossover between cathodic current branch, which is a characteristic of the nucleation process [9].

In order to characterize the mechanism of bismuth electrodeposition a series of cyclic voltammetry were realized at different scan rate. The dependence of the cathodic current peaks with the scan rate Fig 1(b) show that the electrodeposition processes proceed under mass transfer control.

### 3.2. Current maxima analysis

Electrochemical method is widely used to study the current transition, which were used by Scharifker and Hills [10] to derive the mathematical models to describe the nucleation process: instantaneous and progressive. This method is based on rendering the curves dimensionless by referencing the current density,  $i$ , to the maximum current density  $i_{max}$ , and the time,  $t$ , to the time corresponding to the maximum current density,  $t_m$ . This model suggests that the instantaneous nucleation corresponds to slow growth of nuclei on a less number of active sites, all activated simultaneously. Progressive nucleation corresponds to growth of nuclei on many active sites, all activated during the course of electrodeposition. Hence, the size distribution for instantaneous nucleation is expected to be much narrower than for progressive nucleation.

In order to determine the type of nucleation process is instantaneous or progressive, the current transients was analyzed in reduced form in terms of the maximum current  $i_{max}$  and the time at which the maximum current is observed,  $t_{max}$  [10].

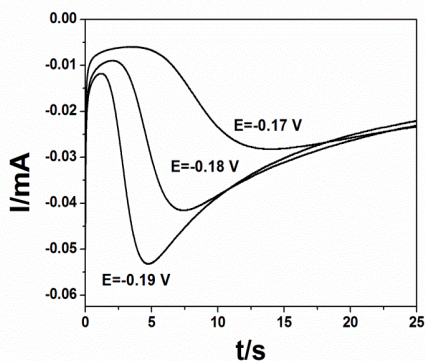
For instantaneous nucleation

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \quad \text{Eq(1)}$$

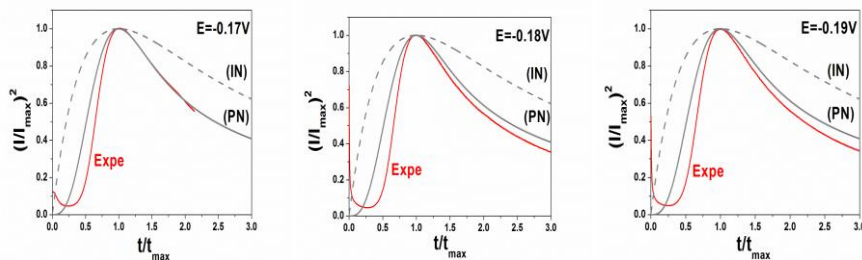
and for progressive nucleation

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad \text{Eq(2)}$$

Where  $i_{max}$  and  $t_{max}$  are the current maximum and time corresponding of the chronoamperometric.



**Fig 3.** Current-time transients for Bi deposition on Cu substrate at different applied potentials.



**Fig 4.** Non dimensional plots  $(I/I_{max})^2$ .vs.  $(t/t_{max})$  of the chronoamperometric curves for Bi electrodeposition on Cu substrate.

Fig. 3 shows a set of potentiostatic current transients obtained during the electrochemical deposition of bismuth onto Cu substrate at different applied potentials. All curves in Figure 3 present an increasing of the current at a maximum value followed by a decaying portion, converging to the limiting current corresponding to linear diffusion of the electroactive ion to a planar electrode, which is the characteristic feature of a nucleation process with three-dimensional growth of nuclei.

According to the chronoamperometric experiments data and the mechanism of nucleation, the characteristic parameter such as rate nucleation ( $A.N_n$ ) is determined by Eq.(4). The diffusion coefficients ( $D$ ) was also calculated by means value of the product  $i_{max}^2.t_{max}$  Eq.(3) [10] which is  $0.90.10^{-4} \text{ cm}^2.s^{-1}$ .

For progressive nucleation:

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598 (zFc)^2} \quad \text{Eq(3)}$$



In this model, the nucleation rate ( $AN_{\infty}$ ) is determined directly from the current transients using the following equations:

transients using the following equations:

$$AN_{\infty} = 0.2898 \left( \frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{zFc}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \right)^2 \quad \text{Eq(4)}$$

Where  $c$  is the concentration of metal ions in the bulk solution,  $M$  the molar weight of the deposit,  $z$  the valence of the metal ion,  $F$  the Faraday's constant and  $\rho$  is the metal density.

Another diagnostic on the nucleation mode at the early stages of deposition is based on the rising portion of the current-time transient by representing  $i$  vs.  $t^{3/2}$  for the progressive nucleation using the following equation:

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_{\infty}kt^{3/2} \quad \text{Eq(5)}$$

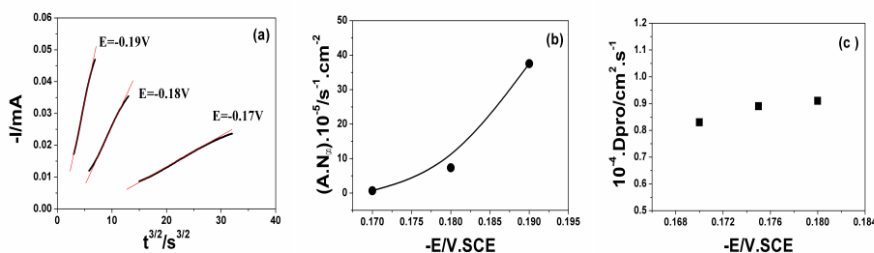
With

$$k = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{1/2}$$

Where  $zF$  is the molar charge transferred during electrodeposition,  $D$  is the diffusion coefficient,  $C$  is the concentration of the metal ions in the bulk solution,  $M$  the molar weight of the deposit and  $\rho$  is the metal density and ( $AN_{\infty}$ ) is the nucleation rate.

In this approach, as shown on Figure 4(a), a better degree of linearity is obtained for  $i$  vs.  $t^{3/2}$  plot suggesting again, under the experimental conditions analyzed here, a progressive Bi nucleation process at the initial stages of growth.

The calculated of the nucleation rate as a function of potential determined from  $i_{\max}$  and  $t_{\max}$  are plotted in Figure 4(b). It is found that ( $A.N_{\infty}$ ) increase with the applied potential is generally understood as the increased activation of more nucleation sites with higher overpotentials, which is consistent with classical nucleation models[10]. Generally, it has been noted for a variety of systems that both  $N_0$  and  $A$  are extremely sensitive to the applied potential, with increases in potential increasing the number of active sites and nucleation rate[11]



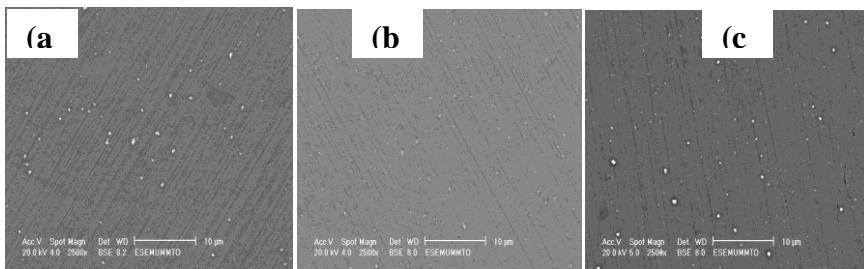
**Fig 5.** (a) Dependence of  $i$  vs.  $t^{3/2}$  plots for the initial transient portion from Fig.3 for Bi deposition on copper surface. (b) Variation of nucleation rate vs. potential. (c) Diffusion coefficient vs. potential.

#### 4. SEM analysis

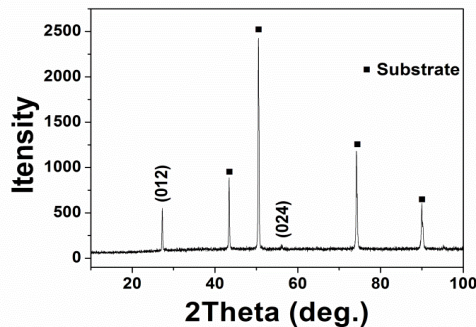
The SEM images of the deposit obtained at three different applied potentials are shown in Fig.6. The SEM images obtained at different potentials deposition Fig (6) showed a great variety of nuclear sizes, which confirms the progressive character of the nucleation process. We note also that the number of Bi nuclei formed on the surface does not cover the entire surface of the substrate.

In other hand, when the potential increased, the number density of nuclei increase (became dense).

These observations present a good agreement with the electrochemical result obtained from the experimental current transients study, in which the nucleation rate are linear growth and the number density of active sites are exponential growth with the increase of deposition potential.



**Fig 6.** SEM images of bismuth nucleielectrodeposition on copper surface at different deposition times.  $t=75s$ . (a)  $-0.17V/SCE$ , (b)  $-0.18V/SCE$ , (c)  $-0.19V/SCE$



**Fig 7.** XRD of bismuth electrodeposition on copper substrate for 1 hour at  $E=-0.17V/SCE$ .

the x ray diffraction spectrum corresponded of bismuth electrodeposited for one hour on Cu electrode is shown in Figure 7.

The XRD spectrum shows a high purity and good crystallinity of Bi films. This spectrum reveals characteristic peaks of Bi (012) and (024) in its rhombohedral structure with a preferred orientation along (012) plane to growth.

## 5. Conclusion

In this paper, the initial stages of the Bi electrodeposition process on Cu substrate from nitrate solution were studied by CV and CA.

The chronoamperometric study indicates that bismuth nucleation conforms to the tridimensional progressive nucleation mechanism with diffusion controlled according to the Scharifker and Hills model.

The SEM images analysis of the Bi electrodeposits at different deposition times showed that the number density of nuclei became denser with increasing the potential. The XRD analysis indicates a rhombohedral structure of bismuth.

## Reference

- [1] R. Mannam, M. Agarwal, A. Roy, V. Singh, K. Varahramyan, D. Davis, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (8) B871-B875 (2009).
- [2] M. Wu, H.P. Nguyen, R. J. M. Vullers, P.M. Vereecken, K. Binnemans, J. Fransaer, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (4) D196-D201 (2013).
- [3] B. Pejova, I. Grozdanov, *Thin Solid Films*, 408, 6-10 (2002).
- [4] M. G. Hale, R. Little, M. A. Salem, J.H. Hedley, B. R. Horrocks, L. Siller, *Thin Solid Films*, 520 7044-7048 (2012).
- [5] A. Helfen, S. Merkourakis, G. Wang, M.G. Walls, E. Roy, K. Yu-Zhang, Y. Leprince-Wang, *Solid State Ionics* 176, 629-633 (2005).
- [6] Grujicic, D.; Pesic, B. *Electrochim. Acta.* 47, (2002), 2901.
- [7] S.B. Sadale, P.S. Patil, *Solid State Ionics* 167, (2004), 273-283.
- [8] E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci, M.D. Vaudin, G.R. Stafford, *Electrochim. Acta* 52, (2007), 6221-6228.
- [9] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 47, (2002) 2901-2912.
- [10] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28, (1983) 879-889.
- [11] M.E. Hyde, R. G. Compton, *Journal of Electroanal Chem*, 549, (2003), 1-12.

## SYNTHESE, STRUCTURE, ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES DE NOUVEAU POLYAZOMETHINE

Khelifa Baghdouche Ammar,\* Mosbah Salima, Bencharif Leila

*Laboratoire de Chimie des Matériaux, Equipe d'électrochimie, Département de Chimie, Faculté  
des Sciences Exactes, Université Constantine1, Algérie.*

Correspondence email: [ammarkhelifabaghdouche@yahoo.fr](mailto:ammarkhelifabaghdouche@yahoo.fr)

Tel: 05-54-01-39-09

### **Abstract:**

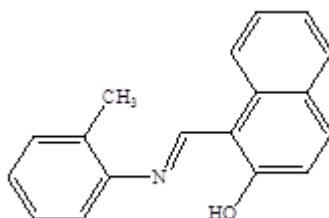
The electrochemical polymerization of 1-((o-tolylimino)methyl)-naphthalen-2-ol (OTN) was performed by cycle potentialsweeping in the potential range between -0.3 and 1V, versus Ag/Ag<sup>+</sup> 0.1M/CH<sub>3</sub>CN, at a scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup> in organic solution containing LiClO<sub>4</sub> (0.1 M) in acetonitrile as supporting electrolyte. This polymer was characterized by cycling voltammetry, UV-visible and FT-IR spectroscopy.

**Keywords:** Electrochemical polymerization; 1-((o-tolylimino)methyl)-naphthalen-2-ol; cycling voltammetry.

### **Introduction:**

Les azométhines, appelés également imines ou bases de Schiff, suscitent un grand intérêt dans leur polymérisation depuis quelques décennies. Préparés pour la première fois en 1923 par Adams et coll. [1] par condensation du 1,4-di-benzaldéhyde avec la benzidine ou la di-anisidine, contenant les liaisons – HC = N – dans leur structure, ces composés possèdent des propriétés physiques attractives pour la science des matériaux comme les propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optique non linéaire, une grande stabilité thermique ou comme chélatants avec les métaux [2-6]. W. G. Skene et coll. [7,8] ont beaucoup travaillé sur les azométhines et leurs polymères synthétisés par condensation entre aldéhydes ou dialdéhydes et amines ou diamines, en présence d'un catalyseur. Les polyazométhines préparés chimiquement ont servi à la détermination de leurs propriétés physiques comme la solubilité dans divers solvants organiques, la fluorescence, la caractérisation spectroscopique IR et UV-Vis, les mesures par ATD, les mesures de conductivité. L'étude électrochimique des polymères à base de molécules de thiophène ou de fluorène est réalisée en milieu Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/ACN sur électrode de platine et a permis de calculer le gap entre la HOMO et la LUMO du matériau. Dans cet article, nous

rapporçons l'oxydation électrochimique dumonomère (OTN)qui est préparé par condensation de l'o-toluidine sur le 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde. Le polymère est formé sur une électrode de Pt, soit par voltammétrie cyclique, soit par méthode potentiostatique et est caractérisé par les méthodes spectroscopiques IR et UV.L'enregistrement des spectres UV-visibles nous a permis de calculer le gap optique de l'OTN ainsi que de son polymère. Ce gap passe de 2.57 eV dans le monomère à 1.68 eV dans le polymère.



**Schéma 1:**Structure du monomère : le1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol (OTN)

## **MATERIEL ET METHODES**

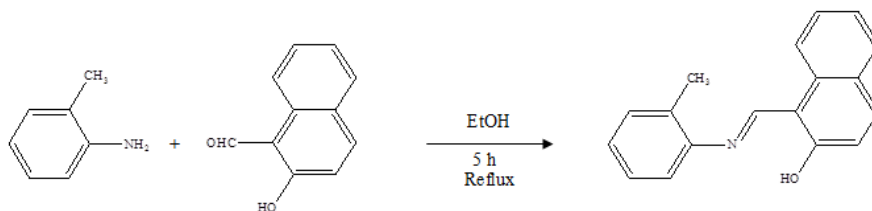
**Mesures électrochimiques:**Les mesures électrochimiques sont effectuées sous atmosphère inerte d'azote, avec donccomme électrolyte support, du perchlorate de lithium et comme solvants, l'acétonitrile. Afin de diminuer au maximum la présence de traces d'eau, de l'oxyde d'aluminium traité est ajoutée à la solution.Le montage électrochimique utilisé est à trois électrodes ;L'électrode de travail est constituée d'un petit disque de platine et l'électrode auxiliaire ou contre-électrode est constituée d'un fil de platine placé dansune allonge terminé par un fritté et remplie d'une solution de  $\text{LiClO}_4$  0.1M /  $\text{CH}_3\text{CN}$ .L'électrode de référence est un fil d'argent placé dans une allonge double dont la partiesupérieure en contact avec le fil d'argent contient une solution de  $\text{AgNO}_3$  0.1M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et lapartie inférieure, une solution du  $\text{LiClO}_4$  0.1M /  $\text{CH}_3\text{CN}$ .La cellule de mesure pour les études voltampérométriquesest une cellule de petite capacité conçue pour être étanche etcomportant cinq orifices dont deux servent à l'entrée et à la sortie du gaz de désaération ; eneffet, lors des mesures voltamétriques, un système adéquat permet soit de faire barboter le gaz dans la solution soit de le garder en surface de la solution. Les trois autres ouvertures servent à la mise en place destrois électrodes. Elle est reliée à un potentiostat/ galvanostat VoltaLab PGZ 301 assisté par un ordinateur.

**Mesures spectroscopiques:**Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil « FTIR-8201PC SHIMADZU » à partir d'une pastille de KBr (0,5-1mg d'échantillon et 100mg de KBr). Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau « Helios  $\alpha$ - Unicam Spectronic »relié à un micro-ordinateur version vision 32 qui donne directement les densités optiques (DO).Le domaine du spectre

ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

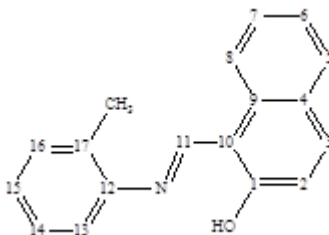
**Synthèse du monomère:**Dans un ballon 100 ml équipé d'un réfrigérant ascendant, on place 3 mmol de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et 3 mmol de l'O-toluidine, 8 ml d'éthanol pur et de quelques grains de pierre ponce. On porte le mélange au reflux pendant 5h, puis on le refroidit jusqu'à 5 °C et on le laisse toute la nuit au réfrigérateur. Le mélange est filtré, lavé, séché et recristallisé dans l'acétonitrile.

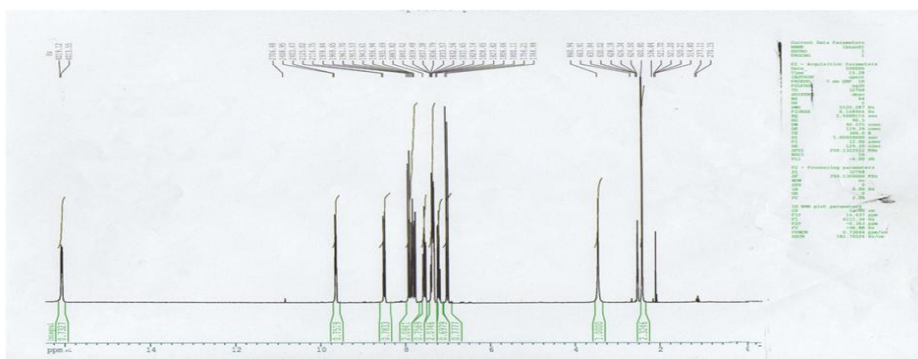
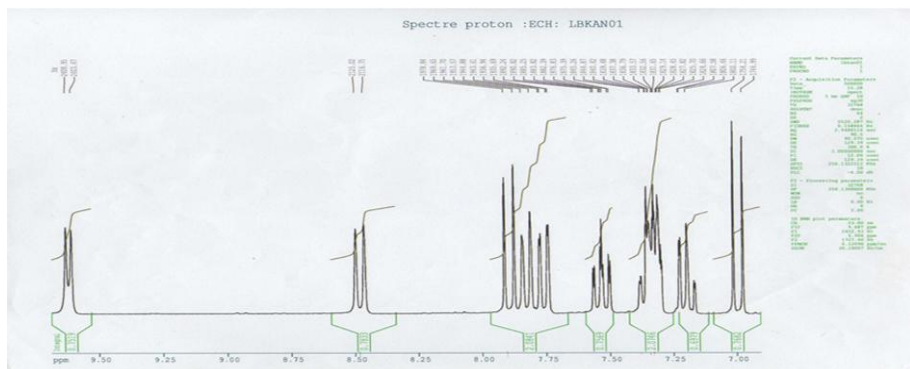


**Schéma 2:**Schéma réactionnel de la synthèse de l'OTN

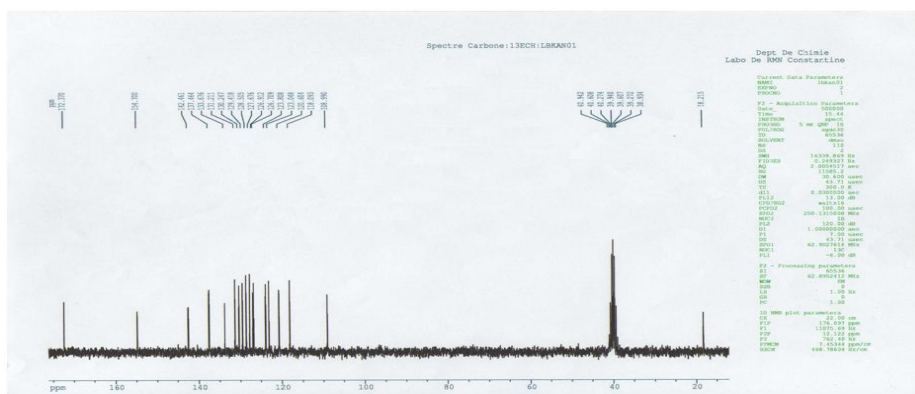
RMN <sup>1</sup>H (ppm, DMSO) : 2,72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7 (d, 1H, H<sub>16</sub>, <sup>3</sup>J= 9,2 Hz); 7,2 (td, 1H, H<sub>14</sub>, <sup>3</sup>J= 6,91 Hz, <sup>4</sup>J= 1,12 Hz); 7,33 (ddd, 1H, H<sub>13</sub>, <sup>3</sup>J = 8,10 Hz, <sup>4</sup>J= 2,95 Hz, <sup>5</sup>J= 0,86 Hz); 7,34 (t,1H, H<sub>15</sub>,J = 0,96 Hz); 7,38 (dd, 1H, H<sub>2</sub>,<sup>3</sup>J= 5,11 Hz, <sup>3</sup>J = 0,66 Hz); 7,53 (td, 1H, H<sub>6</sub>,<sup>3</sup>J = 8,42 Hz, <sup>4</sup>J = 1,43 Hz).7,75 (dd, 1H, H<sub>7</sub>,<sup>3</sup>J = 7,93 Hz, <sup>4</sup>J = 1,26 Hz); 7,83 (d, 1H, H<sub>8</sub>,<sup>3</sup>J = 8,13 Hz); 7,9 (d, 1H, H<sub>5</sub>,<sup>3</sup>J = 9,19 Hz);8,48 (d, 1H, H<sub>3</sub>,<sup>3</sup>J = 8,27 Hz); 9,63 (d, 1H, H<sub>11</sub>,<sup>3</sup>J = 5,48 Hz); 16,07 (d, 1H, -OH,<sup>3</sup>J = 5,57 Hz).RMN <sup>13</sup>C (ppm, DMSO) : 172,37(C<sub>11</sub>); 154,70 (C<sub>12</sub>); 142,46 (C<sub>1</sub>); 137,46 (C<sub>9</sub>); 133,68 (C<sub>3</sub>); 131,21 (C<sub>17</sub>);130,25(C<sub>16</sub>);129,42(C<sub>4</sub>);128,50(C<sub>5</sub>);127,68(C<sub>15</sub>);126,91(C<sub>14</sub>);126,71 (C<sub>7</sub>);123,81(C<sub>8</sub>);123,05(C<sub>6</sub>);120,60(C<sub>13</sub>); 118,09 (C<sub>2</sub>); 108,99 (C<sub>10</sub>); 18,21 (CH<sub>3</sub>).

IR (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>OH</sub>3456; ν<sub>CH<sub>3</sub></sub>2858;ν<sub>C=N</sub>1624; ν<sub>C=C</sub>1539; δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>1488;δ<sub>OH</sub>1338;ν<sub>C-N</sub>1157.Pf= 95°C.





(a)



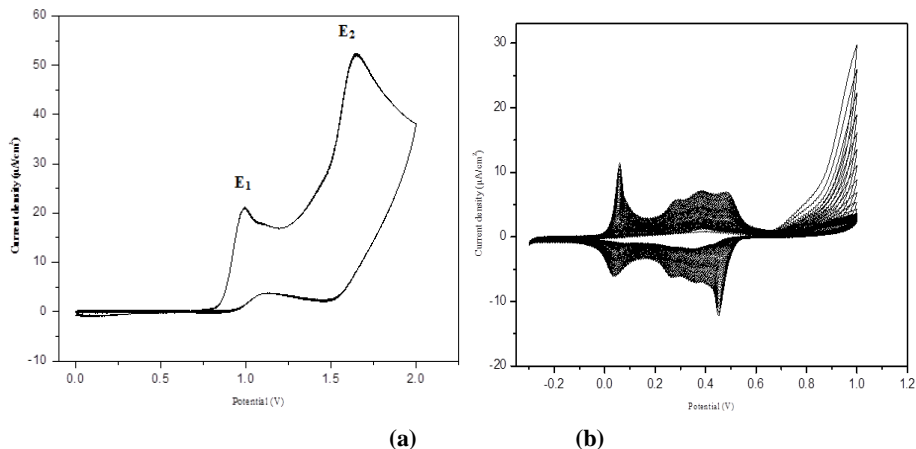
(b)

Fig. A. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (a), RMN  $^{13}\text{C}$  (b)

**Electropolymérisation du monomère:** La figure 1-a représente les voltammogrammes enregistrés avec de l'OTN  $10^{-2}$  M entre deux bornes de potentiel différentes. En balayant entre 0 et 2V, on enregistre deux pics d'oxydation non-réversibles,  $E_1$  et  $E_2$ , avec des valeurs respectives de 0,99 et 1,65 V. Cependant, en faisant varier le potentiel seulement entre 0 et 1V, une nouvelle vague de

réduction apparaît dès le balayage retour du premier cycle. Nous verrons que cette nouvelle vague est liée à la réponse du polymère formé à la surface de l'électrode.

Électrodéposition est effectuée en solution  $\text{LiClO}_4$  (0.1M)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  par balayages successifs à 50 mV/s, entre -0.3 et 1 V par rapport à l'électrode de référence Ag/0.1M  $\text{AgNO}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , avec une concentration en monomère de  $10^{-2}$  M. Levoltammogramme obtenu dans ces conditions est représenté dans la figure 1-b.



**Fig. 1.** Voltammogrammes d'oxydation du 1-(o-tolylimino-méthyle)-naphthalèn-2-ol  $10^{-2}$  M dans  $\text{LiClO}_4$  0.1M/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; anode de Pt; 100mV/s.

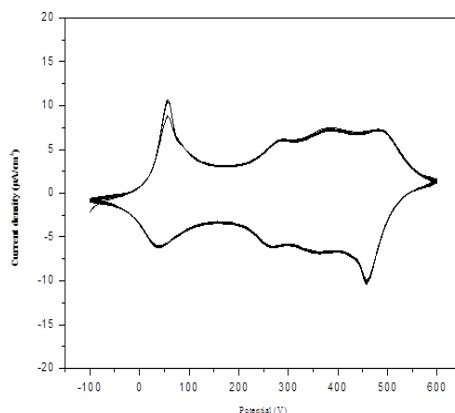
(a) Balayage entre -0,3V et 1V; 1 Cycle.

(b) Balayage entre -0,3V et 1V; 50 Cycles.

Dès le second balayage, une vague d'oxydation apparaît à un potentiel moins anodique qu' $E_1$  et forme avec la vague précédente de réduction, un nouveau système réversible lié à la réponse du polymère formé sur la surface de l'électrode. L'intensité du pic et par conséquent l'épaisseur du dépôt croissent avec le nombre de cycles de balayage effectués. En même temps, au cours de ces balayages, on remarque que la surface de l'électrode se colore en vert attestant du dépôt.

**Caractérisation électrochimique du POTN:** Après plusieurs balayages récurrents, l'électrode de platine, recouverte d'une couche de polymère, est retirée de la cellule de travail et l'ensemble électrode- polymère est rincé avec de l'acétonitrile. L'étude du dépôt est alors réalisée dans une nouvelle cellule qui ne contient que le milieu électrolytique, sans le monomère. La réponse polymérique à l'application d'une plage de potentiel comprise entre -0,1 et 0,6V est représentée dans le voltammogramme de **la Figure. 2.**

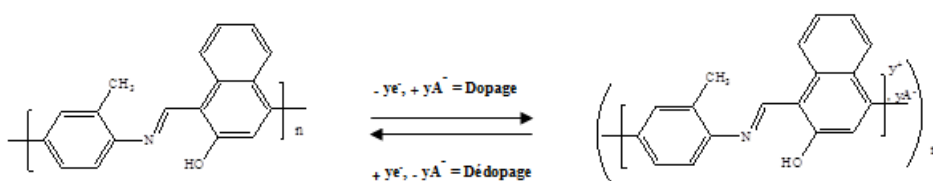




**Fig. 2.** Etude anodique du polymère déposé sur Pt dans  $\text{LiClO}_4 0.1\text{M}/\text{CH}_3\text{CN}$  (contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; anode de Pt;  $100\text{mV/s}$ .

Balayage entre  $-0,1\text{V}$  et  $0,6\text{V}$ ; 4 Cycles.

On constate sur cette figure que la matrice polymérique est électroactive ; en effet, on enregistre dans la nouvelle cellule, un couple redox  $I_{\text{an}}/I_{\text{cat}}$  correspondant au couple apparu lors des balayages multiples entre  $-0,3$  et  $1\text{V}$ . Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (neutre) représenté par la vague de réduction. En effet, par oxydation du polymère, des  $e^-$  sont arrachés de la matrice produisant des charges positives ; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions  $\text{ClO}_4^-$  de l'électrolyte-support qui vont venir maintenir l'électroneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre comme le montre le schéma ci-dessous :



Avec  $n$  = degré de polymérisation ;  $y$  = taux de dopage du polymère.

**Spectroscopie Infrarouge:** Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr mélangé au produit du POTN. L'ensemble des bandes obtenues pour le POTN et son monomère et de leurs attributions sont représentées dans le **tableau.1**.

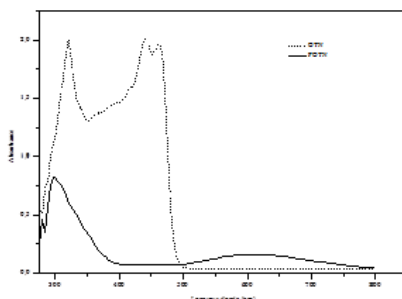
Les fréquences enregistrées dans le spectre IR du POTN, ne sont pas très différentes de celles enregistrées pour le monomère. Cependant, on note une amplification des signaux, ce qui est dû à

la répétition du motif monomérique. Le signal enregistré à  $1099\text{ cm}^{-1}$  révèle la présence des anions  $\text{ClO}_4^-$  puisque l'échantillon est dopé positivement.

**Tableau.1.** fréquences expérimentales infrarouge de l'OTN et du POTN.

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribution
OTN	POTN	
3456	3413	Elongation OH
2858	2858-2923	Elongation C-H, (méthyle).
1624	1608	Elongation C=N
1539	1554	Elongation C=C
1488	1508	Déformation C-H, (méthyle).
1157	1153	Elongation C-N
---	1099	Dopant $\text{ClO}_4^-$
744-829	790	Déformation hors du plan C-H

**Spectroscopie UV-visible:** Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO en concentration  $10^{-4}\text{M}$  à température ambiante. Dans le spectre d'absorption (**Fig. 3**; OTN), le monomère présente deux bandes d'absorption principales que l'on a attribué aux transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  de système aromatique ( $\lambda_{\text{max}} = 320\text{ nm}$ ) et la transition  $n \longrightarrow \pi^*$  de groupe azométhine (C=N) à  $\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$ . Le spectre du polymère est enregistré à partir d'un film fin déposé sur l'électrode constituée d'une plaque de platine. Il présente deux bandes, la première à  $300\text{ nm}$  correspondant à la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  de système aromatique et la deuxième à  $604\text{ nm}$  de groupe azométhine, comme le montre la **Figure. 3**; POTN.



**Fig. 3.** Spectres UV-visible enregistrés de : (...) monomère et (—) polymère.

La comparaison entre le monomère et son polymère nous permet de déduire un déplacement remarquable des bandes d'absorption respectivement  $440\text{ nm}$  et  $604\text{ nm}$  de la transition  $n$

→  $\pi^*$  en UV-visible (effet bathochrome) dû à l'augmentation de la conjugaison dans le polymère par rapport au monomère.

Les caractéristiques d'absorption sont données dans le tableau suivant :

	Absorbance	$\epsilon_{\max}$ ( $10^3 \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$m_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{seuil}}$ (nm)	$E_{g-op}$ (eV)
OTN	1.954	19.54	460	482	2.57
POTN	0.244	2.44	623	738	1.68

A partir de ces valeurs, nous avons calculé le gap optique  $E_{g-op}$ , pour l'OTN et son polymère. La valeur du gap dans le monomère est de 2.57 eV. La polymérisation de cette molécule par oxydation anodique réduit cette valeur jusqu'à 1.68 eV. Ce résultat est considéré promoteur car cette valeur est plus petite que celle du polypyrrole (2.85 eV) et de la polyaniline sous sa forme émeraude base (2.7 eV) [9,10].

### Conclusion:

La synthèse et étude électrochimiques du POTN effectuée par voltamétrie cyclique sur électrode de platine en milieu organique contenant  $LiClO_4$  0.1M /  $CH_3CN$ . Le voltamogramme du polymère se présente comme un système rédoxréversible, oxydable à un potentiel inférieur à celui du monomère. Ce système réversible correspond en oxydation, au dopage positif du film déposé et le balayage retour, à son dédopage.

### Références:

- [1] Adams R., Bullock R.E., Wilson W.C., J. Am. Chem. Soc. 1923, 45, 521.
- [2] Brédas J. L., Silbey R. Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials. Kluwer Academic Publishers (1991).
- [3] Grigoras M., Catanescu C.O., J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev. 2004, C44 (2), 1.
- [4] Guarin S. A. P., Skene W. G., Mater. Lett. 2007, 61, 5102.
- [5] Kaya I., Yildirim M., Avci A., Synthetic Metals 2010, 160, 911.
- [6] Kwon O., McKee M. L., J. Phys. Chem. B. 2000, 104 (8), 1686.
- [7] Tsang D., Bourdeaux Skene M., W. G., J. Photochem. Photobiol. A, 2007, 192, 122.
- [8] Yang C.J., Jenekhe S.A., Chem. Mater. 1991, 3, 878.
- [9] Yang C.J., Jenekhe S.A., Chem. Mater. 1994, 3, 196.
- [10] Yang C.J., Jenekhe S.A., Macromolecules. 1995, 28, 1180.

## FORMATION D'UNE COUCHE D'OXYDE $Al_2O_3$ SUR L'ALUMINIUM DANS DIVERS MILIEUX

N. Ramli\*, M. Ladjouzi\*, F. Kellou\*

*\*Laboratoire d'Electrochimie Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, BP32 El Alia Bab  
Ezzouar 16111 Alger*

Email : [nesrine-r@live.fr](mailto:nesrine-r@live.fr), Tél : 06 69 24 18 14, Fax : 021 24 78 94

### ABSTRACT

The electrochemical behavior of aluminum in various solutions including: acetic acid, tap water and nitric acid, naturally aerated at 25 ° C has been studied by monitoring the potential for a day free acid and the potentiodynamic study near equilibrium for an overvoltage of  $\pm 10$  mV and far from equilibrium to an overvoltage of  $\pm 1$  V. The results obtained show that the nitric acid solution is the most aggressive towards aluminum; whereas the acetic acid solution was found to be the least aggressive, it is due to the formation of the  $Al_2O_3$  oxide [1,2]. Aluminum retains its reversibility only close to balance in cathodic mode in acetic acid. Contact with nitric acid, it is considered quasi-reversible.

**Keywords:** Interface metal-solution; electrokinetic parameters; polarization; corrosion

### INTRODUCTION

Tout au long de l'histoire, les matériaux métalliques ont eu un rôle déterminant dans la civilisation humaine. Le courant électrique, les moteurs à combustion, les navires, les voitures, les chemins de fer, les avions, la production des engrais et des produits pharmaceutiques, les outils de précision, les machines, les bâtiments de grande hauteur, les systèmes sanitaires, les appareils électroménagers et même les ordinateurs n'existeraient pas sans métaux [3].

La corrosion et l'usure limitent la durée de vie utile des équipements métalliques en réduisant leur efficacité et affectant leur sécurité. Le contrôle de la corrosion et la technologie de surface sont donc d'une importance cruciale pour notre société basée sur la technologie.

Les métaux sont présents dans la nature à l'état oxydé, principalement sous forme d'oxyde ou de sulfures minéraux. L'extraction des métaux à partir des minerais requiert de l'énergie et par conséquent les métaux ainsi extraits reviennent spontanément à leur état naturel (oxydes, sulfures etc...) ; on dit qu'ils se corrodent [3].

Notre étude a consisté à apprécier le comportement de l'aluminium dans trois solutions à savoir ; l'acide acétique 0.1M, l'eau de robinet et l'acide nitrique 0.1M aussi bien à l'état spontané qu'après polarisation en fonction de leur nature et des processus réactionnels.

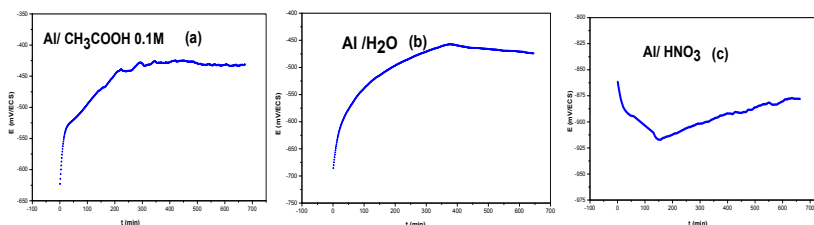
## PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le solvant aqueux, préparé au laboratoire sous forme d'eau bidistillée dont la mesure du pH affiche une valeur de 6.56, à servir à diluer les produits  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$  à concentration 0.1M. Les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un montage classique à trois électrodes. La cellule, d'une contenance de 100 ml, est en verre Pyrex avec double paroi pour la circulation de liquide caloporteur. Le matériau utilisé pour la préparation de l'électrode de travail est l'aluminium de pureté presque absolue égale à 99,999% sous forme de bâtonnet cylindrique de surface égale à  $0.255 \text{ cm}^2$ , l'électrode de référence est au calomel saturé (ou E.C.S) et l'électrode auxiliaire est en platine. Afin d'avoir des résultats reproductibles, l'électrode de travail, avant chaque essai, est polie mécaniquement avec du papier abrasif 1200 mesh sous un mince filet d'eau, puis rincées à l'eau distillée. L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGP 201), de marque Radiometer Analytical; cette chaîne est pilotée par un micro-ordinateur doté du logiciel Voltmaster 4.0.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE SPONTANE DE L'ALUMINIUM DANS DIVERSES SOLUTIONS AQUEUSES EN MILIEU AERE A 25°C

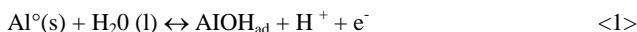
Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion relatives aux systèmes : Al /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1M ; Al /  $\text{H}_2\text{O}$  et Al /  $\text{HNO}_3$  en milieux aérés à 25°C sont représentées dans la figure 1.



**Fig.1** Variation du potentiel libre en fonction du temps à 25°C des systèmes: Al /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1M ; Al /  $\text{H}_2\text{O}$  et Al /  $\text{HNO}_3$  0.1M en milieux aérés.

- ANALYSE DES PROFILS OBTENUS
- ✓ Al /  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.1M et Al /  $\text{H}_2\text{O}$

L'examen des courbes de la figure 1 (a et b) met en exergue un profil ascendant du potentiel spontané durant les cinq premières heures d'immersion, avant de se stabiliser au cours du temps restant (formation d'un palier autour de -460mV pour Al /H<sub>2</sub>O et -430mV pour le Al/ CH<sub>3</sub>COOH 0.1M). Cet anoblissement du potentiel pourrait être inhérent à la présence d'oxygène dissous qui consommerait les ions Al<sup>3+</sup> pour former une couche d'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon [5]:



Dans des conditions favorables, l'équation d'équilibre (1), peut être changée par une autre réaction:



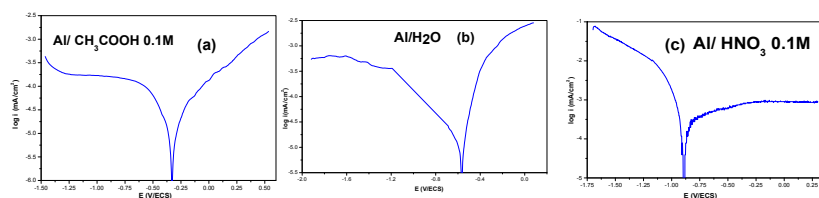
Le développement d'une couche d'oxyde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7] bien qu'elle soit adhérente est toutefois poreuse [6], elle conduit de ce fait à un ralentissement de la dissolution de l'aluminium, sans pour autant l'empêcher, ce phénomène se traduit par l'apparition d'un palier sur la courbe.

#### ✓ Al /HNO<sub>3</sub>

La courbe E<sub>libre</sub> = f (t) relative à l'aluminium immergé dans une solution de HNO<sub>3</sub> (figure 1.c), laisse apparaître une portion de courbe décroissante durant les premières 150 mn d'immersion, traduisant une faible activation du métal dans le milieu étudié. En revanche, durant les 11 heures d'immersion restantes, nous enregistrons un accroissement lent mais progressif du potentiel spontané au cours du temps, cette variation pourrait être reliée à un ralentissement de la diffusion des ions Al<sup>3+</sup> vers la solution, autrement dit l'aluminium se corrode de manière continue mais lente au contact de l'acide nitrique.

## 2. COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE DE L'ALUMINIUM LOIN DE L'EQUILIBRE EN MODE SEMI-LOGARITHMIQUE

La figure 2 regroupe les courbes de polarisation obtenues pour l'aluminium dans les deux milieux acides (acétique et nitrique) et dans l'eau de robinet.



**Fig.2** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium dans les milieux aérés ;

CH<sub>3</sub>COOH 0.1M ; H<sub>2</sub>O et HNO<sub>3</sub> 0.1M à 25°C.

L'examen de la courbe de polarisation de l'aluminium (fig.2.a) au contact de la solution d'acide acétique, révèle l'existence d'un palier en courant, dans la branche cathodique, qui pourrait être attribué à la diffusion de l'oxygène dissous du sein de la solution vers l'interface métal solution,

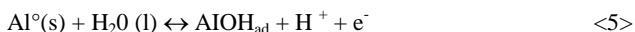
dés lors que le milieu d'étude n'est pas désaéré. Le même phénomène est observé dans l'eau (fig.2.b), il est par contre inexistant dans le cas de l'acide nitrique (fig.2.c), pour lequel la courbe cathodique décrit principalement la réduction du proton. Les deux portions de courbes de polarisation anodique, inhérentes à l'aluminium au contact de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ , présentent un accroissement en courant au fur et mesure que le potentiel augmente ce qui est significatif de la dissolution du métal d'étude dans les conditions considérées. Par contre, la branche anodique relative au système  $\text{Al}/\text{HNO}_3$ , laisse apparaître un large palier en courant succédant à une brève activation du métal, traduisant ainsi une passivation spontanée de l'aluminium dans ce milieu, qui est probablement due à la formation d'un film stable d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [8]. Notons, que le processus de réduction du proton est nettement plus rapide que le processus de dissolution de l'aluminium (courbes cathodique et anodique asymétriques par rapport à  $E_{\text{corr}}$ ). A l'inverse, dans le cas de l'acide organique et de l'eau c'est le processus anodique qui est plus rapide que la réaction de réduction de la solution.

## REACTIONS MISES EN JEU LORS DU PROCESSUS DE CORROSION DE L'ALUMINIUM

- **Al/H<sub>2</sub>O** :formation d'une couche d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon [5]:

$\text{Al}^0(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow (\text{AlOH}_{\text{ad}}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$  <3> Dans des conditions favorables, l'équation d'équilibre (3), peut être suivie d'une autre réaction:  $2(\text{AlOH}_{\text{ad}}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  <4>

- **Al/CH<sub>3</sub>COOH** : la formation de l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [réaction (3)] peut-être n'est pas accompli à toute mesure, elle est suivie d'une formation d'un complexe d'acétate d'aluminium de l'équation (5) [5] :



- **Al/HNO<sub>3</sub>** : l'aluminium est l'un des métaux les plus faciles à oxyder. Cependant, il se comporte comme un métal très stable, surtout dans les milieux oxydants (air, eau, etc.) Ce comportement est dû au fait que l'aluminium, comme tous les métaux passifs, est recouvert d'un film d'oxyde naturel continu et uniforme correspondant à la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui se forme spontanément dans les milieux oxydants suivant la réaction [10]:



L'importance majeure de ce film d'oxyde pour la résistance à la corrosion de l'aluminium a été reconnue en 1896 par Richards [9], il a fait l'objet d'un grand nombre d'études depuis 1930 [4].

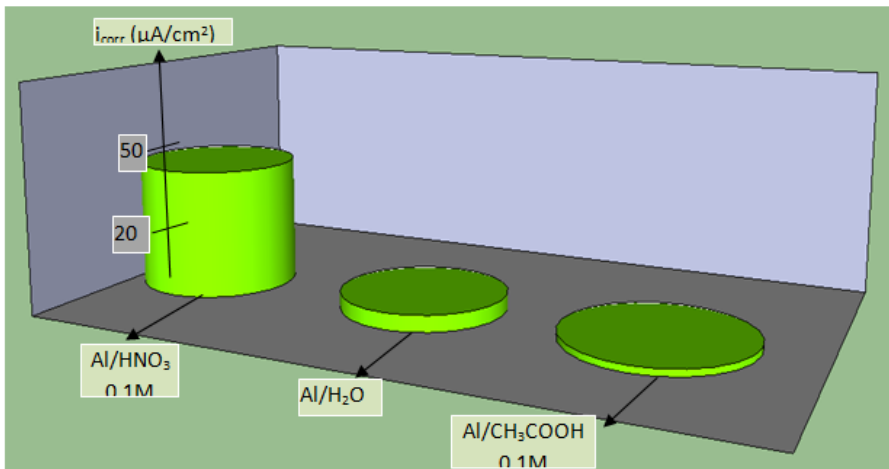
### • Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel

Le tableau 1 présente les valeurs du potentiel de corrosion, de la densité de courant de corrosion et des pentes de Tafel ( $b_a$ ,  $b_c$ ) anodique et cathodique respectivement, obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation potentiodynamique dans le domaine Tafelien.

**Tableau1** Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel.

Systèmes	Al/CH <sub>3</sub> COOH 0.1M	Al/H <sub>2</sub> O	Al/HNO <sub>3</sub> 0.1M
$E_{corr}$ (mV/ECS)	-326.7	-561.4	-897.1
$E_{libre}$ (mV/ECS)	-339.6	-560.3	-891.9
$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	3.84	6.25	45.8
$b_a$ (mV/dec )	100.7	74.4	71.8
$b_c$ (mV/dec )	-80.5	-141.6	-44.1

L'analyse des résultats obtenus permet de mettre en évidence l'agressivité de l'acide nitrique vis-à-vis de l'aluminium relativement aux deux autres milieux. En effet, c'est dans ce milieu que la densité de courant de corrosion la plus élevée est mesurée (45,8  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) ainsi que le potentiel de corrosion le moins noble (-897 mV/ECS). Nous remarquons que l'aluminium présente la meilleure tenue à la corrosion dans l'acide acétique avec une vitesse de corrosion de 3.84  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (la plus faible vitesse ayant été enregistrée). Ce résultat est mis en exergue dans la figure



**Fig.3** Evolution de  $i_{corr}$  de l'aluminium en fonction des trois milieux à 25°C.

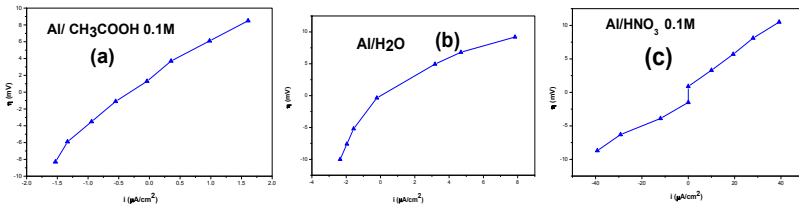
### 3. AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE (ACCES A RP)

#### METHODE DE RESISTANCE DE POLARISATION LINEAIRE

La figure 4 représente les courbes de polarisation linéaires  $\eta = f(i)$  pour les systèmes



Al/HNO<sub>3</sub>, Al/ CH<sub>3</sub>COOH et Al/ H<sub>2</sub>O en milieu aéré à 25°C au voisinage de l'équilibre.



**Fig.4** Courbes de polarisation  $\eta = f(i)$  en milieu aéré pour les différents systèmes au voisinage de l'équilibre : accès à Rp.

Les paramètres électrochimiques déduits par cette méthode sont consignés dans le tableau (4). L'analyse des résultats montre que c'est dans l'acide acétique que la plus grande résistance de polarisation est mesurée (5110 Ω.cm<sup>2</sup>) suivi de l'eau de robinet (3070 Ω.cm<sup>2</sup>) puis de l'acide nitrique (321.44 Ω.cm<sup>2</sup>). Les densités de courant de corrosion ainsi que les potentiels de corrosion présentent la même tendance que celle observée avec la méthode de Tafel. Il faut noter que l'eau n'a pas fortement altéré la résistance de l'aluminium à la corrosion, le même phénomène a été rapporté par Cristian Vargel [10].

**Tableau 2** Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Stern et Geary, pour l'aluminium dans les différentes solutions à 25°C

Système	Al/CH <sub>3</sub> COOH 0.1M	Al/H <sub>2</sub> O	Al/HNO <sub>3</sub> 0.1M
Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	5110	3070	321.44
E <sub>corr</sub> (mV /ECS)	-332.4	-557.8	-892.7
i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	3.8	6.9	36.9
B (mV/dec)	19.41	20.56	11.86

## CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium constituant les systèmes : Al/HNO<sub>3</sub>, Al/ CH<sub>3</sub>COOH et Al/ H<sub>2</sub>O en milieu aéré à 25°C.

Pour atteindre cet objectif nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de mesures électrochimiques: évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion, courbes de polarisation potentiodynamique au voisinage et loin de l'équilibre. Cette investigation a été complétée par des observations de l'état de surface métallique par microscopie optique. Cette étude conduit aux résultats suivants:

- ✓ Il est apparu que l'aluminium présente la meilleure tenue à la corrosion dans l'acide acétique avec la plus faible vitesse de corrosion ayant été enregistrée.

✓ La densité de courant de corrosion la plus élevée est mesurée pour le système Al/HNO<sub>3</sub>. C'est l'acide nitrique qui est la solution la plus corrosive vis-à-vis de l'aluminium; alors que la solution d'acide acétique s'est révélée être la moins agressive.

✓ L'eau n'a pas fortement altéré la résistance à la corrosion de l'aluminium, elle est moins corrosive que l'acide nitrique.

✓ formation d'une couche protectrice d'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'aluminium dans de l'eau de robinet et l'acide acétique 0.1M.

#### REFERENCES:

- [1]: Landolt D., Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 12, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, (1993).
- [2]: Mathieu J. P., Kastler A., Dictionnaire de Physique, Masson, (1985).
- [3]: Khiredine A., Corrosion Electrochimique des Métaux et Alliages, Polycopié U.M.C., (2005).
- [4]: Wefers K., Misra C., «Oxides and hydroxides of aluminium», Alcoa, technical, paper no.19 revised (1987).
- [5]: Ontjchurwu A. I., Opong-Boachie F. K., Corrosion Science, 26 (1986) 919-926.
- [6]: Khaled K.F., Corrosion Science 52(2010)2905–2916.
- [7]: Venugopal A., Raja V. S., Corrosion Science 39 (1997) 1285-1289.
- [8]: Guozhe Meng, Liyan Wei, Tao Zhang, Yawei Shao, Fuhui Wang, Chaofang Dong, Xiaogang Li, Corrosion Science 51(2009)2151–2157
- [9]: Richards J.W., «Aluminium, its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Application, including its alloys», Philadelphie, (1896).
- [10]: Vargel C., « Corrosion of aluminium », Patent Attorney, Lyon, France (2004).

## ESTIMATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE DE LA DEPOSITION D'UN FILME SULFATE AU NIVEAU DES INSTALLATIONS DE PRODUCTION ET DE TRAITEMENT DES HYDROARBURES DE LA REGION OURHOUD

Zane-Fouad

*Laboratoire VTRS, Université d'El-Oued, B.P.789, 39000, El-Oued, Algérie.*

Email: [lanezt@gmail.com](mailto:lanezt@gmail.com)

Tel: 00213 32210699

### RESUME

La détermination des paramètres thermodynamiques des équilibres de déposition des films des sels insolubles sur la surface des métaux peut aider à une meilleure compréhension de ce phénomène. Dans ce projet on se propose de déterminer quelques paramètres thermodynamiques d'équilibre, à savoir l'enthalpie libre, la chaleur et l'entropie et ce par l'étude de l'effet de température sur la formation d'un film de sulfates, produits à partir de la réaction entre les ions sulfates contenues dans les eaux d'injection et les cations métalliques ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) contenues dans les eaux du gisement. La technique utilisée est la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'objectif de détermination des paramètres thermodynamiques de l'équilibre de déposition de film du sulfate sur la surface de métal est de permettre la meilleure perte des valeurs thermodynamiques expérimentales d'équilibre de déposition.

**Mots clés:** dépôts ; Sulfate de calcium ; production assistée ; eau de gisement ; eau d'Albien.

### 1. INTRODUCTION

La déposition (dépôts) du sulfate de calcium est due au non compatibilité de deux eaux différentes, dans le domaine du pétrole ce phénomène est causé par le mélange de l'eau extraite de la nappe albienne, riche en sulfate, et l'eau de gisement, riche en cations calcium.

Les dépôts causent des pertes d'énergie par suite d'une mauvaise transmission de chaleur, un supplément de consommation d'énergie de pompage et des arrêts pour le nettoyage ou le remplacement du matériel.

### 2. EXPERIMENTAL ET MATERIEL

L'équipement utilisé pour la mesure impédancemétrique est un potentiostat/ galvanostatde type Voltalabe 40 PGZ 301,une cellule électrochimique à 3 électrode (CE, CT, CR).

### Milieu étudié

La solution retenue dans ce travail est un mélange de deux eaux albien /gisement 90/10 en volume.

### Métal

La composition chimique du métal est présentée dans le tableau 1 suivant,

Tableau 1. Composition d'acier carbonique XC70

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
		Cu	Nb	Ti	V	Fe		
		0.010	0.067	0.019	0.014	97.77		

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les courbes d'impédance obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert sont représentées dans le plan de Nyquist, figure 1.

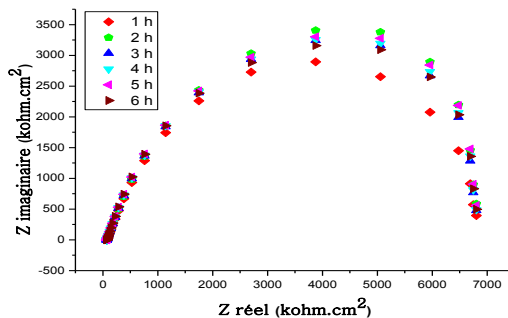


Figure 1. Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tableau 2 suivant regroupe quelques paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique de la figure 1.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques tirés de SIE de la figure 2.

t (h)	E éq (mV)	R <sub>s</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	C <sub>dq</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )
1	-687	0.1115	6.924	1.452.10 <sup>-4</sup>
2	-699	0.1037	8.481	1.185.10 <sup>-4</sup>
3	-705	0.1020	8.099	1.241.10 <sup>-4</sup>
4	-710	0.0987	8.303	1.211.10 <sup>-4</sup>

5	-713	0.0948	8.588	$1.171 \cdot 10^{-4}$
6	-714	0.0924	8.239	$1.220 \cdot 10^{-4}$

La figure 2, montre la variation de potentiel d'immersion en fonction du temps, on remarque une diminution rapide du potentiel en fonction du temps dans les trois premières heures d'immersion puis le potentiel devient plus au moins stable. Ces constatations est une indication d'une forte corrosion au début d'immersion.

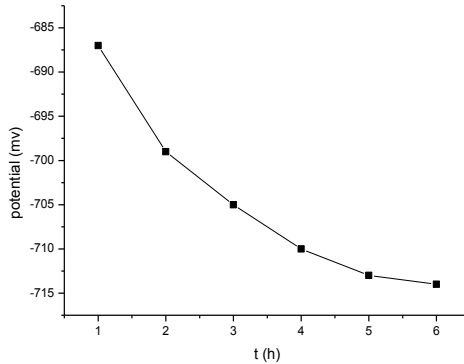
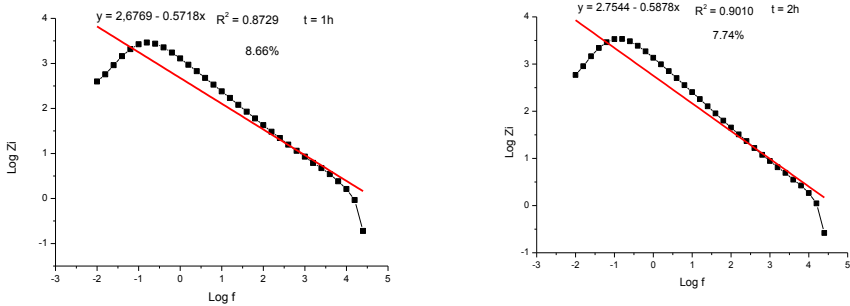
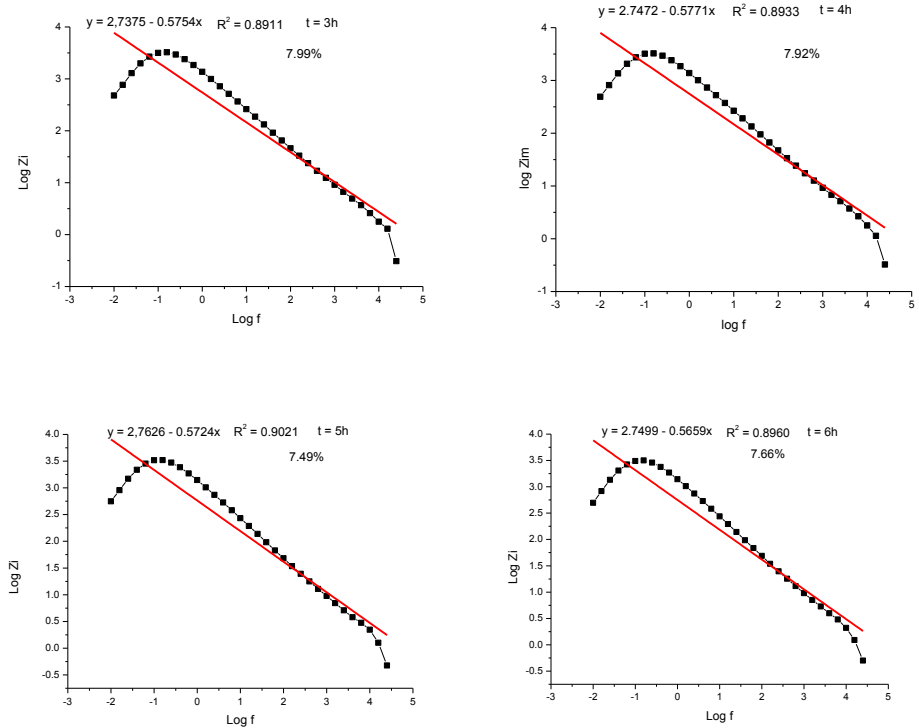


Figure 2. Variation de potentiel d'immersion en fonction du temps d'immersion

### Détermination d'épaisseur

L'épaisseur du dépôt du sulfate sur la surface du métal est calculée à partir de la capacité de l'interface précipité/précipité, cette capacité est obtenue à partir du fitting de logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de logarithme de la fréquence, figure 3.





**Figure 3.**Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion (échelle logarithmique)

Les équations obtenues du fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion (échelle logarithmique) sont regroupées dans le tableau 3. Ce tableau regroupe aussi l'erreur de mesure E%.

**Tableau 3.** Equations obtenues du fitting de la fonction  $Z_{im} = f(f)$  (échelle logarithmique)

t	équation	R <sup>2</sup>	C (F)	E%	d (nm)
1	$y = 2,6770 - 0,5718x$	0,8729	$2,15578 \cdot 10^{-5}$	7,10	0,01479481
2	$y = 2,7544 - 0,5878x$	0,901	$2,07758 \cdot 10^{-5}$	8,07	0,01768035
3	$y = 2,7375 - 0,5754x$	0,8911	$1,98184 \cdot 10^{-5}$	7,83	0,01700556
4	$y = 2,7472 - 0,5771x$	0,8933	$1,92827 \cdot 10^{-5}$	8,37	0,01738965
5	$y = 2,7626 - 0,5724x$	0,9021	$1,94477 \cdot 10^{-5}$	8,70	0,01801735
6	$y = 2,7499 - 0,5659x$	0,8960	$1,78471 \cdot 10^{-5}$	7,66	0,0174981

Le tableau 3 montre que l'épaisseur augmente en fonction du temps d'immersion pendant les deux premières heures, puis elle diminue à  $t = 3h$  et elle augmente de nouveau après ce temps. La

diminution de l'épaisseur peut être expliquée par l'adsorption des molécules d'eau par le précipité qui provoque une augmentation de la capacité et par conséquence la perte d'épaisseur.

## CONCLUSION

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique à mener à la détermination de l'épaisseur d'un film du précipité du sulfate de calcium sur la surface d'un acier au carbone de type XC70.

## REFERENCES

- [1] N. Bouzid, N. Settou, T. Lanez, A. Djelloul, A. A. Bebba, and F. Chelgham, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22 (3) (2009) 397-406.
- [2] J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, and A. Sharif, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 43 (2004) 20-21.
- [3] A. B. Bin Merdhan and A. A. MohdYassin, *the Open Petroleum Engineering Journal*, 1 (2008) 62-73.
- [4] M. Nassivera, and A. Essel, *The middle east oil technical conference of the society of Petroleum Engineers*, March 25-29, Manama, Bahrain, SPE 7765, 1979, pp. 133-138.
- [5] A. P. Read and K. J. Ringen, *the SPE sixth international symposium on oilfield and geothermal chemistry*, January 25-27, Dallas, Texas, SPE 10593, 1983, pp. 7-17.
- [6] J. O. Vetter, V. Kandarpa, and A. Harouaka, *J. Pet. Tech- nol.* (1982) 273-284.
- [7] C. A. Todd and D. M. Yuan, *SPE Production Engineering*, SPE 19762, 1992, pp. 85-92.
- [8] J. Moghadasi, M. Jamialahmadi, H. Muller-Steinhagen, and A. Sharif, *The SPE European formation damage conference*, May 13-14, Hague, Netherlands, SPE 82233, 2003, pp. 1-12.
- [9] *Dielectric constants of various materials*, Document No. 99-00032, Date 7-17-97, Delta Controls Corporation.

## OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INHIBITION DES SELS INSOLUBLES AU NIVEAU DES INSTALLATIONS ET DES PUIITS PETROLIERS DE LA REGION OURHOUD

Rym Chenguel, Khaoula Alia et Touhami Lanez

Laboratoire VTRS, Université d'El-Oued, B.P.789, 39000, El-Oued, Algérie.

Email : [lanezt@gmail.com](mailto:lanezt@gmail.com)

Tel : 00213 32210699

### RÉSUMÉ

L'injection d'eau dans le gisement du pétrole au niveau de la région Ourhoud provoque un inconvénient majeur qui est les dépôts des sels insoluble qui réduire la section de passage et par conséquence la réduction du débit d'eau (augmentation de sa température). La déposition peut également colmater la roche constituant le réservoir pétrolier et restrictions des écoulements des fluides au sein de ce milieu.

La récupération du pétrole au niveau de la région Ourhoud est limitée par la diminution de la pression des fluides contenus dans le gisement au fur et à mesure de leur soutirage. Pour pallier à cette situation critique, plusieurs travaux de recherche ont été entrepris afin d'améliorer la récupération finale des gisements, c'est pourquoi on fait appel à des moyens de récupération, qui donnent accès à des nouvelles quantités de pétrole supplémentaires à produire.

Au niveau de la région Ourhoud, le gisement est exploité avec injection d'eau dans la couche qui a pour but d'augmenter et d'améliorer la récupération par le maintien de pression du gisement. Dans ce thème de recherche on va essayer de déterminer les paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud.

### Mots clés

Dépôts; inhibition; eau albienne; production assistée; eau de gisement.

### INTRODUCTION

La production du pétrole dans la région de Ourhoud, champs pétrolier de société nationale SONATRACH, est assistée par l'injection d'eau sous pression dans les formations géologiques, afin d'augmenter par balayage la production en pétrole brut et pour palier au déclin de la pression du gisement.



L'eau utilisée pour cette opération est soustraite de la nappe Albienne à une profondeur d'environ 1500 m à travers des puits producteurs d'eau pour alimenter l'unité d'injection composée de plusieurs motopompes diesel et une batterie de filtration à cartouche. L'eau filtrée est ensuite expédiée vers les puits injecteurs d'eau entourant la région afin de maintenir la pression du gisement. Cette injection d'eau albienne dans le gisement provoque un dépôt des sulfates au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers qui issu au mélange de deux eaux non compatibles qui favorise la formation d'un dépôt de sulfate de calcium sur la surface des installations métalliques. Ce dépôt est dû à la grande teneur des cations calcium  $Ca^{2+}$  par rapport aux autres cations principalement le baryum  $Ba^{2+}$  et strontium  $Sr^{2+}$  contenus dans les eaux d'injections. Cette précipitation de sulfate de calcium pose beaucoup des problèmes parmi ceux-ci la réduction de la section de passage de l'eau lui-même, donc la réduction de son débit et augmentation de sa température ou des pertes de charge.

### **Préparation des solutions**

On prépare une solution à partir d'une solution à forte concentration des  $Na_2SO_4$  et une autre à forte teneur en  $CaCl_2$  calculées à partir de leurs concentrations dans l'eau d'injection et de formation du champ pétrolier d'Ourhoud.

### **Inhibiteur anti dépôts :**

Les inhibiteurs de dépôt sont des substances développées pour le traitement des circuits d'eau pour éviter la précipitation des sels de calcium, de strontium, de baryum...etc.

Il est particulièrement recommandé pour les lignes de pétrole brut et pour les circuits d'injection d'eau, le taux d'injection varie en fonction des caractéristiques de l'eau. Un dosage de 10 à 15 ppm d'inhibiteur est généralement suffisant pour inhiber la déposition.

### **Montage électrochimique**

#### **Cellule électrochimique**

La cellule utilisée est une cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 25 ml, possède un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à  $25,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ , qui correspond aux conditions standards.

#### **Electrode de référence**

Est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système  $Hg_2/Hg, Cl_2/KCl$ .

#### **Electrode auxiliaire**

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est classiquement constituée d'un fil de platine de surface de 34.1 mm<sup>2</sup>.

### Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée est un acier au carbone de type XC70, PSL2 utilisé dans la production des pipes et canalisation employées au traitement de pétrole.

### Composition chimique de l'acier XC70, PSL2

Tableau. 1. Composition chimique de l'acier au carbone XC70, PSL2

<b>C</b>	0.065	<b>Ni</b>	0.026
<b>Si</b>	0.245	<b>Al</b>	0.042
<b>Mn</b>	1.685	<b>Cu</b>	0.010
<b>P</b>	0.002	<b>Nb</b>	0.067
<b>S</b>	0.001	<b>Ti</b>	0.019
<b>Cr</b>	0.042	<b>V</b>	0.014
<b>Mo</b>	0.005	<b>Fe</b>	97.77

### Polissage

L'électrode de travail a forme cylindrique avec longueur 1cm et diamètre 3 mm, est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif SiC de finesse de 800 et 4000 µm.

Les spectres d'impédance électrochimiques ont été tracés à différents potentiels d'équilibre.

Le plan de Nyquist de système électrochimique étudié représente un demi-cercle capacitif incomplet aux hautes fréquences caractéristiques pour un processus de transfert de charge et qui est représenté par une capacité de double couche  $C_{dq}$  et une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et une résistance très faible de la solution  $R_s$ .

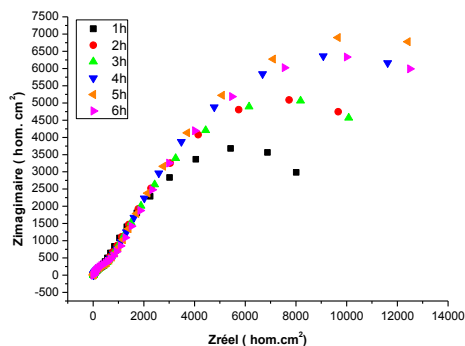


Figure. 1. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert en absence de l'inhibiteur AD32

### Circuit équivalent de Randles

Le circuit équivalent de Randles du système électrochimique étudié inclut une capacité de double couche  $C_{dq}$  en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , les deux étant en série avec une résistance de solution  $R_s$ . Figure 2.

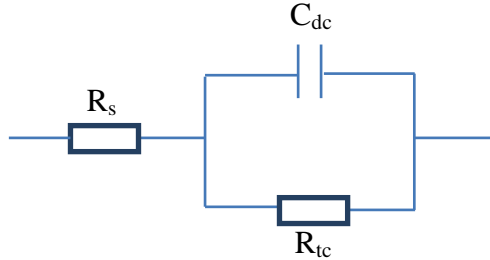


Figure.2. Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

Tableau.2. Paramètres électrochimiques tirés de SIE de la figure 1.

t (h)	E <sub>éq</sub> (V)	R <sub>s</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	C <sub>aq</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	C <sub>aq</sub> (F)
1	-668	0.093	11.72	2,446.10 <sup>-4</sup>	1,728.10 <sup>-5</sup>
2	-686	0.125	16.58	2,024.10 <sup>-4</sup>	1,430.10 <sup>-5</sup>
3	-690	0.139	16.28	1,939.10 <sup>-4</sup>	1,370.10 <sup>-5</sup>
4	-701	0.154	21.08	1,721.10 <sup>-4</sup>	1,216.10 <sup>-5</sup>
5	-706	0.161	23.25	1,611.10 <sup>-4</sup>	1,138.10 <sup>-5</sup>
6	-705	0.159	21.30	1,57410 <sup>-4</sup>	1,11310 <sup>-5</sup>

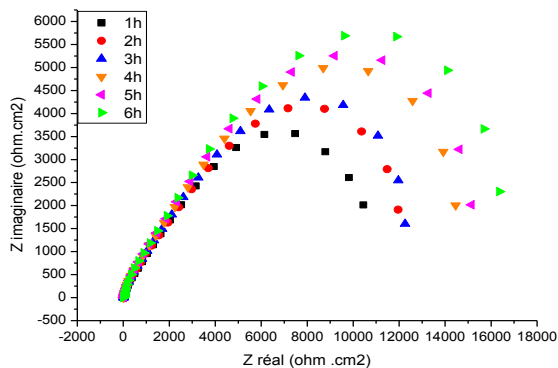


Figure. 3. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en circuit ouvert en présence de 50 ppm d'inhibiteur AD32.

Tableau.3. Paramètres électrochimiques tirés de SIE de la figure 3.

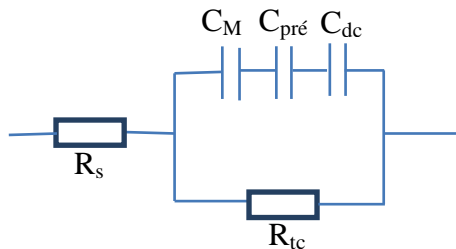
t (h)	Eéq (mV)	R <sub>s</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (KΩ. cm <sup>2</sup> )	C <sub>dq</sub> (F.cm <sup>2</sup> )	C <sub>dq</sub> (F.)
1	-630	0,093	11,72	7,099.10-4	5,015.10-5
2	-641	0,125	16,58	2,317.10-4	1,637.10-5
3	-647	0,139	16,28	2,575.10-4	1,819.10-5
4	-654	0,154	21,08	2,840.10-4	2,006.10-5
5	-658	0,161	23,25	3,173.10-4	2,242.10-5
6	-663	0,159	21,30	3,544.10-4	2,503.10-5

### Estimation de l'épaisseur du précipité

Le temps d'immersion du métal dans la solution objet de notre étude a été choisi d'une façon à obtenir une formation d'une couche plus au moins détectable par impédancemétrie électrochimique, après un certain nombre d'essais, la capacité totale a été mesuré chaque une heure pendant une période de 6 heures.

### Analogie électrique de l'interface métal/solution

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association en série de trois capacités à savoir : la capacité de l'interface métal/précipité, l'interface précipité/précipité et l'interface précipité/solution. Ces trois capacités sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , le tout étant en série avec la résistance de solution  $R_s$ . Figure 6. La capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.



**Figure.4.** Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considéré comme étant approximativement égale à la somme de trois termes [1] comme illustré par l'équation (1) suivante,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dq}} \quad (1)$$

Avec :  $C_{M/pré}$  la capacité de l'interface métal/précipité est généralement négligeable,  $C_{pré}$  la capacité de la couche du précipité,  $C_{dq}$  la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

D'après la littérature scientifique [2] et d'après les résultats obtenus dans le tableau 1, la valeur de la capacité de la double couche diélectrique  $C_{dq}$ , est comprise entre 59 et 95  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  ces valeurs sont très grandes comparant avec celles de la capacité de la couche du précipité [3] ce qui permet d'écrire,

$$C_{pr} \ll C_{dq} \quad (2)$$

D'où cette capacité de la double couche diélectrique  $C_{dq}$  peut être négligée dans l'équation (1) et on obtient,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pr}} \quad (3)$$

La valeur de la capacité totale  $C$  peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous donne l'impédance équivalente du précipité,

$$Z_{\acute{e}q} = R_s + \frac{1}{C_w} \quad (4)$$

où  $R_s$  est la résistance en série avec la capacité, sa valeur d'après le tableau 1 est très faible, on peut la considérer négligeable.

$$Z_{\acute{e}q} = \frac{1}{C_w} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (5)$$

$$\log Z_{\acute{e}q} = -\log C - \log 2\pi f \quad (6)$$

La valeur de la capacité totale  $C$  est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante,

$$\log Z_{\acute{e}q} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (7)$$

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être estimée on fait appel à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation (4) suivante,

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C} \quad (8)$$

Avec :  $d$ , l'épaisseur de la couche du précipité,  $\epsilon$  la constante diélectrique du sulfate de calcium,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $S$  est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution.

La valeur de la capacité globale  $C$  est obtenue par extrapolation à zéro du fitting de la courbe  $\log Z_{im}$  en fonction de  $\log f$ .

**Tableau. 4.** Résultat de fitting de la courbe  $Z$  imaginaire en fonction de la fréquence en absence de l'inhibiteur AD32

t	équation	$R^2$	C (F)	E%	d (nm)
0	$y = 2,853 - 0,539x$	0,911	$1,576 \cdot 10^{-5}$	4,33	0,026
1	$y = 2,814 - 0,514x$	0,893	$1,728 \cdot 10^{-5}$	3,29	0,031
2	$y = 2,896 - 0,578x$	0,926	$1,430 \cdot 10^{-5}$	3,69	0,034
3	$y = 2,914 - 0,550x$	0,915	$1,370 \cdot 10^{-5}$	6,28	0,036
4	$y = 2,966 - 0,549x$	0,923	$1,216 \cdot 10^{-5}$	5,29	0,040
5	$y = 2,995 - 0,548x$	0,922	$1,138 \cdot 10^{-5}$	4,90	0,042
6	$y = 3,005 - 0,542x$	0,926	$1,11310^{-5}$	4,67	0,044

**Tableau. 5.** Résultat de fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence en présence de 50 ppm de l'inhibiteur AD32

t	équation	R <sup>2</sup>	C (F)	E%	d (nm)
0	y=2,925-0,563x	0,911	1,336.10 <sup>-5</sup>	7.37	0,022
1	y=3,0001-0,566x	0,893	1,124.10 <sup>-5</sup>	8.22	0,202
2	y= 3,050-0,528x	0,926	1,001.10 <sup>-5</sup>	6.08	0,024
3	y=3,068-0,529x	0,915	9,601.10 <sup>-6</sup>	6.56	0,025
4	y=3,117-0,539x	0,923	8,586.10 <sup>-6</sup>	6.37	0,028
5	y=3,134-0,544x	0,922	8,271.10 <sup>-6</sup>	6.46	0,030
6	y=3,157-0,552x	0,926	7,824.10 <sup>-6</sup>	6.34	0,031

## Conclusion

A l'issue de ce travail on peut dire qu'on a arrivé à calculer l'épaisseur du dépôt de sulfate de calcium, formé sur l'acier XC70, en utilisant la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique. La dose d'inhibiteur de déposition choisie n'a pas empêché la déposition de sulfate de calcium.

## Références

- [1] N. Bouzid, N. Settou, T. Lanez, A. Djelloul, A. A. Bebba, and F. Chelgham, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22 (3) (2009) 397-406.
- [2] J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, and A. Sharif, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 43 (2004) 20-21.
- [3] A. B. Bin Merdhah and A. A. MohdYassin, *the Open Petroleum Engineering Journal*, 1 (2008) 62-73.
- [4] M. Nassivera, and A. Essel, *The middle east oil technical conference of the society of Petroleum Engineers*, March 25-29, Manama, Bahrain, SPE 7765, 1979, pp. 133-138.
- [5] A.P. Read and K. J. Ringen, *the SPE sixth international symposium on oilfield and geo thermal chemistry*, January 25-27, Dallas, Texas, SPE 10593, 1983, pp. 7-17.
- [6] J.O. Vetter, V. Kandarpa, and A. Harouaka, *J. Pet. Tech.* - nol. (1982) 273-284.
- [7] C.A. Todd and D.M. Yuan, *SPE Production Engineering*, SPE 19762, 1992, pp. 85-92.
- [8] J. Moghadasi, M. Jamialahmadi, H. Muller-Steinhagen, and A. Sharif, *The SPE European formation damage conference*, May 13-14, Hague, Netherlands, SPE 82233, 2003, pp. 1-12.
- [9] *Dielectric constants of various materials*, Document No. 99-00032, Date 7-17-97, Delta Controls Corporation.



**جامعة الوادي**  
**Université D'El Oued**