

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-TEBESSA

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THÈSE DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle**

**Domaine** : Sciences de la matière

**Filière** : Chimie

**Option** : Chimie des produits naturels

**Thème** :

**Valorisation et étude des activités de deux espèces de la  
flore Algérienne "*Clinopodium nepeta* et *Daucus crinitus*"**

*Présentée par :*

**Mr. Hatem BEDDIAR**



*Devant le jury :*

---

Assia ZEGHIB	<b>M. C. A.</b>	Université de Tébessa	<b>Présidente</b>
Merzoug BENAHMED	<b>Professeur</b>	Université d'Oum El Bouaghi	<b>Directeur de thèse</b>
Sameh BOUDIBA	<b>Professeur</b>	Université de Tébessa	<b>Co-directrice de thèse</b>
Salah AKKAL	<b>Professeur</b>	Université de Constantine	<b>Examineur</b>
Sabrina BOUGUESSA	<b>M. C. A.</b>	Université de Tébessa	<b>Examinatrice</b>
Wafia BOUKHEDENA	<b>M. C. A.</b>	Université de Tébessa	<b>Examinatrice</b>

---

**Année universitaire : 2023/2024**

# *Dédicace*

*À la mémoire de mon Père*

*À ma très chère mère*

*À mes chères frères et sœurs*

*À mes meilleurs amis*

*À tous ceux qui m'apprécient*

*Je dédie ce travail*

## Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu le Tout-Puissant et Miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce modeste travail.

À la fin de la rédaction de cette thèse, il est de mon devoir d'exprimer en quelques lignes ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse Professeur Merzoug BENAHMED, ainsi qu'à ma Co-encadrante Dr. Sameh BOUDIBA, pour les connaissances qu'ils m'ont transmises, leurs qualités humaines, leurs attentions, leurs apports scientifiques, leurs recommandations mesurées tout le temps, leurs précieuses orientations et leurs disponibilités pour répondre à mes questions, cela m'a beaucoup aidé à mener ce travail dans les meilleures conditions. Je tiens à leur adresser mes vœux de santé et de bonheur.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury :

Madame Assia ZEGHIB, Maître de conférences classe A à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, qui m'a honoré en acceptant de présider ce jury. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma considération.

Monsieur Salah AKKAL, Professeur à l'université de Constantine I, à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner les travaux de ma thèse.

Madame Sabrina BOUGUESSA, Maître de conférences classe A à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, à qui j'exprime ma profonde gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse.

Mes vifs remerciements vont à Madame Wafia BOUKHEDENA, Maître de conférences classe A à l'université Larbi Tébessi-Tébessa, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie aussi le Dr. Alfred Ngengue de l'université du Cameroun ainsi que le Professeur Özgür Ceylan de l'université de Muğla de Turquie, pour leur précieuse contribution menant à terme ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous mes Enseignants qui m'ont enrichi avec leurs connaissances précieuses tout le long de mon parcours d'étude.

Je tiens également à remercier tout le personnel technique et administratif du département des sciences de la matière de l'université Larbi Tébessi-Tébessa.



The objective of this research was to identify the phenolic composition, certain biological activities, as well as the anticorrosive activity of extracts from two species from northeastern Algeria, namely *Clinopodium nepeta* (CN) and *Daucus crinitus* (DC). Each plant was extracted using three solvents of increasing polarity: Dichloromethane (D), Ethyl Acetate (A), and n-Butanol (B), resulting in the production of three different extracts (E) for each. A total of six extracts were obtained: (EDCN), (EACN), and (EBCN) for the *Clinopodium nepeta* species, as well as (EDDC), (EADC), and (EBDC) for the *Daucus crinitus* species.. The chemical composition of the studied plants was determined by HPLC-DAD. Antioxidant activity was tested using DPPH<sup>•</sup>, ABTS<sup>•+</sup>, GOR, CUPRAC, Phenanthroline, and FRAP. Conversely, enzymatic activity was evaluated for cholinesterase,  $\alpha$ -amylase, and tyrosinase. The antimicrobial activity was tested for the inhibition of violacein production, quorum sensing of *Chromobacterium violaceum*, as well as swarming motility on *Pseudomonas aeruginosa*. Anticorrosive activity was also evaluated using gravimetry as well as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy for the extracts and nanoparticles from the plant *Daucus crinitus*. Regarding antioxidant activity, EBCN was the most active in DPPH<sup>•</sup> and GOR tests, while EDCN showed the highest activity for the ABTS<sup>•+</sup> test. In other tests, EADC showed the highest activity for CUPRAC and Phenanthroline tests, while in the FRAP test, EBDC had a better A0.5 value than the standards ( $02.42 \pm 0.98 \mu\text{g/mL}$ ). Furthermore, EDCN showed significant efficacy in inhibiting enzymatic activity for AcChE and BuChE. For  $\alpha$ -amylase inhibition, only EDDC showed an IC<sub>50</sub> value lower than that of acarbose, with an IC<sub>50</sub> of  $115.17 \pm 0.30 \mu\text{g/mL}$ . Antimicrobial activity revealed that all extracts showed variable activities. In particular, EDDC inhibited violacein production by 100% at minimal inhibitory concentrations (MIC) and under MIC. The most effective anti-quorum zone was noted at an MIC of  $19.5 \pm 0.8 \text{ mm}$  for EDDC. For bacterial swarming motility at  $100 \mu\text{g/mL}$ , the highest inhibition percentage was  $38.20 \pm 1.20 \%$  for EDDC. Regarding corrosion inhibition activity, the behavior of the studied extracts and zinc oxide nanoparticles (NPs-ZnO) biosynthesized from *Daucus crinitus* extracts for the protection of carbon steel API 5L X60 in acidic medium (1M HCl) were assessed. Electrochemical measurements showed that the highest inhibition efficiency was observed with the use of EBCN (90,01% at 400 ppm at 293K), followed by EBDC, which improved when its corresponding nanoparticles (NPs-EBDC) were used at 800 ppm and 293 K (80.20 and 91.20% respectively). Colorimetric evaluation of corrosion products demonstrated that the quantities of polyphenols decreased after the corrosion inhibition process, as well as a decrease in the intensities of ferrous ions (Fe<sup>2+</sup>). SEM-EDS analysis showed the presence of inhibitors, and particularly the NPs confirmed the morphological improvement of the surface. Overall, the tests demonstrate that the extracts, especially EBCN and EDCN, exhibit important biological activities,



while EBCN, EBDC, and their NPs offer effective protection against corrosion, confirming their potential as promising inhibitors.

**Keywords:** *Clinopodium nepeta*, *Daucus crinitus*, HPLC-DAD, Biological Activities, Anticorrosive activity.



الهدف من هذا البحث كان تحديد التركيب الفينولي، وبعض الأنشطة البيولوجية، بالإضافة إلى النشاط المضاد للتآكل للمستخلصات من نوعين من النباتات في شمال شرق الجزائر، وهما *Clinopodium nepeta* (CN) و *Daucus crinitus* (DC)، تم استخلاص كل نبات باستخدام ثلاثة مذيبات ذات قطبية متزايدة: الديكلوروميثان (D)، واسيتات الإيثيل (A)، و البوتانول (B)، مما أدى إلى الحصول على ثلاثة مستخلصات (E) مختلفة لكل منهما. تم الحصول بذلك على مجموعة من ستة مستخلصات: (EBCN)، و (EACN)، و (EBCN) لنوع *Clinopodium nepeta*، بالإضافة إلى (EDDC)، (EADC)، و (EBDC) لنوع *Daucus crinitus*. تم تحديد التركيب الكيميائي للنباتات المدروسة بواسطة HPLC-DAD. كما تم اختبار النشاط المضاد للأوكسدة باستخدام  $DPPH^{\bullet}$ ،  $ABTS^{\bullet+}$ ، GOR، CUPRAC، Phenanthroline، و FRAP. تم تقييم النشاط الإنزيمي للكولين استيراز، و لألفا الأميلاز، و التيروزيناز. في الوقت نفسه، تم اختبار النشاط المضاد للميكروبات لتنشيط إنتاج violacein، والاتصال الخلوي من استشعار quorum عند *Chromobacterium violaceum*، وكذلك على حركية الأسراب عند *Pseudomonas aeruginosa*. تم تقييم النشاط المضاد للتآكل أيضاً باستخدام قياسات فقدان الوزن بالإضافة إلى منحنيات الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية بالنسبة للمستخلصات وجسيمات النانو من نبات *Daucus crinitus*. فيما يتعلق بالنشاط المضاد للأوكسدة، كان EBCN الأكثر نشاطاً في اختبارات  $DPPH^{\bullet}$  و GOR، بينما أظهر EDCN أعلى نشاط لاختبار  $ABTS^{\bullet+}$ . في اختبارات أخرى، أظهر EADC أعلى نشاط لاختبارات CUPRAC و Phenanthroline، بينما كانت لدى EBDC قيمة  $A_{0.5}$  أفضل من المعايير ( $0.98 \pm 0.42$  ميكروغرام/مل). بالإضافة إلى ذلك، أظهر EDCN كفاءة كبيرة في تنشيط النشاط الإنزيمي للأسيتيل كولين إستراز و البوتيريل كولين إستراز. بالنسبة لتنشيط الألفا الأميلاز، أظهر EDDC فقط قيمة  $CI_{50}$  أقل من تلك للكاربوز، بقيمة  $CI_{50}$  تبلغ  $0.30 \pm 115.17$  ميكروغرام/مل. كشف النشاط المضاد للميكروبات أن جميع المستخلصات أظهرت أنشطة متغيرة. على وجه الخصوص، قام EDDC بتنشيط إنتاج violacein بنسبة 100% عند التراكيز المثبته الدنيا (CMI) وتحت CMI. تم تلاحظ منطقة مضادة للتقويم الأكثر فعالية عند CMI يبلغ  $0.8 \pm 19.5$  ملم لـ EDDC. بالنسبة لحركية التشكيل الخلوية للبكتيريا وبتريكز 100 ميكروغرام/مل، كانت النسبة الأعلى للتنشيط  $1.20 \pm 38.20$  % لـ EDDC. بالنسبة لنشاط تنشيط التآكل، تم تقييم سلوك المستخلصات المدروسة والجسيمات النانوية لأوكسيد الزنك (NPs-ZnO) المَحَيَّة بيولوجياً من مستخلصات *Daucus crinitus* لحماية فولاذ الكربون API 5L X60 في وسط حمضي (HCl 1M). أظهرت القياسات الكهروكيميائية أن أعلى كفاءة للتنشيط تم ملاحظتها باستخدام EBCN (90,01% عند 400 جزء في المليون عند 298 كلفن)، تليها EBDC، التي تحسنت عند استخدام جسيماتها المقابلة (NPs-EBDC) عند 800 جزء من المليون و 293 كلفن (80.20 و 91.20% على التوالي). أظهر التقييم اللوني لمنتجات التآكل أن كميات البوليفينولات تقل بعد عملية تنشيط التآكل، بالإضافة إلى انخفاض تركيز أيونات الحديد ( $Fe^{+2}$ ). أظهر تحليل MEB-EDS كفاءة المثبطات، وخصوصاً NPs التي أكدت التحسين المورفولوجي للسطح. بشكل عام، تُظهر الاختبارات أن المستخلصات، وخاصة EBCN و EDCN، تظهر أنشطة بيولوجية مهمة، بينما توفر EBCN و EBDC وجسيماتها النانوية حماية فعالة ضد التآكل، مما يؤكد إمكاناتها كمثبطات واعدة.

**الكلمات المفتاحية:** *Clinopodium nepeta*، *Daucus crinitus*، HPLC-DAD، نشاطات بيولوجية، نشاط مضاد للتآكل.



L'objectif de cette recherche était d'identifier la composition phénolique, certaines activités biologiques ainsi que l'activité anticorrosive de deux espèces du nord-est de l'Algérie, à savoir *Clinopodium nepeta* (CN) et *Daucus crinitus* (DC). Chaque plante a été extraite par trois solvants de polarité croissante : Dichlorométhane (D), Acétate d'Ethyle (A) et n-Butanol (B) conduisant à la réalisation de trois extraits (E) différents pour chacune. Un total de six extraits a été obtenu : (EDCN), (EACN) et (EBCN) pour l'espèce *Clinopodium nepeta* ainsi que (EDDC), (EADC) et (EBDC) pour l'espèce *Daucus crinitus*. La composition chimique des plantes étudiées a été déterminée par HPLC-DAD. L'activité antioxydante a été testée par DPPH<sup>•</sup>, ABTS<sup>•+</sup>, GOR, CUPRAC, Phenanthroline et FRAP. L'activité enzymatique a été évaluée pour la cholinestérase, l' $\alpha$ -amylase et la tyrosinase. Parallèlement, l'activité antimicrobienne a été testée par l'inhibition de la production de violacéine, la communication cellulaire de quorum de *Chromobacterium violaceum*, ainsi que la motilité d'essaim sur *Pseudomonas aeruginosa*. L'activité anticorrosive a également été évaluée en utilisant la gravimétrie ainsi que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour les extraits et les nanoparticules de zinc de la plante *Daucus crinitus*. Concernant l'activité antioxydante, l'EBCN était le plus actif dans les tests DPPH<sup>•</sup> et GOR, tandis que l'EDCN a montré la plus forte activité pour le test ABTS<sup>•+</sup>. Dans d'autres essais, l'EADC a montré l'activité la plus élevée pour les tests CUPRAC et Phenanthroline, tandis que dans le test FRAP, l'EBDC avait une valeur de  $A_{0.5}$  meilleure que les standards ( $02,42 \pm 0,98 \mu\text{g/mL}$ ). En outre, l'EDCN a montré une efficacité significative dans l'inhibition de l'activité enzymatique pour l'AcChE et la BuChE. Pour l'inhibition de l' $\alpha$ -amylase, seul l'EDDC a présenté une valeur de  $CI_{50}$  inférieure à celle de l'acarbose, avec une  $CI_{50}$  de  $115,17 \pm 0,30 \mu\text{g/mL}$ . L'activité antimicrobienne a révélé que tous les extraits présentaient des activités variables. En particulier, l'EDDC a inhibé la production de violacéine à 100 % aux concentrations minimales inhibitrices (CMI) et sous CMI. La zone anti-quorum la plus efficace a été notée à une CMI de  $19,5 \pm 0,8 \text{ mm}$  pour l'EDDC. Pour la motilité de l'essaimage bactérien à  $100 \mu\text{g/mL}$ , le pourcentage d'inhibition le plus élevé était de  $38,20 \pm 1,20 \%$  pour l'EDDC. En ce qui concerne l'activité d'inhibition de la corrosion, le comportement des extraits étudiés et des nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs-ZnO) biosynthétisées à partir des extraits de *Daucus crinitus* pour la protection de l'acier au carbone API 5L X60 en milieu acide (HCl 1 M). Les mesures électrochimiques ont montré que l'efficacité d'inhibition la plus élevée a été observée avec l'utilisation de l'EBCN (90,01% à 400 ppm à 293 K), suivi de l'EBDC, qui s'est amélioré lorsque ses nanoparticules correspondantes (NPs-EBDC) ont été utilisées à 800 ppm et 293 K (80,20 et 91,20 % respectivement). L'évaluation colorimétrique des produits de corrosion a démontré que les quantités de polyphénols diminuaient après le processus d'inhibition de corrosion, ainsi qu'une diminution des intensités des ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ). L'analyse MEB-EDS a montré la présence des inhibiteurs et en particulier les NPs a confirmé l'amélioration



morphologique de la surface. L'ensemble des tests démontre que les extraits, en particulier l'EBCN et l'EDCN, présentent des activités biologiques importantes, tandis que l'EBCN, l'EBDC et leurs NPs offrent une protection efficace contre la corrosion, confirmant leurs potentiels en tant qu'inhibiteurs prometteurs.

**Mots-clés :** *Clinopodium nepeta*, *Daucus crinitus*, HPLC-DAD, Activités biologiques, Activité anticorrosive.






---



---

**TABLE DE MATIÈRE**

Introduction.....	2
Partie A : Bibliographie et techniques expérimentales .....	3
Chapitre I : Synthèse bibliographique .....	4
I. 1. Présentation des plantes étudiées.....	5
I. 1. 1. Composition des plantes .....	5
I. 1. 2. Famille des <i>Lamiaceae</i> .....	6
I. 1. 2. 1. Intérêt nutritionnel et pharmacologique .....	7
I. 1. 2. 2. Étude botanique du <i>Clinopodium nepeta</i> .....	7
I. 1. 2. 2. 1. Nom botanique .....	7
I. 1. 2. 2. 2. Classification .....	8
I. 1. 2. 2. 3. Description.....	8
I. 1. 2. 2. 4. Travaux antérieurs .....	9
I. 1. 3. Famille des <i>Apiaceae</i> .....	9
I. 1. 3. 1. Intérêt nutritionnel et pharmacologique .....	10
I. 1. 3. 2. Étude botanique du <i>Daucus crinitus</i> .....	11
I. 1. 3. 2. 1. Nom botanique .....	11
I. 1. 3. 2. 2. Classification .....	11
I. 1. 3. 2. 3. Description.....	11
I. 1. 3. 2. 4. Travaux antérieurs .....	12
I. 2. Corrosion et anticorrosifs .....	12
I. 2. 1. Introduction.....	12
I. 2. 2. Définition .....	13
I. 2. 3. Classification.....	13
I. 2. 3. 1. Corrosion chimique .....	13
I. 2. 3. 2. Corrosion électrochimique .....	13
I. 2. 3. 3. Corrosion biochimique.....	13
I. 2. 4. Formes de corrosion.....	14



I. 2. 4. 1. Corrosion uniforme .....	14
I. 2. 4. 2. Corrosion galvanique .....	14
I. 2. 4. 3. Corrosion par crevasse .....	15
I. 2. 4. 4. Corrosion par piqûre.....	15
I. 2. 4. 5. Corrosion inter-granulaire .....	15
I. 2. 4. 6. Corrosion sélective.....	16
I. 2. 4. 7. Corrosion par érosion .....	16
I. 2. 4. 8. Corrosion mécanique.....	17
I. 2. 4. 9. Corrosion par frottement .....	17
I. 2. 4. 10. Corrosion par fatigue.....	18
I. 2. 4. 11. Corrosion sous contraintes .....	18
I. 2. 5. Facteurs influençant la corrosion .....	19
I. 2. 6. Corrosion des aciers en milieu acide .....	19
I. 2. 6. 1. Influence du pH.....	21
I. 2. 6. 2. Influence de la température .....	21
I. 2. 6. 3. Présence d'autres ions.....	22
I. 2. 7. Inhibiteurs de corrosion .....	22
I. 2. 7. 1. Définition .....	22
I. 2. 7. 2. Propriétés des inhibiteurs .....	22
I. 2. 7. 3. Classification.....	22
I. 2. 7. 3. 1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	23
a) Inhibiteurs organiques .....	23
b) Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	23
I. 2. 7. 3. 2. Selon leur effet sur les réactions électrochimiques .....	23
I. 2. 7. 3. 3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	24
I. 2. 7. 4. Inhibiteurs à base d'extraits végétaux.....	24
I. 3. Activités biologiques .....	26
I. 3. 1. Activité antioxydante .....	26
I. 3. 1. 1. Définition .....	26

I. 3. 1. 2. Métabolites secondaires des végétaux en tant qu'agents antioxydants puissants.....	27
I. 3. 1. 3. Polyphénols en tant qu'agents antioxydants.....	27
I. 3. 2. Activité inhibitrice des enzymes.....	28
I. 3. 2. 1. Activité inhibitrice de cholinestérase.....	28
I. 3. 2. 1. 1. Définition.....	28
I. 3. 2. 1. 2. Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs de cholinestérase.....	28
I. 3. 2. 2. Activité inhibitrice de tyrosinase.....	29
I. 3. 2. 2. 1. Définition.....	29
I. 3. 2. 2. 2 Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs de la tyrosinase.....	29
I. 3. 2. 3. Activité antidiabétique.....	29
I. 3. 2. 3. 1. Définition.....	29
I. 3. 2. 3. 2. Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs d' $\alpha$ -amylase.....	30
I. 3. 3. Activité Antimicrobienne.....	30
I. 3. 3. 1. Résistance microbienne, biofilms et quorum sensing.....	30
I. 3. 3. 1. 1. Que ce qu'un biofilm ?.....	31
I. 3. 3. 1. 2. Quorum sensing (QS).....	31
I. 3. 3. 1. 3. Régulation du biofilm par QS.....	31
I. 3. 3. 1. 4. Inhibiteurs de QS issus de plantes médicinales.....	32
I. 3. 3. 2. Mobilité des bactéries.....	32
I. 3. 3. 2. 1. Motilité bactérienne de type swarming.....	33
I. 4. Nanoscience et nanotechnologie.....	33
I. 4. 1. Nanoparticules d'oxydes métalliques.....	34
I. 4. 2. Synthèse des nanoparticules.....	35
I. 4. 2. 1. Méthode biologique.....	35
I. 4. 2. 1. 1. Nanoparticules d'oxyde de zinc.....	36
I. 4. 2. 1. 2. Applications des nanoparticules d'oxyde de zinc.....	37
Chapitre II : matériels et méthodes.....	38
II. 1. Matériels.....	39
II. 1. 1. Matériel végétal.....	39



---

II. 1. 2. Matériaux.....	39
II. 1. 3. Milieu corrosif.....	39
II. 2. Méthodes.....	39
II. 2. 1. Étude phytochimique.....	39
II. 2. 1. 1. Préparations des extraits phénoliques.....	39
II. 2. 1. 2. Bio-synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs).....	39
II. 2. 1. 3. Analyses qualitatives et quantitatives.....	40
II. 2. 1. 3. 1. Taux des polyphénols.....	40
II. 2. 1. 3. 2. Taux des flavonoïdes.....	40
II. 2. 1. 3. 3. Détermination de la composition chimique des extraits par l'HPLC-DAD.....	40
II. 2. 2. Activité anti corrosive.....	41
II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique.....	41
II. 2. 2. 2. Techniques électrochimiques.....	41
II. 2. 2. 2. 1. Techniques stationnaires.....	42
a) Potentiel en circuit ouvert (OCP).....	42
b) Courbes de polarisations.....	43
II. 2. 2. 2. 2. Techniques non stationnaires.....	44
a) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	44
➤ Principe.....	44
➤ Illustration graphique.....	45
➤ Modélisation de circuits électriques équivalents.....	45
➤ Analyse des diagrammes de Nyquist.....	46
II. 2. 3. Analyse de la morphologie superficielle par (MEB-EDS).....	48
II. 2. 4. Activité antioxydante.....	49
II. 2. 4. 1. Piégeage radicalaire du DPPH'.....	49
II. 2. 4. 2. Piégeage radicalaire du ABTS <sup>++</sup> .....	49
II. 2. 4. 3. Piégeage radicalaire du galvinoxyl (GOR).....	49
II. 2. 4. 4. Capacité antioxydante de réduction cuprique (CUPRAC).....	49
II. 2. 4. 5. Méthode de phénanthroline.....	50

---



II. 2. 4. 6. Pouvoir Antioxydant de Réduction Ferrique (FRAP) .....	50
II. 2. 5. Activité inhibitrice d'enzymes.....	50
II. 2. 5. 1. Activité anticholinestérase .....	50
II. 2. 5. 2. Activité inhibitrice d' $\alpha$ -amylase .....	50
II. 2. 5. 3. Activité anti-tyrosinase .....	51
II. 2. 6. Activité antimicrobienne .....	51
II. 2. 6. 1. Inhibition du violacéine de <i>C. violaceum</i> CV12472.....	51
II. 2. 6. 2. Inhibition du quorum-sensing de <i>C. violaceum</i> CV026.....	52
II. 2. 6. 3. Inhibition de motilité bactérienne de type swarming de <i>P. aeruginosa</i> PA01 .....	52
Partie B : Résultats et discussion .....	53
Chapitre III : Composition chimique et activité biologique .....	54
III. 1. Composition chimique des extraits des plantes .....	55
III. 1. 1. Taux des polyphénols totaux et des flavonoïdes.....	55
III. 1. 2. HPLC-DAD.....	56
III. 2. Évaluation de l'activité enzymatique.....	61
III. 3. Évaluation de l'activité antioxydante .....	64
III. 4. Évaluation de l'activité antibactérienne.....	67
III. 4. 1. Pourcentage d'inhibition de la violacéine et inhibition de la détection du quorum.....	67
III. 4. 2. Inhibition de la motilité d'essaimage des extraits sur <i>P. aeruginosa</i> PA01 .....	69
Chapitre IV : Évaluation de l'activité anticorrosive .....	71
IV. 1. Étude gravimétrique .....	72
IV. 1. 1. Isothermes d'adsorption.....	75
IV. 1. 2. Paramètres thermodynamiques .....	78
IV. 1. 3. Paramètres d'activation du processus de corrosion .....	81
IV. 2. Étude électrochimique .....	86
IV. 2. 1. Potentiel de corrosion.....	86
IV. 2. 2. Polarisation potentiodynamique.....	86
IV. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	91
IV. 2. 4. Relation structure-activité.....	96



IV. 3. Évaluations supplémentaires concernant les extraits de <i>Daucus crinitus</i> .....	98
IV. 3. 1. Évaluation colorimétrique des produits de corrosion .....	98
IV. 3. 1. 1. Évolution de la teneur en composés phénoliques des extraits de <i>Daucus crinitus</i> . .....	98
IV. 3. 1. 2. Détermination quantitative des ions ferreux .....	99
IV. 3. 3. Évaluation morphologique de la surface par MEB-EDS .....	100
Conclusion .....	104
Références.....	108
Annexe .....	122





---

---

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I. 1 :</b> Composants majoritaires des huiles essentiels de <i>Clinopodium nepeta</i> poussant dans différents pays.....	9
<b>Tableau I. 2 :</b> Différents facteurs influençant la corrosion.....	19
<b>Tableau I. 3 :</b> Exemples d'antioxydants enzymatiques et non enzymatiques.....	26
<b>Tableau II. 1 :</b> Explication des éléments électriques clés d'un schéma équivalent dans le contexte du logiciel.....	46
<b>Tableau III. 1 :</b> Valeurs des concentrations des extraits en polyphénols et en flavonoïdes par rapport à l'équivalent de l'acide gallique et de la quercétine, respectivement ( $\mu\text{g}$ par mg d'extrait). .....	55
<b>Tableau III. 2 :</b> Composition des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> en composés phénoliques déterminée par HPLC-DAD ( $\mu\text{g/g}$ ). .....	56
<b>Tableau III. 3 :</b> Composition des extraits de <i>Daucus crinitus</i> en composés phénoliques déterminée par HPLC-DAD ( $\mu\text{g/g}$ ). .....	58
<b>Tableau III. 4 :</b> Activités inhibitrices des enzymes (cholinestérase, tyrosinase, $\alpha$ -amylase) des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> et de <i>Daucus crinitus</i> . .....	63
<b>Tableau III. 5 :</b> Activité antioxydante des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> et de <i>Daucus crinitus</i> en $\mu\text{g/mL}$ . .....	65
<b>Tableau III. 6 :</b> Pourcentage d'inhibition de la violacéine et inhibition de la détection du quorum (zones de diamètre) des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> et <i>Daucus crinitus</i> . .....	68
<b>Tableau III. 7 :</b> Activités anti-essaimage des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> et <i>Daucus crinitus</i> sur <i>P. aeruginosa</i> PA01. ....	69
<b>Tableau IV. 1 :</b> Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier étudié dans la solution corrosive contenant différentes concentrations des extraits de <i>Daucus crinitus</i> à différentes températures. ....	73
<b>Tableau IV. 2 :</b> Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier dans une solution HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> à différentes températures. ....	74
<b>Tableau IV. 3 :</b> Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorption des extraits de <i>Daucus crinitus</i> et de <i>Clinopodium nepeta</i> . ....	76
<b>Tableau IV. 4 :</b> Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption de EDDC, EADC et EBDC dans une solution de HCl (1 M) .....	79
<b>Tableau IV. 5 :</b> Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption de EDCN, EACN et EBCN dans une solution de HCl (1 M). .....	80





<b>Tableau IV. 6 :</b> Différentes paramètres d'activation des extraits de <i>Daucus crinitus</i> à différentes concentrations dans une solution de HCl (1 M). .....	81
<b>Tableau IV. 7 :</b> Différentes paramètres d'activation des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> à différentes concentrations dans une solution de HCl (1 M). .....	81
<b>Tableau IV. 8 :</b> Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) contenant différentes concentrations des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> à 293K.....	89
<b>Tableau IV. 9 :</b> Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Daucus crinitus</i> à 293K.....	90
<b>Tableau IV. 10 :</b> Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Daucus crinitus</i> et leur NPs à 293 K.....	90
<b>Tableau IV. 11 :</b> Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> à 293K. ....	94
<b>Tableau IV. 12 :</b> Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Daucus crinitus</i> à 293 K.....	95
<b>Tableau IV. 13 :</b> Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) contenant différents extraits de <i>Daucus crinitus</i> et leur NPs aux concentrations optimales à 293 K. ....	95
<b>Tableau IV. 14 :</b> Concentrations de $Fe^{2+}$ générées dans les solutions d'essai sans et avec les extraits de <i>Daucus crinitus</i> et de leurs NPs. ....	99
<b>Tableau IV. 15 :</b> Quantité des éléments déposés sur de la surface de l'acier API 5L X60 sans et avec l'ajout des extraits de <i>Daucus crinitus</i> et leurs NPs obtenus par l'EDS. ....	101





## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I. 1 :</b> Carte de distribution géographique des Lamiaceae.....	7
<b>Figure I. 2 :</b> Photo illustrent l'espèce <i>Clinopodium nepeta</i> .....	9
<b>Figure I. 3 :</b> Carte de distribution géographique des Apiaceae. ....	10
<b>Figure I. 4 :</b> Photo illustrent l'espèce <i>Daucus crinitus</i> .....	12
<b>Figure I. 5 :</b> Corrosion uniforme d'un acier.....	14
<b>Figure I. 6 :</b> Corrosion galvanique au niveau d'un boulon moins noble.....	14
<b>Figure I. 7 :</b> Piqûre de corrosion d'une pipe en acier. ....	15
<b>Figure I. 8 :</b> Corrosion inter-granulaire d'un acier inoxydable. ....	16
<b>Figure I. 9 :</b> Photographie métallographique illustrant la corrosion sélective d'un laiton.....	16
<b>Figure I. 10 :</b> Corrosion-érosion d'un tube de transport d'eau en cuivre.....	17
<b>Figure I. 11 :</b> Corrosion sous contraintes d'un alliage de cuivre.....	17
<b>Figure I. 12 :</b> Frottement par corrosion d'un disque de frein automobile.....	18
<b>Figure I. 13 :</b> Rupture due à la corrosion par fatigue d'un tube d'économiseur à basse pression [59]. ....	18
<b>Figure I. 14 :</b> Variation de la vitesse à laquelle l'acier se corrode en fonction du pH.....	21
<b>Figure I. 15 :</b> Motilité de type swarming chez différentes espèces bactériennes : (A) <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , (B) <i>Bacillus subtilis</i> , (C) <i>Proteus mirabilis</i> .....	33
<b>Figure I. 16 :</b> Mécanisme possible de formation des nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extraits d'écorce de ramboutan .....	36
<b>Figure II. 1 :</b> Cellule a trois électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques.....	42
<b>Figure II. 2 :</b> Évaluation du potentiel (E) en fonction du temps d'immersion (T).....	43
<b>Figure II. 3 :</b> Détermination du courant $i_c$ de corrosion par la méthode de droites de Tafel. ....	44
<b>Figure II. 4 :</b> Illustration dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique liée à un processus de transfert de charge .....	45
<b>Figure II. 5 :</b> Diagramme de Nyquist et son circuit équivalent dans le contexte d'une réaction de transfert de charges, a) d'une électrode de surface idéal b) d'une électrode de surface hétérogène .....	47
<b>Figure II. 6 :</b> Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent adéquat présentant l'influence de l'impédance de diffusion .....	48
<b>Figure II. 7 :</b> Illustration du diagramme de Nyquist et son circuit équivalent pour une substance adsorbée à la surface d'une électrode .....	48
<b>Figure III. 1 :</b> Chromatogrammes HPLC-DAD des composés phénoliques ; (A) : standards, (B) : EDCN, (C) : EACN, (D) : EBCN.....	58





<b>Figure III. 2 :</b> Chromatogrammes HPLC-DAD des composés phénoliques ; (A) : standards, (B) : EDDC, (C) : EADC, (D) : EBDC. ....	60
<b>Figure IV. 1 :</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich de : a) EDDC, b) EADC et c) EBDC à températures différentes.....	77
<b>Figure IV. 2 :</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich de : a) EDCN, b) EACN et c) EBCN à différentes températures.....	78
<b>Figure IV. 3 :</b> Droites de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ des extraits de : a) <i>Daucus crinitus</i> , b) <i>Clinopodium nepeta</i> à différentes températures. ....	79
<b>Figure IV. 4 :</b> Graphes d'Arrhenius de $\ln VC$ en fonction de $1/T$ pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M de : a) EDDC, b) EADC et c) EBDC.....	83
<b>Figure IV. 5 :</b> Graphes d'Arrhenius de $\ln VC$ en fonction de $1/T$ pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) de : a) EDCN, b) EACN et c) EBCN.....	83
<b>Figure IV. 6 :</b> Graphiques d'Arrhenius de $\ln VC/T$ en fonction de $1/T$ pour l'API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec l'ajout des différentes concentrations de <i>Daucus crinitus</i> ; a) EDDC, b) EADC, et c) EBDC.....	84
<b>Figure IV. 7 :</b> Tracés d'Arrhenius de $\ln VC/T$ en fonction de $1/T$ pour l'API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M sans et avec l'ajout des différentes concentrations de <i>Clinopodium nepeta</i> ; a) EDCN, b) EACN, et c) EBCN.....	85
<b>Figure IV. 8 :</b> Évolution du potentiel de corrosion a circuit ouvert (OCP) de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) à 293K. ....	86
<b>Figure IV. 9 :</b> Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec différentes concentrations des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> ; a) EDCN, b) EACN, et c) EBCN.....	87
<b>Figure IV. 10 :</b> Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec différentes concentrations des extraits de <i>Daucus crinitus</i> ; a) EDDC, b) EADC, et c) EBDC.....	88
<b>Figure IV. 11 :</b> Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec des concentrations optimales des NPs : a) EDDC et ses NPs, b) EADC et ses NPs, et c) EBDC et ses NPs de la plante <i>Daucus crinitus</i> .....	89
<b>Figure IV. 12 :</b> Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des extraits de <i>Clinopodium nepeta</i> ; a) EDCN, b) EACN et c) EBCN.....	92
<b>Figure IV. 13 :</b> Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des extraits de <i>Daucus crinitus</i> ; a) EDDC, b) EADC et c) EBDC. ....	93





<b>Figure IV. 14 :</b> Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des NPs de <i>Daucus crinitus</i> : a) EDDC-NPs, b) EADC-NPs et c) EBDC-NPs aux concentrations optimales. ....	93
<b>Figure IV. 15 :</b> Circuit électrique équivalent utiliser pour la simulation des données d'impédance des extraits étudiées. ....	94
<b>Figure IV. 16 :</b> Structures des molécules identifiées ; (A) : présentes dans les deux plantes, (B) : uniquement dans <i>Clinopodium nepeta</i> (C) : uniquement dans <i>Daucus crinitus</i> . ....	98
<b>Figure IV. 17 :</b> Teneur en composés phénoliques des extraits de <i>Daucus crinitus</i> avant et après les tests de corrosion à des concentrations optimales (EDDC à 900 ppm, EADC à 600 ppm et EBDC à 800 ppm) à 293 K.....	98
<b>Figure IV. 18 :</b> Effet des extraits de <i>Daucus crinitus</i> et de leurs NPs sur les quantités de Fe <sup>2+</sup> générées dans des solutions d'acide chlorhydrique 1 M. ....	99
<b>Figure IV. 19 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M.....	101
<b>Figure IV. 20 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 900 ppm de EDDC. ....	101
<b>Figure IV. 21 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 600 ppm de EADC. ....	102
<b>Figure IV. 22 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 800 ppm de EBDC.....	102
<b>Figure IV. 23 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 900 ppm de EDDC-NPs. ....	102
<b>Figure IV. 24 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 600 ppm de EADC-NPs.....	103
<b>Figure IV. 25 :</b> Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 800 ppm de EBDC-NPs.....	103

## LISTE DES SCHÉMAS

<b>Schéma I. 1 :</b> Classification des polyphénols.....	6
<b>Schéma I. 2 :</b> Corrosion par crevasse entre un métal et un matériau inerte.....	16
<b>Schéma I. 3 :</b> Schéma illustrant la corrosion sous contrainte.....	20
<b>Schéma I. 4 :</b> Diagramme illustrant la corrosion localisée sous une croissance de rouille.....	22





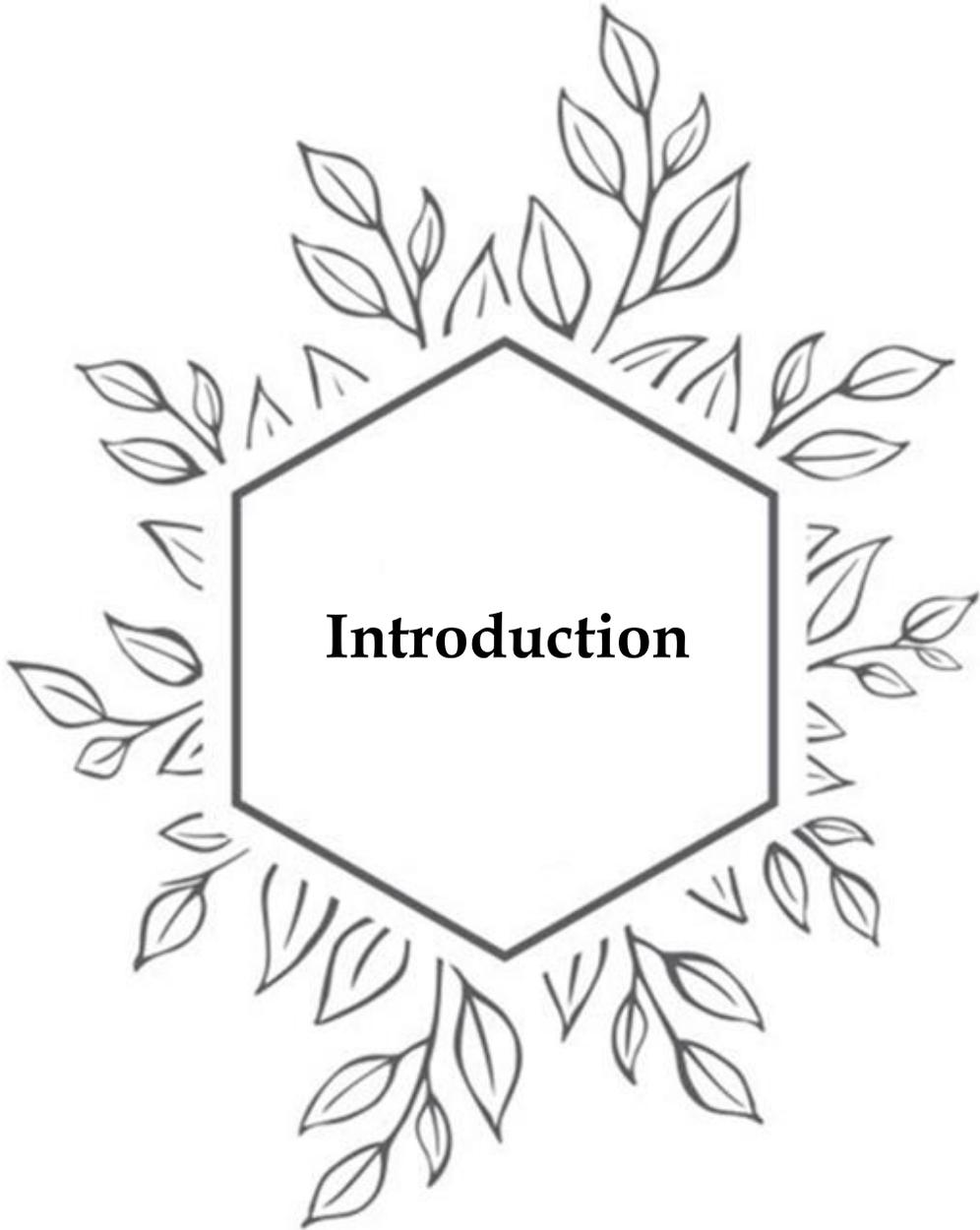
---

---

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

- A<sub>0.50</sub>** : Concentration à laquelle l'absorbance est de 0,50.
- ABTS** : Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique).
- AcChE** : Acétylcholinestérase.
- BuChE** : Butyrylcholinestérase.
- BHA** : Butylhydroxyanisole.
- BHT** : Butylhydroxytoluène.
- EPC** : Élément à phase constante.
- CEE** : Circuit électrique équivalent.
- CUPRAC** : Cupric Reducing Antioxidant Capacity.
- DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle.
- DTNB** : Acide 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoïque)
- SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.
- ECS** : Électrode au calomel saturée
- EAG** : Équivalent d'acide gallique.
- HPLC-DAD** : High-performance liquid chromatography with diode-array detection.
- CI<sub>50</sub>** : Concentration inhibitrice à 50 %
- L-DOPA** : L-3,4-dihydroxyphénylalanine
- MEB** : Microscope électronique à balayage.
- BMH** : Bouillon Mueller-Hinton
- OCP** : Potentiel en circuit ouvert
- EQ** : Équivalent de quercétine
- QS** : Quorum sensing
- TFC** : Teneur totale en flavonoïdes
- TPC** : Teneur totale en composés phénoliques
- TR** : Temps de rétention
- VC** : Vitesse de corrosion
- EI%** : Efficacité d'inhibition
- EDS** : Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X
- GOR** : Piégeage radicalaire du galvinoxyl
- FRAP** : Ferric reducing antioxidant power







À travers l'histoire, les êtres humains ont utilisé les plantes pour traiter des maladies légères comme le rhume ou la toux, ainsi que des maladies plus graves. La médecine traditionnelle n'a pas été guidée par le hasard, mais plutôt par l'expérience où les gens ont reconnu les diverses capacités pharmacologiques (activités antioxydantes, antiinflammatoires, analgésiques, etc.) des plantes. Les traditions humaines ont su développer la connaissance et l'utilisation des plantes médicinales pour vaincre la souffrance et pour améliorer la santé humaine [1, 2].

Les plantes constituent une excellente source de composés bioactifs, tels que les acides phénoliques, les flavonoïdes, anthocyanes, les tanins, les vitamines et les caroténoïdes, qui peuvent être utilisés en tant que produits pharmacologiquement actifs [3]. Il est à souligner que la phytothérapie demeure l'alternative la plus employée dans les produits antiseptiques, bactéricides, antifongiques, antivirales, antimitotiques, hormonales, antirhumatismales, circulatoires, antidiabétiques, immunostimulants, hyper ou hypotensifs, tonifiants, antispasmodiques, stomachiques et hépatiques [4].

La corrosion a un impact sur la plupart du secteur industriel et peut entraîner des coûts de plusieurs milliards de dollars chaque année pour la prévention et le remplacement de la maintenance. [5]. Les inhibiteurs chimiques de corrosion jouent un rôle crucial dans les stratégies de protection et de mitigation pour ralentir la corrosion [6]. Les inhibiteurs les plus efficaces et performants sont les composés organiques qui possèdent des liaisons  $\pi$ , des hétéroatomes (P, S, N et O) ainsi que des composés inorganiques tels que les chromates, dichromates, nitrates et autres [7-9]. Cependant, l'utilisation de ces composés a été remise en question, récemment, en raison des effets néfastes qu'ils ont provoqué dans l'environnement [10].

De ce fait, plusieurs recherches ont étudié les propriétés des produits naturels utilisés en tant qu'agents antioxydants, antimicrobiens, antitumoraux [11], et anticorrosifs [12]. Ces recherches sont principalement motivées par les effets toxiques des produits synthétiques utilisés dans l'industrie [11], la résistance bactérienne aux médicaments ou, encore plus, la quête de nouvelles substances agissant contre la croissance bactérienne et la formation de biofilms [13-15].

L'Algérie bénéficie d'une gamme variée de climats et de sols grâce à son emplacement géographique distinctif dans le bassin méditerranéen. Sa vaste superficie et son relief, permettent le développement d'une flore riche et diversifiée comprenant plus de 3139 espèces de plantes sauvages et naturalisées qui poussent dans le pays et font partie de l'identité de la communauté [1].

Ainsi, le présent travail visait à documenter certains effets biologiques de divers extraits de plantes sélectionnées du nord-est Algérien appartenant à la famille des *Apiaceae* : *Daucus crinitus*, et à la famille des *Lamiaceae* : *Clinopodium nepeta*. L'un des motifs qui suscite l'intérêt pour ce





sujet, est la diversité des plantes et leur contenu en produits naturels pouvant avoir des avantages thérapeutiques et anticorrosifs.

Dans la présente étude, les objectifs suivants comprennent :

- La quantification des teneurs en polyphénols et flavonoïdes ;
- La caractérisation par HPLC-DAD des composés phénoliques présents dans les extraits végétaux étudiés ;
- L'évaluation in vitro de l'activité antioxydante en utilisant les tests de piégeage des radicaux DPPH<sup>•</sup> et ABTS<sup>•+</sup>, GOR, par des ions métalliques CUPRAC et FRAP ou par les essais de chélation des métaux en utilisant la Phenanthroline.
- L'évaluation des propriétés d'inhibition enzymatiques contre l'acétylcholinestérase, l' $\alpha$  amylase et la tyrosinase ;
- L'évaluation de l'activité antimicrobienne et du potentiel inhibiteur de production de violacéine, anti quorum sensing et anti motilité de type swarming ;
- L'évaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X60, en utilisant les méthodes gravimétrique et électrochimiques ;
- La caractérisation de l'acier traité en utilisant le MEB-EDS ainsi que des méthodes spectroscopiques pour la quantification des produits de corrosion.



**Partie A:**  
**Bibliographie et**  
**techniques expérimentales**







## **I. 1. Présentation des plantes étudiées**

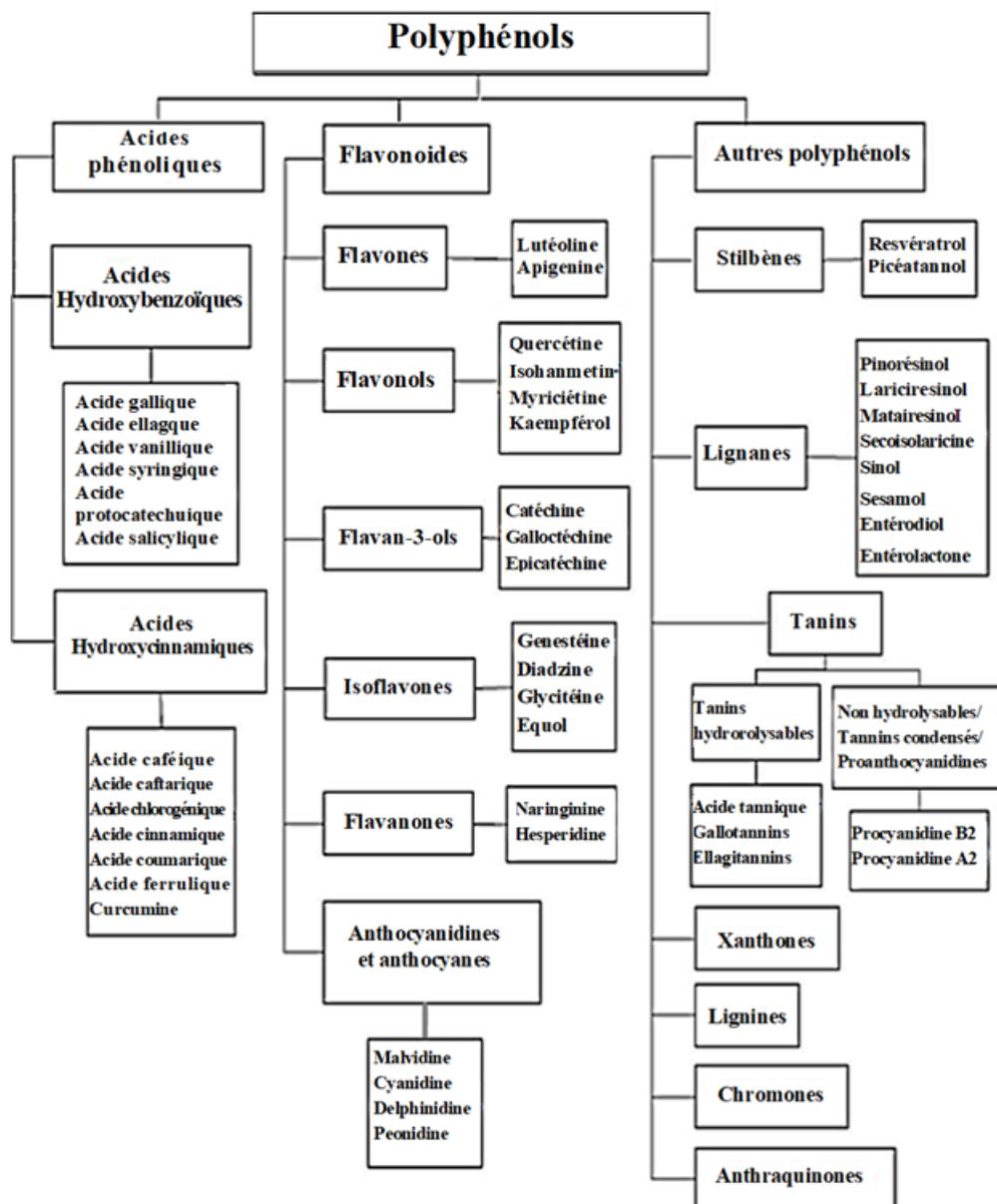
### **I. 1. 1. Composition des plantes**

En général, les produits naturels sont des composés chimiques ou des substances produites par des organismes vivants. Cela peut être réparti en deux catégories principales, à savoir les métabolites primaires et les métabolites secondaires. Les métabolites primaires sont des substances ayant des fonctions essentielles à la survie de l'organisme qui les produit. En revanche, les métabolites secondaires ne sont pas essentiels à la survie, mais servent à accroître la compétitivité de l'organisme dans son environnement.

Les métabolites secondaires constituent l'objet d'étude de la chimie des produits naturels. La variabilité structurale remarquable de ces composés a suscité la curiosité des chimistes, tandis que les activités biologiques des produits naturels ont inspiré l'industrie pharmaceutique dans la recherche de nouvelles molécules bioactives. Cette stratégie s'est révélée extrêmement fructueuse : jusqu'à l'avènement de la génétique moléculaire, la chimie des produits naturels était la principale source d'innovation dans le développement de médicaments. Un nombre impressionnant de composés ont été purifiés et leurs structures élucidées au cours des quatre dernières décennies. Ni la conception assistée par ordinateur de médicaments ni la chimie combinatoire n'ont surpassé la nature en tant que source de variabilité structurale [16].

Dans cette étude, le métabolite secondaire qui nous intéresse sont les polyphénols car ils sont bien connus comme composés bioactifs, la figure suivante montre la classification des polyphénols.





Shéma I. 1 : Classification des polyphénols [17].

### I. 1. 2. Famille des Lamiaceae

Les *Lamiaceae* tirent leur nom du genre Lamier, qui est la francisation du terme "Lamium" utilisé par les Romains pour désigner ces plantes. "Lamium" signifie "ortie" en référence à la ressemblance extérieure des larges feuilles dentelées de ces plantes avec celles de l'ortie. Autrefois appelées Labiacées, ce nom dérive du latin "labia" qui signifie "lèvre", en référence à la caractéristique des fleurs de ces plantes qui ont une forme de "gueule" entourée de deux lèvres [18].

Les plantes appartenant à cette famille sont généralement caractérisées par leur caractère aromatique et la production d'huiles essentielles. Ce sont des plantes herbacées, annuelles ou vivaces, avec des tiges quadrangulaires mesurant entre 30 et 150 cm de hauteur. Elles possèdent



des fleurs attrayantes à symétrie bilatérale, dotées de deux lèvres, qui peuvent varier en couleur, variant du rose au rouge ou passant du violet au bleu [19]. Cette famille est l'une des familles largement répandue à travers le monde avec plus de 7000 espèces (Figure I.1) [20], mais elle est particulièrement présente dans les régions tropicales, tempérées et méditerranéennes. En Algérie, cette famille compte 28 genres et 146 espèces [21].

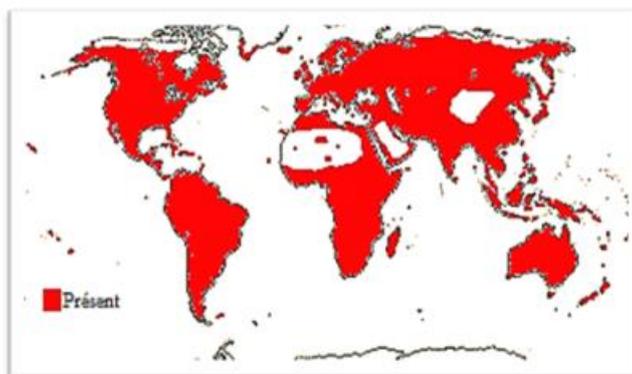


Figure I. 1 : Carte de distribution géographique des Lamiaceae [22].

### I. 1. 2. 1. Intérêt nutritionnel et pharmacologique

La famille des Lamiacées est l'une des principales sources de légumes et de plantes médicinales dans le monde. Les espèces telles que *Mentha* (menthe), *Thymus* (thym), *Salvia* (sauge), *Origanum* (origan), *Coleus* et *Ocimum* (basilic) sont largement utilisées comme légumes, arômes alimentaires et dans l'industrie du bois, notamment pour le genre *Tecton*. En culture ornementale d'intérieur, on trouve certaines espèces du genre *Savory* (*Satureja hortensis*), le crosne de *Tubifera*, *Salvia* et *Coleus* [23, 24]. En médecine traditionnelle africaine, les espèces de cette famille sont utilisées pour leurs propriétés antidiarrhéiques, diurétiques, antiseptiques, cicatrisantes et pour le traitement de nombreuses problèmes intestinaux et le météorisme comme le gonflement de l'abdomen par des gaz gastriques et intestinaux. Plusieurs plantes de cette famille ont été reconnues pour leur intérêt pharmacologique (antimicrobien, antioxydant, antiinflammatoire...) dans la littérature, tel que *Melissa officinalis* L., *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris*, *Nepeta cataria* L. et *Ocimum basilicum* L. [20].

### I. 1. 2. 2. Étude botanique du *Clinopodium nepeta*

#### I. 1. 2. 2. 1. Nom botanique

Cette espèce est appelée meuta, nabta en arabe, mentuccia nipitella en Italien, calament en français et calamin en anglais [21, 25]. Elle pourrait aussi être appelée avec d'autres synonymes : *Satureja calamintha* Scheele, *Calamintha nepetoides* Jord., *Calamintha officinalis* Moench., *Calamintha vulgaris* Clairv., *Satureja calamintha ssp. nepetoides* (Jord.) Br., *Calamintha thessala* Hausskn., *Satureja nepeta* (L.) Scheele. L., *Calamintha nepeta* L. et *Melissa nepeta*.



### I. 1. 2. 2. 2. Classification

La classification de cette plante est comme suit :

- **Règne** : Plantae Haeckel, 1866
- **Sous-Règne** : Viridaeplantae
- **Classe** : Equisetopsida C.Agardh, 1825
- **Sous-Classe** : Magnoliidae Novák ex Takht., 1967
- **Super-Ordre** : Asteranae Takht., 1967
- **Ordre** : Lamiales Bromhead, 1838
- **Famille** : Lamiaceae Martinov, 1820 [nom. cons.]
- **Sous-Famille** : Nepetoideae Burnett, 1835
- **Genre** : *Clinopodium* L., 1753
- **Espèce** : *Clinopodium nepeta* (L.) Kuntze, 1891

### I. 1. 2. 2. 3. Description

Cette plante appartient à la famille des Lamiaceae et est largement utilisée comme plante médicinale dans la médecine folklorique Algérienne ainsi comme assaisonnement culinaire. Elle se trouve largement répandue dans les zones méditerranéennes ainsi que dans le sud-ouest de l'Asie et en Amérique [25]. La plante est de taille moyenne, mesurant environ 40 à 80 cm de hauteur. Elle est recouverte de poils grisâtres, émettant une forte et déplaisante odeur. Elle arbore une tige courte et hautement ramifiée. Ses feuilles sont petites et recouvertes de poils de forme ovale avec un court pétiole (Figure I.2). Leur limbe est presque aussi large que long et finement dentelé. Les fleurs sont regroupées en inflorescences en cymes lâches et portées par des pédoncules. Le calice de la fleur conserve sa forme tubulaire à maturité, mesurant environ 6 à 7 mm, avec des dents presque égales, ceux situées en bas sont à peine légèrement plus longues que celles situées en haut. Les pétales de la fleur présentent une teinte rose ou violette, dépassant nettement la longueur du calice [21]. Cette plante pousse dans les pelouses, les forêts et les buissons, principalement dans la région du Tell et surtout en montagne.





*Figure I. 2 : Photo illustrent l'espèce Clinopodium nepeta [4].*

#### I. 1. 2. 2. 4. Travaux antérieurs

Les études phytochimiques menées sur les différentes espèces ont permis de constater que les constituants dominants contenant des huiles volatiles, des tanins, des composés phénoliques, des stérols [26] ainsi que des acides phénoliques (acide caféiques, acide rosmarinique) et des saponines [27]. Selon plusieurs études portant sur la composition des huiles essentielles provenant de différentes régions, on peut observer une grande variabilité chimique (tableau I.1).

*Tableau I. 1 : Composants majoritaires des huiles essentiels de Clinopodium nepeta poussant dans diffèrent pays.*

Origine	Composants majoritaires	Référence
Maroc	Borneol (34,52 %)	[28]
Algérie	Pulégone (39,5 %)	[29]
France	Menthone (43,4 %)	[30]
Espagne	Carvone (37,6%), 1,8-cinéole (34,9 %)	[25]
Italie	Carvone (38,7 %), Pulégone (58,85 %)	[31, 32]
Portugal	Isomenthone (35,8 % - 51,3 %)	[33]

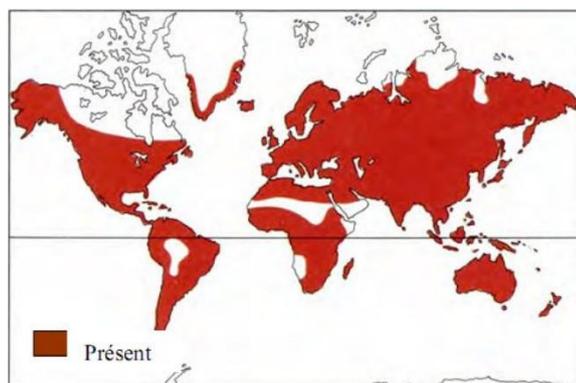
#### I. 1. 3. Famille des Apiaceae

Le terme "Apiaceae" provient des mots latins "Apis" et "Apium", qui signifient respectivement "abeille" et "céleri". Ce nom fait référence aux fleurs de cette famille qui attirent les abeilles, ainsi qu'à l'espèce la plus connue de cette famille. Elle est plus communément connue sous le nom "Ombellifères", qui dérive des mots latins "Umbella" et "Umbra", signifiant respectivement "Ombrelle" ou "Parasol" et "Ombre". Ce nom fait référence à l'inflorescence caractéristique de cette famille, appelée une ombelle, qui crée une forme d'ombre ou de parasol, offrant ainsi un peu de



protection contre le soleil [34]. Cette famille constitue un groupe important comprenant près de 3500 espèces réparties dans 463 genres [35].

Ce sont principalement des plantes herbacées, souvent aromatiques, qui sont généralement annuelles, bien qu'il puisse y avoir des espèces bisannuelles ou vivaces. Certaines plantes de cette famille, comme celles du genre *Ferula*, ne fleurissent qu'une fois par an. Les tiges sont occasionnellement vigoureuses et peuvent s'élever jusqu'à deux mètres de hauteur. Elles sont souvent cannelées, c'est-à-dire qu'elles présentent des sillons dans le sens de la longueur, et elles ont tendance à devenir creuses en raison de la résorption de la moelle. Les feuilles sont alternes, elles se disposent de manière alternée sur la tige. Elles peuvent être stipulées (présence de petites structures en forme de feuille appelées stipules) ou non. Les feuilles peuvent être entières ou composées, avec des folioles finement découpées. Les fleurs de ces plantes sont généralement petites en raison de l'inflorescence relativement compacte. Elles ont une symétrie pentamère, ce qui signifie qu'elles présentent une structure régulière en cinq parties. Les fleurs sont le plus souvent de couleur blanche, jaunâtre ou pourpre [34, 36]. En Algérie, les Apiaceae a peu pré compte 55 genres [21].



**Figure I. 3 :** Carte de distribution géographique des Apiaceae [37].

### I. 1. 3. 1. Intérêt nutritionnel et pharmacologique

Certains membres de la famille des Apiacées peuvent être consommés à des fins alimentaires. Les racines comestibles comprennent celles de la carotte (*Daucus carota* L.), du céleri (*Apium graveolens* L.), du maceron (*Smyrniolum olusatrum* L.) et du panais (*Pastinaca sativa* L.). De plus, les feuilles du persil (*Petroselinum crispum* L.) et du céleri peuvent également être consommées. Le cerfeuil (*Anthriscus cerefolium* L.), le persil et la coriandre sont depuis longtemps utilisés en cuisine comme condiments en raison des huiles essentielles produites par leurs canaux sécréteurs. Les racines et les pétioles d'*Angelica archangelica* L. peuvent être utilisées également en confiserie, en raison de leur richesse en glucides. En phytothérapie, on leur attribue principalement des propriétés digestives [38, 39], des propriétés antioxydantes, anti-tumorales et anti-inflammatoires. Par exemple, les graines d'*Ammi visnaga* ont été utilisées dans l'Égypte



ancienne en raison de leur capacité à stimuler la pigmentation de la peau. Des études antérieures ont confirmé ces effets bénéfiques [40, 41].

### **I. 1. 3. 2. Étude botanique du *Daucus crinitus***

#### **I. 1. 3. 2. 1. Nom botanique**

En latin, le terme "*Daucus*" signifie une carotte, tandis que "*crinitus*" signifie un objet possédant des poils longs, pouvant être traduit par "poilu" ou "chevelu". En référence à cette espèce, cet adjectif décrit les graines qui présentent une texture poilue. C'est la raison pour laquelle la plante est appelée "carotte à semences chevelues" dans l'encyclopédie méthodique botanique de 1811. Parmi les habitants de l'ouest algérien, cette espèce est couramment appelée "bouzeffour".

#### **I. 1. 3. 2. 2. Classification**

La classification de cette plante était comme suite :

- **Règne** : Plantae Haeckel, 1866.
- **Sous-Règne** : Viridiaeplantae.
- **Classe** : Equisetopsida C. Agardh, 1825.
- **Sous-Classe** : Magnoliidae Novák ex Takht., 1967.
- **Super-Ordre** : Asteranae Takht., 1967.
- **Ordre** : Apiales Nakai, 1930.
- **Famille** : Apiaceae Lindl., 1836.
- **Sous-Famille** : Apioideae Thorne ex P. Royen, 1983.
- **Genre** : *Daucus* L., 1753.
- **Espèce** : *Daucus crinitus* Desf., 1798.

#### **I. 1. 3. 2. 3. Description**

Les pédoncules de cette plante vivace soutiennent les ombelles. Les feuilles ont une forme linéaire et sont généralement divisées en 2 à 3 lobes avec des segments pointus et filiformes. Les feuilles basales sont lisses et s'étalent en forme de rosette, tandis que les feuilles supérieures sont coniformes. Les côtes finement pubescentes des fruits sont recouvertes d'une série d'épines douces jaunâtres ou rosées, qui mesurent de 1,5 à 2 fois le diamètre du fruit en longueur. Cette plante se trouve dans les bois et les forêts et est assez répandue dans tout le Tell algérien [21]. Cette espèce se distingue par la présence abondante de poils doux, allongés, de couleur blanchâtre ou violette sur ses graines. Les tiges de la plante sont principalement simples, avec parfois de légères ramifications, droites, rugueuses, légèrement striées et peuvent atteindre une hauteur de deux à trois pieds [42].





**Figure I. 4 :** Photo illustrent l'espèce *Daucus crinitus*.

#### **I. 1. 3. 2. 4. Travaux antérieurs**

Le screening phytochimique des extraits méthanolique et aqueux de la partie aérienne du *Daucus crinitus* a révélé la présence de diverses catégories de composés chimiques tels que les flavonoïdes, les tanins, les acides phénoliques, les coumarines, stéroïdes, sucres réducteurs et terpènes [43, 44]. Selon les analyses, l'extrait méthanolique présentait la concentration totale la plus élevée en composés phénoliques (130,19 µg d'acide gallique / mg d'extrait) [44]. La composition en acides gras des différentes parties était principalement caractérisée par la présence d'Acide laurique (17,5% à 18,1%) et également d'autres acides gras possédant des chaînes longues allant jusqu'à 22 atomes de carbone [45]. Les diverses parties de cette espèce ont montrées des différences qualitatives et quantitatives parmi les fractions insaponifiables. Les fractions insaponifiables des différentes parties ont révélé des quantités élevées de composés aliphatiques (83,4 % à 91,4 %). Les composants monoterpènes, diterpènes et sesquiterpènes n'étaient présents qu'en faibles pourcentages [45]. L'extrait méthanolique a exhibé une bonne activité antioxydante selon les méthodes DPPH• et FRAP [44]. De plus, une remarquable activité antimicrobienne a été observée dans les extraits organiques des tiges et des graines (CMI = 0,31-0,83 mg/mL contre le *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* et *Candida albicans*) [43]. La fraction insaponifiable de *Daucus crinitus* a également montrée des propriétés antimicrobiennes contre *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Candida albicans* [45].

### **I. 2. Corrosion et anticorrosifs**

#### **I. 2. 1. Introduction**

La corrosion est un phénomène de détérioration des matériaux causé par leur interaction physicochimique avec l'environnement. Ce processus entraine des altérations des propriétés du matériau, ce qui peut compromettre sa fonctionnalité et ses performances. Les mécanismes de





corrosion sont variés, conduisant à différentes formes de corrosion [46]. Dans les pays développés, les enchainements de la corrosion vont au-delà des couts économiques liés au gaspillage de matières premières, d'énergie et de temps. Elle engendre également des risques d'accidents mettant en jeu la sécurité publique et environnementale [47].

### **I. 2. 2. Définition**

La corrosion est un processus au cours duquel les métaux et les alliages réagissent avec des réactifs chimiques ou des agents contenus dans l'atmosphère, conduisant à leur conversion en oxydes, sulfures, carbonates ou autres sels plus stables dans leur environnement [48]. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique.

### **I. 2. 3. Classification**

#### **I. 2. 3. 1. Corrosion chimique**

Ce type de corrosion est un processus réactionnel se produisant entre le matériau et une phase gazeuse ou liquide. Quand cette corrosion se manifeste à des températures élevées, on l'appelle "corrosion sèche". Pendant ce processus, le métal subit une transformation par oxydation avec une réduction de l'agent oxydant qui se produit simultanément. Cela signifie que les atomes du métal se lient directement à l'oxydant, qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [49].

#### **I. 2. 3. 2. Corrosion électrochimique**

Ce processus représente une réaction électrochimique qui se déroule entre un matériau et un électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui permettent la circulation d'un courant électrique, comme dans le cas de la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué. Elle correspond à l'attaque des métaux dans les électrolytes en raison de l'hétérogénéité du système (métal-réactif). Elle englobe l'ensemble des réactions d'oxydoréduction qui conduisent à la formation de micro piles anode-cathode. Le courant électrique est généré par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode ainsi les zones constituant les anodes subissent une attaque. La quantité de courant traversant cette pile est proportionnelle à la quantité de métal qui se corrode [50].

#### **I. 2. 3. 3. Corrosion biochimique**

La corrosion biochimique est une forme d'attaque des matériaux métalliques causée par des bactéries, principalement dans les canalisations souterraines et les réservoirs. Le métabolisme de certaines bactéries entraîne la formation d'acide sulfurique qui corrode le métal. La lutte contre cette forme de corrosion est réalisée en injectant des agents bactéricides dans les environnements corrosifs [51, 52].



#### I. 2. 4. Formes de corrosion

Les produits et les aspects de la corrosion comme suit :

##### I. 2. 4. 1. Corrosion uniforme

C'est le type de corrosion le plus courant, qui se distingue par une perte de matière facilement contrôlable par des mesures simples, plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.5) [53].



*Figure I. 5 : Corrosion uniforme d'un acier.*

##### I. 2. 4. 2. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique (Figure I.6) doit son nom au fait qu'elle se produit lorsque deux métaux aux propriétés différentes entrent en contact physique ou électrique. Comme il s'agit d'un processus électrochimique, un électrolyte est également nécessaire. Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque [54].



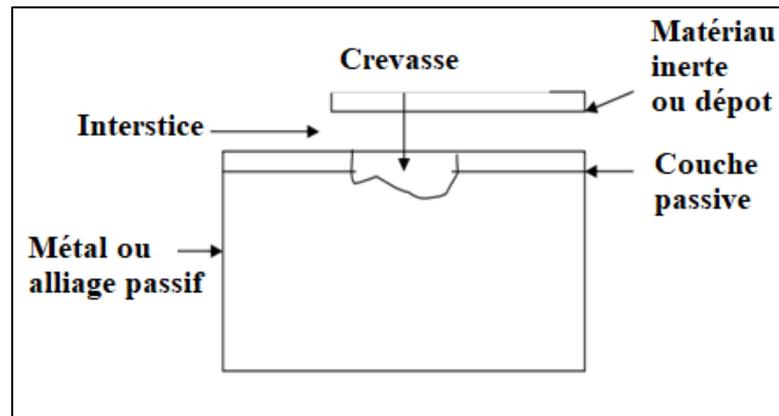
*Figure I. 6 : Corrosion galvanique au niveau d'un boulon moins noble.*





### I. 2. 4. 3. Corrosion par crevasse

Elle est causée par une disparité d'accès à l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique (Schéma I. 2). Cette corrosion sélective du métal se produit dans les fissures et autres zones où l'oxygène a une faible accessibilité [55].



*Schéma I. 2 : Corrosion par crevasse entre un métal et un matériau inerte.*

### I. 2. 4. 4. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres (Figure I. 7) se manifeste par des attaques localisées et intenses sous forme de petits trous dans le métal. À ces endroits, les trous créent une anode, la partie restante de la surface fonctionne comme une cathode. Alors que la surface réduite de l'anode ainsi que la surface étendue de la cathode engendrent un flux de courant intensif du côté anodique, cela conduit à une augmentation significative de la vitesse de corrosion [56].



*Figure I. 7 : Piqûre de corrosion d'une pipe en acier.*

### I. 2. 4. 5. Corrosion inter-granulaire

La corrosion se présente au niveau des interfaces entre les grains d'un matériau (Figure I. 8). Elle est généralement causée par la précipitation d'une phase, la formation préférentielle d'un





produit de corrosion, ou par la présence d'impuretés aux joints de grains, ou par un enrichissement local (ou appauvrissement) en l'un des constituants [57].



*Figure I. 8 : Corrosion inter-granulaire d'un acier inoxydable.*

#### **I. 2. 4. 6. Corrosion sélective**

Dans certains alliages, l'attaque se produit de manière sélective sur l'un des composants, qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phases (Figure I. 9). Les exemples les plus connus incluent l'attaque par dézincification du laiton, où le zinc est sélectivement attaqué, ce qui se manifeste par la formation de zones poreuses du cuivre [58].



*Figure I. 9 : Photographie métallographique illustrant la corrosion sélective d'un laiton.*

#### **I. 2. 4. 7. Corrosion par érosion**

La corrosion par érosion (Figure I. 10) est le résultat de l'action combinée d'une réaction électrochimique et d'une élimination mécanique de matière. Elle se produit généralement sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide. La plupart des métaux et alliages sont sensibles à ce phénomène, en particulier les métaux mous tels que le cuivre et le plomb [59].

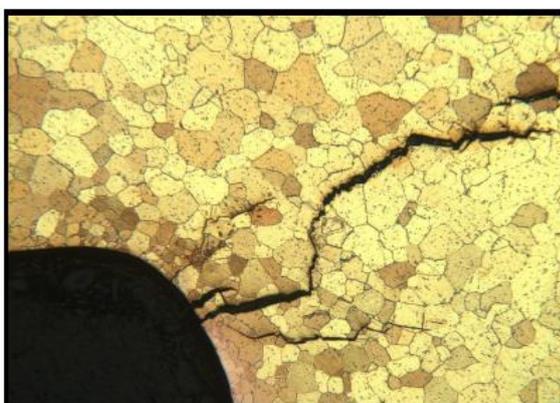




*Figure I. 10 : Corrosion-érosion d'un tube de transport d'eau en cuivre.*

#### **I. 2. 4. 8. Corrosion mécanique**

En l'absence de toute contrainte, la corrosion mécanique (Figure I. 11) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou pas du tout agressifs pour le métal. C'est une fissure du métal provoquée par l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [47].



*Figure I. 11 : Corrosion sous contraintes d'un alliage de cuivre.*

#### **I. 2. 4. 9. Corrosion par frottement**

La corrosion par frottement (Figure I. 12) fait référence aux dommages surviennent au niveau du point de contact lorsque deux surfaces métalliques se déplacent l'une par rapport à l'autre. Cela se produit principalement quand l'interface est exposée à des vibrations et à des forces de compression, lorsque le mouvement de frottement se produit de manière continue dans un milieu corrosif [60].





*Figure I. 12 : Frottement par corrosion d'un disque de frein automobile.*

#### **I. 2. 4. 10. Corrosion par fatigue**

La corrosion sous fatigue (Figure I. 13) est semblable à la corrosion sous contrainte, mais dans ce cas, les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques. Cela conduit à une réduction de la capacité du matériau à résister. Ce phénomène est généralement observé lorsque les cinétiques de dissolution et de repassivation sont relativement lentes par rapport aux phénomènes mécaniques [61].



*Figure I. 13 : Rupture due à la corrosion par fatigue d'un tube d'économiseur à basse pression [59].*

#### **I. 2. 4. 11. Corrosion sous contraintes**

Le phénomène de corrosion sous contrainte (Schéma I. 3), se caractérise par la propagation de fissures dans de nombreux métaux et alliages passifs et est associé à l'application de contraintes mécaniques statiques sur un matériau exposé à un environnement, pouvant provoquer des réactions de corrosion localisées sur sa surface initialement recouverte d'un film passif [62].



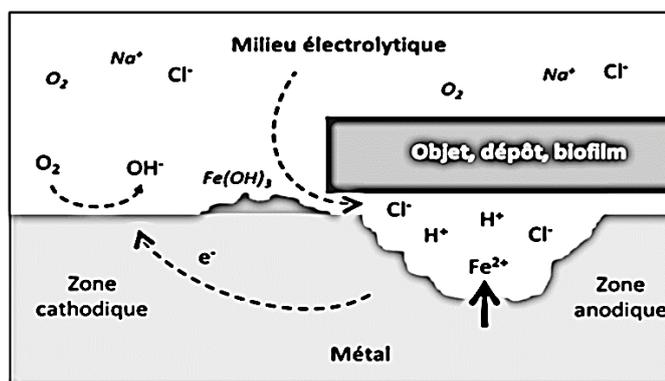


Schéma I. 3 : Schéma illustrant la corrosion sous contrainte [62].

### I. 2. 5. Facteurs influençant la corrosion

Les processus de corrosion sont influencés par de nombreux facteurs, regroupés en quatre catégories principales, comme indiqué dans le tableau ci-dessous [63].

Tableau I. 2 : Différents facteurs influençant la corrosion.

Facteurs conduisant le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactant	- Combinaison de l'alliage	- Condition de surface	- Vieillesse
- Contenu en oxygène	- Procédé d'élaboration	- Forme des pièces	- Tension mécanique
- pH	- Impuretés	- Sollicitations Mécaniques	- Température
- Ajout d'inhibiteurs	- Traitements thermiques	- Emploi d'inhibiteurs	- Modification des revêtements
- Température	- Traitements mécaniques	- Procédés d'assemblage	- protecteurs
- Pression	- Addition protectrice		

### I. 2. 6. Corrosion des aciers en milieu acide

Les aciers sont parmi les matériaux les plus fréquemment employés dans diverses installations, particulièrement au sein de l'industrie gazière et pétrolière [64]. Quand un acide est mis en contact avec de l'acier, une réaction d'attaque immédiate se produit sur le métal, provoquant la libération de gaz d'hydrogène et la génération d'ions ferreux, comme le montrent les réactions suivantes :

- Réaction anodique (oxydation)



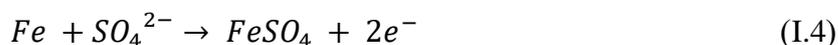
- Réaction cathodique (réduction)



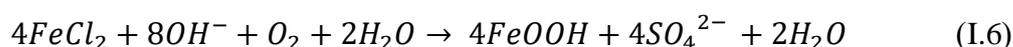
Sous certaines conditions, notamment dans des environnements neutres et alcalins, ainsi que dans des environnements acides, les produits de corrosion présentent une faible solubilité et se déposent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou de composés salins. Ainsi que se



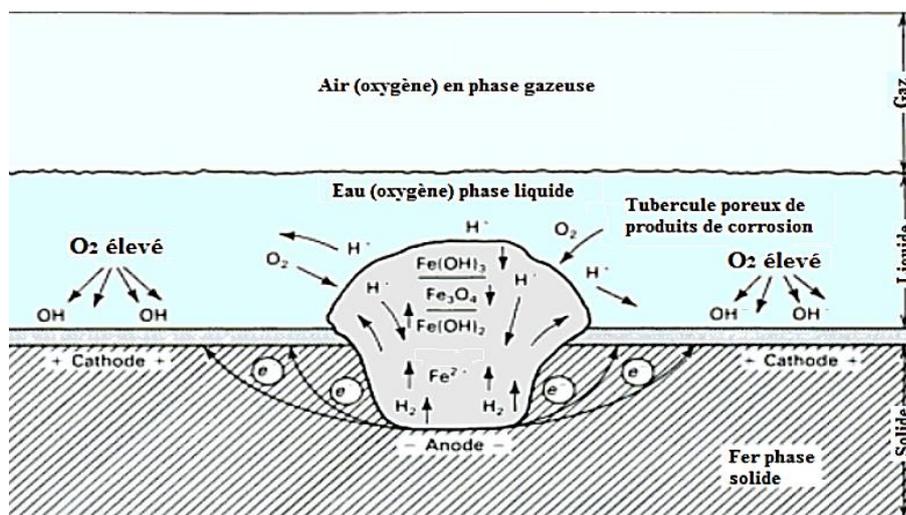
forment des revêtements de surface peu denses ou poreux. En conséquence, ces produits formés n'offrent pas une protection adéquate pour prévenir la corrosion, mais ils ralentissent la progression du processus [64]. Généralement, dans des environnements acides, des anions tels que  $Cl^-$  peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être décrit de la manière suivante :



Les produits instables, tels que  $FeCl_2$ , subiraient une oxydation pour former  $FeOOH$  (éq.I.5, I.6), ce qui libère à nouveau  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ , déclenchant ainsi un nouveau cycle [64].

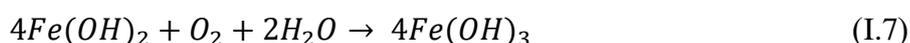


L'agglomération de rouille se forme sur les sites anodiques, créant des monticules. Sous ces derniers la corrosion localisée s'accélère (schéma I. 4)



**Schéma I. 4 :** Diagramme illustrant la corrosion localisée sous une croissance de rouille.

Les ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) issus de la corrosion du fer métallique (éq.I.1) vont réagir avec les ions hydroxydes ( $OH^-$ ) produits par la réduction de l'oxygène dissous pour former  $Fe(OH)_2$ . Par la suite, l'hydroxyde ferreux ( $Fe(OH)_2$ ) subit une oxydation pour devenir de l'hydroxyde ferrique ( $Fe(OH)_3$ ) (éq.I.7), qui est instable et se transforme ensuite en oxyde ferrique hydraté ( $Fe_2O_3$ ) (éq.I.8).





Lorsque l'oxygène est en quantité insuffisante, la corrosion de l'acier est considérablement réduite grâce à la formation d'un film protecteur uniforme de magnétite  $Fe_3O_4$ , selon la réaction suivante [65]:



En milieu acide aéré, l'acier est généralement soumis à une corrosion généralisée induite par les protons solvatés  $H^+$ , ce qui conduit à la formation d'une couche de produits de corrosion composée principalement de  $Fe_2O_3$ . Une répartition inégale des produits de corrosion peut se former à la surface du métal, entraînant une corrosion localisée [64, 65].

### I. 2. 6. 1. Influence du pH

La résistance à la corrosion des aciers en milieu aqueux est influencée par le pH, comme illustré dans la figure (I.14) [66]. À des valeurs de pH basses, il y a une augmentation des protons et la tendance à la corrosion est d'autant plus marquée lorsque le milieu devient acide.

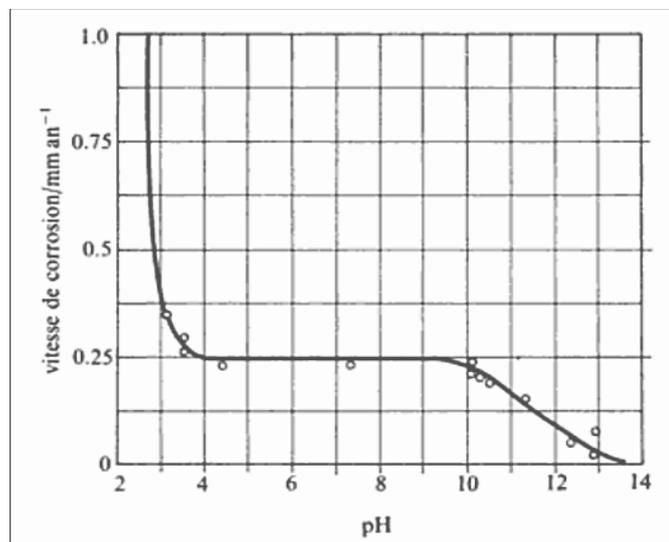


Figure I. 14 : Variation de la vitesse à laquelle l'acier se corrode en fonction du pH.

### I. 2. 6. 2. Influence de la température

L'équation d'Arrhenius permet d'exprimer comment la vitesse de corrosion est affectée par les variations de température. Si le processus de corrosion est contrôlé par une activation pure [66], l'équation est la suivante :

$$I_{corr} = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (I.8)$$

Dans cette équation,  $I_{corr}$  : la vitesse de corrosion,  $Ea$  : l'énergie d'activation,  $A$  : le facteur pré-exponentiel,  $T$  : la température absolue et  $R$  : la constante des gaz parfaits.





### **I. 2. 6. 3. Présence d'autres ions**

Il est essentiel de noter en premier lieu que la capacité oxydante de certains ions provoque une élévation du potentiel qui peut amener le matériau vers son domaine de passivité, entraînant ainsi une diminution significative de la vitesse de corrosion. Les cations présents en solution ont un impact considérable sur les phénomènes observés car ils peuvent avoir un effet positif ou négatif. D'un autre côté, la présence d'anions dans l'environnement corrosif joue un rôle particulièrement crucial, car ils influencent la solubilité des produits de corrosion et la formation de dépôts. Il a été démontré, notamment, que plus la valence des anions en solution est élevée, plus leur concentration sera élevée dans le liquide près du dépôt. Parmi ces anions, il y a les ions halogénures, particulièrement les chlorures et les fluorures, qui exercent une influence particulière sur la corrosion. Leur présence entraîne un risque de corrosion localisée (piqûres, fissures et même rupture sous contrainte dans certains cas) [67].

### **I. 2. 7. Inhibiteurs de corrosion**

Parmi les diverses méthodes visant à éviter ou à empêcher la destruction ou la dégradation des surfaces métalliques, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus économiques pour réduire le taux de corrosion, protégeant ainsi les structures métalliques et préserver les installations industrielles.

#### **I. 2. 7. 1. Définition**

Un inhibiteur de corrosion est un agent qui doit être capable de réduire la vitesse de corrosion d'un métal sans altérer ses caractéristiques physico-chimiques. Cette méthode de protection contre la corrosion est l'une des méthodes les plus employée en raison de son coût relativement faible et de sa praticité [26, 27].

#### **I. 2. 7. 2. Propriétés des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés pour une protection à long terme ou agir comme une protection temporaire lorsque la pièce métallique est exposée à des risques de corrosion tels que le stockage, l'usinage ou le décapage [68]. Ils doivent rester stable en présence d'autres composants du milieu sans compromettre la stabilité d'autres espèces présentes, comme il doit être capable de maintenir sa stabilité à la température d'utilisation et d'être efficace même à faible concentration. Une autre caractéristique essentielle d'un inhibiteur de corrosion est sa compatibilité avec les normes de non-toxicité.

#### **I. 2. 7. 3. Classification**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de différentes manières en fonction de divers critères. En règle générale, on les classe selon la nature des produits utilisés, ce qui permet de



distinguer les inhibiteurs organiques des inhibiteurs minéraux. Une autre classification possible est basée sur leur mécanisme d'action électrochimique, en regroupant les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes. On peut également les classer selon le mécanisme réactionnel impliqué, notamment l'adsorption ou la création d'une couche protectrice [69].

Les inhibiteurs utilisés dans des milieux neutres sont principalement destinés à protéger les circuits de refroidissement à base d'eau. En effet, la corrosion dans un milieu neutre est généralement provoquée par la présence d'oxygène dissous. Cependant, l'utilisation d'inhibiteurs permet de réduire considérablement les risques d'attaque corrosive [70, 71].

### **I. 2. 7. 3. 1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur**

#### **a) Inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques ont connu une progression significative en tant qu'inhibiteurs de corrosion, remplaçant ainsi les inhibiteurs inorganiques, principalement en raison des préoccupations liées à l'écotoxicité [72]. Ces inhibiteurs agissent en formant un film protecteur grâce à un processus d'adsorption à la surface du métal. Ils offrent une large gamme d'applications et sont préférés de nos jours pour des raisons environnementales [73]. Lorsque l'inhibiteur est introduit dans la double couche électrique existante à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur perturbe la distribution des charges et, par conséquent, le potentiel de corrosion [74].

#### **b) Inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Utilisés en milieu neutre et alcalin, mais rarement en milieu acide, les inhibiteurs minéraux sont des composés ioniques (anions ou cations) dont les produits de dissociation dans l'eau jouent un rôle d'inhibition [75]. Leur utilisation est généralement limitée à certains systèmes en circuit fermé [76]. Les anions inhibiteurs dominants sont les oxo-anions tels que les molybdates, les chromates, les phosphates, les silicates et d'autres encore. Les cations les plus couramment utilisés sont le calcium ( $Ca^{2+}$ ) et le zinc ( $Zn^{2+}$ ), ainsi que ceux qui forment des sels non solubles avec certains anions, comme le  $OH^-$ . Toutefois, le nombre de molécules utilisées actuellement tend à diminuer en raison des effets néfastes sur l'environnement causés par la plupart des produits efficaces [77].

### **I. 2. 7. 3. 2. Selon leur effet sur les réactions électrochimiques**

Les inhibiteurs anodiques sont généralement sous forme d'anions, ralentissent la réaction d'oxydation anodique en formant des composés insolubles avec les ions métalliques. Cela entraîne une augmentation du potentiel de corrosion. Toutefois, il convient d'utiliser les inhibiteurs anodiques avec précaution, car en cas de détérioration du film protecteur, d'une dissolution partielle



ou d'une quantité insuffisante d'inhibiteur, la corrosion peut s'intensifier dans les zones non protégées, ce qui peut entraîner la formation de piqûres profondes [78]. Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction cathodique de l'oxydant (tel que l'oxygène ou les ions  $H^+$  de l'eau) et ils entraînent une diminution du potentiel de corrosion. En raison de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils n'ont pas tendance à favoriser la corrosion localisée [79]. En fin de compte, les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse des deux réactions partielles tout en ayant un impact minimal sur le potentiel de corrosion [76].

### I. 2. 7. 3. 3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

En général, les inhibiteurs organiques utilisent principalement l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique comme mécanisme d'action. Ces agents inhibiteurs fonctionnent en protégeant le métal des effets néfastes du milieu corrosif en se liant à sa surface. Cette liaison est principalement réalisée grâce à des groupes fonctionnels qui contiennent des atomes tels que N, O, P ou S, capables d'établir une interaction électronique avec l'atome métallique. Les inhibiteurs organiques largement employés englobent différents groupes fonctionnels tels que les amines, les benzoates, les phosphonates, les carboxylates, les dérivés à chaîne hydrocarbonée, les phosphates et les dérivés benzéniques [80]. Il convient de noter que les parties polaires des molécules inhibitrices peuvent également être adsorbées [81]. On distingue généralement deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [82]. Ces mécanismes d'adsorption permettent aux inhibiteurs organiques de se fixer solidement à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui prévient l'action nocive du milieu environnant. La création d'un film tridimensionnel qui intègre les produits de dissolution du substrat représente une forme d'inhibition connue sous le nom d'"inhibition d'interphase". Ce film se forme entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Ces inhibiteurs vont au-delà de la simple adsorption aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte pour s'incorporer également dans les couches protectrices. Ainsi, ces molécules inhibitrices d'interphase permettent la formation de réseaux homogènes et denses, présentant une faible porosité et une grande stabilité [83]. L'effet inhibiteur de ces composés organiques dépend de leur capacité à se fixer sur les surfaces métalliques et de l'orientation moléculaire à la surface [84]. Généralement, ces inhibiteurs agissent par des réactions de conversion [85].

### I. 2. 7. 4. Inhibiteurs à base d'extraits végétaux

La plupart des inhibiteurs de synthèse offrent une bonne protection, mais nombreux sont ceux qui se révèlent hautement toxiques et nocifs pour les êtres humains et l'environnement. C'est pourquoi les bio-inhibiteurs, également appelés inhibiteurs verts, sont étudiés et évalués en tant qu'inhibiteurs de corrosion [86]. Les végétaux ont été identifiés comme une source de composés



naturels, parmi lesquels certains présentent des structures moléculaires complexes ainsi que des caractéristiques physiques, biologiques et chimiques variables [87-89]. Différentes parties des plantes, comme les feuilles, les graines, les écorces, les racines ou d'autres structures spécifiques, sont utilisées pour obtenir des extraits de plantes. La complexité de leur composition réside dans le mélange de composés provenant de diverses classes de composés, tels que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones et d'autres composés encore. La composition chimique d'une plante peut varier en fonction de plusieurs éléments, entre autres, sa localisation géographique, les conditions climatiques, le moment de la récolte ainsi que la partie spécifique de la plante utilisée [90]. Effectivement, la majorité des composés extraits de plantes trouvent leur utilisation principale dans l'industrie pharmaceutique [91]. L'utilisation de substances naturelles présente des avantages significatifs, car elles sont biodégradables, respectueuses de l'environnement, économiquement abordables et largement disponibles.

L'emploi de substances naturelles en tant qu'inhibiteurs de corrosion remonte à 1930, lorsqu'on a commencé à utiliser des extraits végétaux tels que les tiges séchées, les graines et les feuilles de chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes, par immersion dans un milieu de décapage à l'acide sulfurique [92]. La capacité d'inhibition de la corrosion dans de nombreux extraits de plantes pourrait être attribuée à la présence de composés hétérocycliques tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, tandis que la présence de tanins, de cellulose et de composés polycycliques contribue généralement à la modification positive du film qui se forme à la surface métallique, favorisant ainsi sa protection contre la corrosion [93].

Selon l'étude de Saleh et al. (1983), il a été constaté que l'extrait d'*Opuntia*, les feuilles d'*Aloe vera*, les écorces d'orange et de mangue offrent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5 et 10% d'acide chlorhydrique à une température de 25-40°C. En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion étaient liés à l'utilisation de produits naturels tels que la farine, la levure, etc., ainsi que des produits de l'industrie alimentaire, pour arrêter l'oxydation du fer dans un environnement acide [94]. Bouyanzer et al. (2006), a étudié plusieurs extraits de plantes, tels que le gingembre, l'huile de jojoba, l'eugénol, l'acétyl-eugénol, l'huile d'*Artemisia* et la menthe pouliot, pour évaluer leur capacité à inhiber la corrosion de l'acier dans un environnement acide [90, 95-99]. Martinez et Stern (2001), ont entrepris une investigation concernant le mécanisme par lequel la corrosion de l'acier est empêchée ou ralentie [100]. Noreen et al. (2004), ont mené une étude sur l'effet de la caféine sur l'oxydation de l'acier dans un environnement contenant des ions chlorure [101]. Yin Jin Yee (2004), a spécifiquement étudié dans sa thèse la possibilité d'utiliser des extraits de miel et de romarin [102]. James et al. (2009), se sont intéressés à l'utilisation de peau d'oignon rouge [103] et plusieurs autres chercheurs ont contribué à la conquête d'inhibiteurs de corrosion à base de plantes [104-108]



### I. 3. Activités biologiques

#### I. 3. 1. Activité antioxydante

##### I. 3. 1. 1. Définition

Les antioxydants sont des molécules qui, à faibles concentrations, ralentissent ou inhibent significativement l'oxydation d'un substrat oxydable [107, 109]. Les antioxydants sont divisés en deux classes en fonction de leur mécanisme d'action : les antioxydants qui brisent les chaînes et les antioxydants préventifs [110]. Ces composés sont également classés comme enzymatiques et non enzymatiques. Le tableau I. 3, résume certains antioxydants enzymatiques et non enzymatiques [111].

*Tableau I. 3 : Exemples d'antioxydants enzymatiques et non enzymatiques.*

Classe	Nom	Fonction
Enzymatique	Superoxyde dismutase (SOD)	$2O_2^{\cdot-} + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$
	Catalase (CAT)	$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$
	Glutathion peroxydase (GPx)	$H_2O_2 + 2GSH \rightarrow H_2O + GSSG$
	Glutathion reductase (GR)	$GSSG + NADPH + H + 2GSH + NADP$
	Peroxyrédoxine (Prx)	Catalyse la réduction des peroxydes, qui oxydent la cystéine du site catalytique, puis réagissent avec un autre résidu de cystéine pour former un pont disulfure, qui est réduit par un donneur d'électrons.
	Thiorédoxine (Trx)	Il réduit les protéines oxydées en créant des ponts disulfures et en transférant des électrons à partir de leurs cystéines réactives. La thiorédoxine réductase utilise les électrons du NADPH pour réduire les résidus dithiol de la thiorédoxine (Trx).
	Non Enzymatique	Vitamine C
Vitamine E		Prévient la peroxydation des lipides de la membrane cellulaire en éliminant les radicaux peroxydes.
Caroténoïdes		Le $\beta$ -carotène est efficace pour éliminer l'oxygène singulet et protège les membranes cellulaires et les lipoprotéines contre les dommages causés par les radicaux peroxydes.
Glutathion		Assure une purification directe des espèces réactives de l'oxygène (ERO) ainsi que la réduction d'autres antioxydants tels que la vitamine E et l'acide ascorbique. Il travaille également de manière cyclique avec GPx / GR et NADPH.





### **I. 3. 1. 2. Métabolites secondaires des végétaux en tant qu'agents antioxydants puissants**

En raison de leur physiologie exposée à un haut niveau d'oxygène, les plantes présentent des effets antioxydants remarquables. En réalité, les plantes peuvent avoir des sites de production de ERO (espèces réactives de l'oxygène). Par conséquent, elles peuvent développer des systèmes antioxydants non enzymatiques plus efficaces que les êtres humains [112]. Les plantes synthétisent une variété d'antioxydants enzymatiques et non enzymatiques pour éviter les effets toxiques des radicaux libres. Elles sont également capables de synthétiser et d'accumuler une large gamme de métabolites secondaires, de faible et forte masse moléculaire, qui jouent un rôle crucial dans le métabolisme des ERO et empêchent, efficacement, l'oxydation incontrôlée des biomolécules en agissant comme antioxydants [113].

Les antioxydants naturels trouvés dans les plantes diffèrent par leur composition chimique et leurs propriétés physicochimiques ainsi que par leur site et leur mécanisme d'action. Les principaux métabolites secondaires antioxydants des plantes sont les composés phénoliques, qui se divisent en cinq groupes généraux : les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins, les lignanes et les stilbènes [114]. En bref, ils offrent une protection en neutralisant de nombreux ERO, y compris les radicaux peroxydes, les radicaux hydroxyles, les anions superoxydes, les acides hypochloreux et le peroxydinitrite [115].

### **I. 3. 1. 3. Polyphénols en tant qu'agents antioxydants**

L'activité la plus remarquable des polyphénols est leur activité antioxydante contre le stress oxydatif, en neutralisant les radicaux hydroxyles, les anions superoxydes et les radicaux peroxylipidiques [116]. Les polyphénols ont été identifiés comme de puissants antioxydants capables de neutraliser les radicaux libres en donnant un électron ou un atome d'hydrogène, ils réduisent la génération de radicaux libres, diminuant ainsi le taux d'oxydation en inhibant la formation ou la désactivation des espèces actives et les précurseurs de radicaux libres. Plus fréquemment, ils agissent comme des collecteurs directs de radicaux dans les réactions en chaîne de peroxydation lipidique (rupture de chaîne). En plus de leur action de collecteurs de radicaux, les polyphénols sont également connus pour leur capacité de chélater les métaux, empêchant ainsi l'oxydation générée par les radicaux hydroxyles qui sont considérés comme hautement réactifs [117].

Les structures chimiques des flavonoïdes prédisent leur potentiel antioxydant en termes de capture de radicaux, de don d'hydrogène ou d'électrons, de capacités de chélation des métaux par piégeage des ERO, d'inhibition des enzymes responsables de la génération de ERO (par exemple, les oxydases) ou en activant les enzymes antioxydantes, ainsi que des chélateurs des métaux [118].



### **I. 3. 2. Activité inhibitrice des enzymes**

#### **I. 3. 2. 1. Activité inhibitrice de cholinestérase**

##### **I. 3. 2. 1. 1. Définition**

Selon l'hypothèse cholinergique, qui est basée sur la découverte de la maladie d'Alzheimer, il y a une synthèse et une sécrétion altérées de l'acétylcholine dans les neurones cholinergiques du cortex cérébral chez les personnes atteintes d'Alzheimer et que l'amélioration cholinergique améliore leur mémoire [119]. Cela a été la justification du traitement des troubles cognitifs, dans la maladie d'Alzheimer, avec des médicaments qui améliorent la transmission cholinergique [120]. Les inhibiteurs de l'acétylcholinestérase, se sont avérés être les stratégies les plus efficaces et disponibles pour améliorer la transmission cholinergique.

Le principal mode d'action des inhibiteurs est d'inhiber l'acétylcholinestérase (AcChE) pour empêcher la dégradation de l'acétylcholine (ACh) [121]. Dans le cerveau, les inhibiteurs de l'AcChE agissent en augmentant le niveau d'ACh en inhibant l'activité de l'acétylcholinestérase et/ou de la butyrylcholinestérase (BuChE). Les inhibiteurs se lient à l'enzyme et fournissent indirectement une action cholinergique en empêchant sa dégradation, ce qui entraîne l'accumulation d'ACh et provoque une réponse bénéfique pour améliorer les symptômes de la maladie d'Alzheimer [122].

##### **I. 3. 2. 1. 2. Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs de cholinestérase**

L'activité inhibitrice des composés phénoliques est liée à la position, au nombre de groupes hydroxyle et méthoxyle liés au noyau phénol, ainsi qu'à la substitution méthoxy sur le noyau phénol. De plus, les acides phénoliques peuvent inhiber la formation de fibrilles du peptide amyloïde [123]. Les composés phénoliques présentent des effets neuroprotecteurs, bien qu'il soit considéré que le passage des polyphénols à travers la barrière hémato-encéphalique soit limité.

De même, diverses études ont été réalisées sur la présence, l'absorption et la disponibilité des acides phénoliques dans le cerveau [124]. Les composés phénoliques peuvent inhiber les enzymes AcChE ou BuChE en se liant à leur site actif [125]. La sélection et la stabilisation de la charge (+) du groupe quaternaire dans l'acétylcholine peuvent être liées aux fonctions des fractions d'anneaux aromatiques. Les composés phénoliques qui sont structurellement similaires à l'acide caféique peuvent s'adapter à la gorge du site actif de l'AcChE et être donc plus puissants [126]. L'activité maximale des flavonoïdes en tant qu'inhibiteurs de l'AcChE est due à la présence et à la position des groupes hydroxyle (OH) dans les cycles A et B, ainsi qu'à l'insaturation du cycle C. L'activité inhibitrice des flavonoïdes peut également être améliorée par la présence d'une double liaison entre les carbones 3 et 4 du cycle C [127].



### **I. 3. 2. 2. Activité inhibitrice de tyrosinase**

#### **I. 3. 2. 2. 1. Définition**

L'augmentation de la production et de l'accumulation de mélanine est à l'origine d'un grand nombre de problèmes cutanés, tels que l'hyperpigmentation acquise comme le mélasma, le mélanoderme post-inflammatoire, le lentigo solaire, etc., et constitue un problème esthétique chez les humains [128]. La tyrosinase est l'enzyme principalement reconnue comme responsable de ce brunissement enzymatique et de la mélanogénèse chez les mammifères [129]. Sur le plan pharmacologique, la mélanogénèse peut être contrôlée en inhibant l'activité de la tyrosinase ou d'autres enzymes liées à la mélanogénèse. Parmi les enzymes mélanogènes, la tyrosinase est l'enzyme limitante qui contrôle la production de mélanine. L'utilisation d'inhibiteurs de la tyrosinase est la méthode la plus prometteuse pour inhiber la mélanogénèse. Les inhibiteurs de la tyrosinase interagissent spécifiquement avec les cellules mélanogènes et ne provoquent pas d'effets secondaires par rapport à d'autres inhibiteurs de la mélanogénèse [130].

#### **I. 3. 2. 2. 2 Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs de la tyrosinase**

Les flavonoïdes sont une classe d'antioxydants naturels qui peuvent agir en tant que chélateurs de cuivre au site actif de la tyrosinase pour créer des complexes cuivre-flavonoïdes [131]. Alors que certains flavonoïdes, tels que la quercétine, le kaempférol et la morine, inhibent l'activité de la tyrosinase, d'autres, tels que la rhamnétine et la catéchine, agissent en tant que cofacteurs "ou substrats de la tyrosinase" [132]. Tous les flavonoïdes inhibent la tyrosinase grâce à leur capacité de chélater le cuivre dans le site actif de l'enzyme [133].

La tyrosinase catalyse deux réactions dans la production de mélanine : l'hydroxylation de la L-tyrosine en 3,4-dihydroxyphénylalanine (L-DOPA) et l'oxydation de la L-DOPA en o-dopaquinone. Cette o-quinone est très réactive et peut spontanément se polymériser pour former un type de mélanine, ce qui entraîne un gros problème esthétique pour les humains [134]. Les flavonoïdes avec un groupe cétone ont une forte activité inhibitrice de la tyrosinase. Il y'a une similitude entre le groupe cétone dans les flavonoïdes et le groupe dihydroxyphényle dans la L-DOPA [135]. L'acide gallique est un autre inhibiteur significatif qui agit sous forme de nombreux esters avec le D glucose. Ces esters sont largement utilisés comme additifs dans l'industrie alimentaire. Il a été démontré que l'acide gallique agit également comme un substrat et qu'il inhibe la tyrosinase, avec d'autres gallates, pour empêcher l'oxydation de la L-DOPA [136].

### **I. 3. 2. 3. Activité antidiabétique**

#### **I. 3. 2. 3. 1. Définition**

L'effet antidiabétique des plantes peut être extra pancréatique en régulant la libération des glucides et ceci :



- 
- en stimulant l'absorption du glucose et sa libération dans les cellules cibles de l'insuline ;
  - en inhibant la glycogénolyse hépatique ainsi que les enzymes intestinales telles que l' $\alpha$ -amylase et les  $\alpha$ -glucosidases ;
  - en empêchant l'absorption intestinale du glucose ou son transport [137-139].

Les principaux phytoconstituants actifs isolés des plantes médicinales antidiabétiques sont, généralement, des métabolites secondaires, des substances chimiques présentant une grande variété structurale. Ces métabolites secondaires sont produits par les plantes pour se défendre contre les pathogènes microbiens et soutenir les organismes bénéfiques tels que les pollinisateurs. Parmi ces métabolites se trouvent les polyphénols, les alcaloïdes, les flavonoïdes, les saponines, etc. [138].

### **I. 3. 2. 3. 2. Composés phénoliques en tant qu'inhibiteurs d' $\alpha$ -amylase**

Certains polyphénols contrôlent le métabolisme des glucides et des lipides, réduisent l'hyperglycémie et la résistance à l'insuline, améliorent le métabolisme du tissu adipeux, atténuent le stress oxydatif et les processus inflammatoires. Les polyphénols préviennent également le développement de complications à long terme du diabète telles que les maladies cardiovasculaires, la neuropathie, la rétinopathie et la néphropathie [140]. Les flavonoïdes, qui se distinguent en six sous-classes : flavonols, flavones, flavanones, flavanols, anthocyanines et isoflavones, possèdent des propriétés hypoglycémiantes et antioxydantes. Ils contrôlent le métabolisme glucidique et oxydatif altéré dans le diabète sucré [138, 141, 142]. Ils inhibent l'absorption de glucose, les enzymes digestives ( $\alpha$ -amylase et  $\alpha$ -glucosidase) et les transporteurs de glucose au niveau de l'intestin grêle [143]. Les flavonoïdes agissent comme agents antidiabétiques en réduisant les niveaux de glucose, en abaissant significativement les taux de cholestérol et de triglycérides plasmatiques, en stimulant la sécrétion d'insuline et en favorisant la captation de glucose par les cellules cibles via la signalisation cellulaire [142].

### **I. 3. 3. Activité Antimicrobienne**

#### **I. 3. 3. 1. Résistance microbienne, biofilms et quorum sensing**

Afin de contrôler et de prévenir les affections engendrées par les bactéries, l'utilisation d'antibiotiques et de divers agents antibactériens a suscité un grand intérêt ces dernières années. Les agents antibactériens traditionnels tuent et inhibent les bactéries en perturbant leur structure, leur fonction et leur métabolisme [144]. De nombreuses bactéries associées à l'hôte surveillent leur propre densité de population et régulent l'expression de gènes particuliers en réponse à la densité de population, en utilisant des signaux chimiques, un processus appelé quorum sensing (QS) [145]. Des activités bactériennes importantes, telles que l'expression des gènes de virulence et la formation de biofilms, sont régulées par le processus de quorum sensing.



Une approche anti-pathogène a, récemment, été considérée comme une alternative pour lutter contre le développement de biofilms, dus aux bactéries résistantes aux antibiotiques, est la suppression du quorum sensing. Ce dernier est devenu une cible attractive pour les chercheurs qui sont à la recherche d'alternatives aux antibiotiques moins efficace et qui sont plus sûres, moins coûteuses, disponibles et biodégradables. Ces alternatives sont généralement les dérivés des plantes [146].

### **I. 3. 3. 1. 1. Que ce qu'un biofilm ?**

Les biofilms sont des populations bactériennes constituées de cellules qui sont incrustées dans une matrice de substances polymériques extracellulaires, adhérant à une surface [147]. La formation de biofilms peut se produire sur différents types de surfaces, y compris les tissus vivants, les équipements médicaux, les systèmes aquatiques naturels et les canalisations des systèmes d'eau potable ou industriels [148]. Les bactéries au sein des communautés de biofilms sont protégées contre les conditions nuisibles [149] et la production de biofilms semble être un facteur clé dans le cycle de la maladie des agents pathogènes bactériens, tant chez les plantes que chez les animaux.

### **I. 3. 3. 1. 2. Quorum sensing (QS)**

Le quorum sensing (QS) est un mécanisme chimique par lequel les bactéries répondent, promptement et efficacement, aux changements de leur environnement externe, en utilisant leur langage chimique [150]. Lorsqu'elles atteignent une densité bactérienne seuil, des molécules de signalisation diffusibles déclenchent l'expression de gènes impliqués dans la formation de biofilms, la production de facteurs de virulence, la motilité et la bioluminescence. Les bactéries à la fois gram-négatives et gram-positives sont connues pour avoir un mécanisme de QS, mais il existe des différences entre elles [151].

### **I. 3. 3. 1. 3. Régulation du biofilm par QS**

Le QS implique une communication cellulaire entre les bactéries, en utilisant de petites molécules de signalisation diffusibles appelées auto-inducteurs [152]. Ces molécules de signalisation s'accumulent dans le milieu environnant avec l'augmentation de la densité bactérienne. Lorsque la concentration de ces molécules de signalisation atteint un seuil minimal, elles se lient aux protéines réceptrices, activant ainsi l'expression des gènes associés à la formation de biofilms [153].

Selon le type de molécules de signalisation, le système de quorum sensing peut être classé en 3 types [154] :

- (1) Système de quorum sensing médié par les N-acyl-homosérines chez les bactéries gram-négatives (-) ;



- (2) Système de quorum sensing médié par le peptide auto-inducteur chez les bactéries gram-positives (+) ;
- (3) Système de quorum sensing médié par l'autoinducteur 2, qui existe à la fois chez les bactéries gram-négatives et gram-positives.

#### I. 3. 3. 1. 4. Inhibiteurs de QS issus de plantes médicinales

Les plantes médicinales contiennent plusieurs molécules bioactives telles que les terpénoïdes, les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins, les anthocyanines, les polyamines, les cytokinines et les polysaccharides qui peuvent être utiles pour empêcher la résistance bactérienne en ciblant les voies de signalisation du QS [155].

Les mécanismes d'action de ces produits ont été suggérés contre de nombreuses cibles bactériennes, notamment la membrane, la paroi et la chaîne respiratoire [156]. Le tableau I.4 décrit certains polyphénols d'origine naturelle qui agissent en tant qu'inhibiteurs de QS.

*Tableau I. 4 : Quelques polyphénols agissant en tant qu'inhibiteurs de Quorum Sensing.y*

Composé	Souche bactérienne inhibée	Références
<b>Furocoumarines</b>	- <i>Escherichia coli</i>	[157]
	- <i>Salmonella typhimurium</i>	
	- <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
<b>Malabaricone C</b>	- <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[158]
	- <i>Chromobacterium violaceum</i>	
<b>Curcumine</b>	- <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[159]
<b>Urolithine A</b>	- <i>Yersinia enterocolitica</i>	[160]
<b>Rutine</b>	- <i>Staphylococcus aureus</i>	[161]
	- <i>Escherichia coli</i>	
<b>Gallate d'épigallocatechine</b>	- <i>Streptococcus mutans</i>	[162]

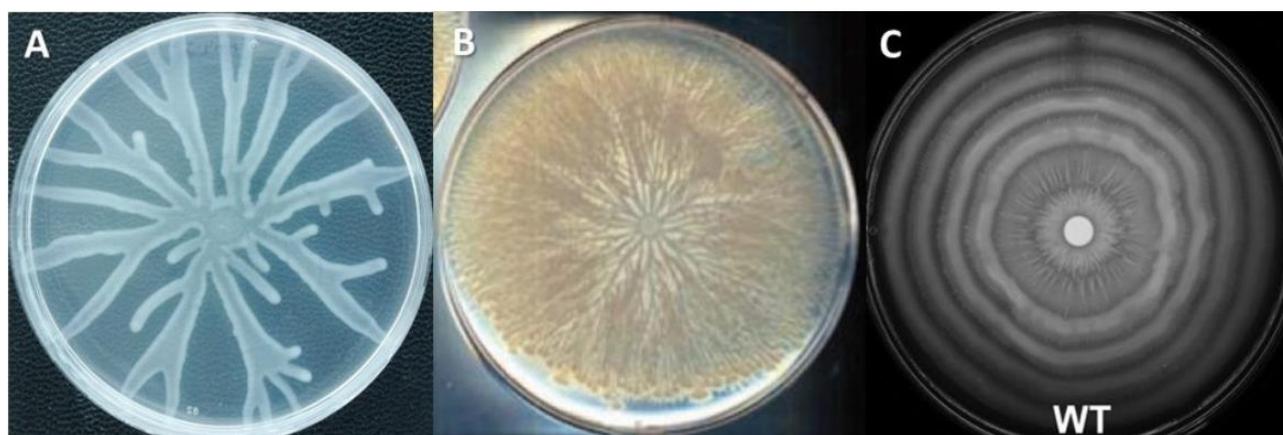
#### I. 3. 3. 2. Mobilité des bactéries

Pour assurer leur survie, les bactéries peuvent se déplacer et coloniser de nouveaux environnements. Les bactéries ont une capacité incroyable à s'adapter à diverses zones écologiques, ce qui leur permet de conquérir divers environnements abiotiques ou biotiques à l'aide de diverses méthodes de transport. En examinant une variété de bactéries, en 1972 Henrichsen a caractérisé les différents modèles de motilité. Parmi les types de motilité qu'il a identifiés, on trouve la nage (swimming), le frémissement (twitching), l'essaim (swarming), le glissement (gliding), le déplacement par glissement (sliding) et le mouvement rapide (darting) [163].



### I. 3. 3. 2. 1. Motilité bactérienne de type swarming

Le swarming est un type de motilité observé chez plusieurs espèces bactériennes. Il se caractérise par un déplacement rapide et coordonné d'une population bactérienne sur une surface, à une vitesse de 2 à 10  $\mu\text{m}/\text{seconde}$  [164] (Figure I. 15). L'essaime nécessite une surface solide pour son mouvement. Jusqu'à présent, deux éléments essentiels pour le swarming ont été identifiés : (1) la présence d'un ou plusieurs flagelles fonctionnels, et (2) la production d'un agent surfactant qui réduit la tension de surface du milieu sur lequel les bactéries se déplacent, ce qui facilite leur mouvement [164]. Les cellules en swarming subissent généralement une différenciation cellulaire, qui se manifeste par une augmentation de la synthèse du nombre de flagelles et une élongation cellulaire. Cette différenciation cellulaire serait généralement déclenchée par l'obstruction de la rotation du flagelle et par la communication cellulaire (quorum sensing) [165-167].



**Figure I. 15 :** Motilité de type swarming chez différentes espèces bactériennes : (A) *Pseudomonas aeruginosa* [168], (B) *Bacillus subtilis* [169], (C) *Proteus mirabilis* [170].

### I. 4. Nanoscience et nanotechnologie

La nanotechnologie, un domaine en pleine expansion, trouve des applications diverses dans les domaines de la science médicale, de la technologie et de la recherche. Les nanomatériaux émergent comme domaine de recherche et développement où la matière est organisée moléculairement ou atomiquement à une échelle de 1 à 100 nanomètres. Ces matériaux prennent forme par la déconstruction de matière macroscopique ou l'agencement d'atomes et molécules en nanoparticules diverses (comme sphères, tubes, fils, etc.) [171].

Les bases fondamentales de la nanoscience et de la nanotechnologie ont été présentées par le physicien Richard Feynman en 1959 au California Institute of Technology [172]. Les contributions de Richard Feynman comprenaient également le potentiel du microscope électronique à balayage pour atteindre une résolution et une stabilité améliorées. Cette innovation était destinée à permettre aux individus de "voir" les atomes. La genèse de la nanotechnologie moderne remonte à l'invention



du microscope à effet tunnel en balayage en 1981, qui a facilité la détection et l'identification précises des atomes individuels. L'étude de la nanoscience et de la nanotechnologie ouvre la voie à des applications à l'échelle nanométrique et à l'expansion de tous les domaines de la recherche scientifique et du développement, tels que la physique, la chimie, l'ingénierie des matériaux et de la métallurgie, la biologie et également la biotechnologie [173, 174].

Les multiples recherches sur la synthèse des nanoparticules suscitent un vif intérêt pour le champ émergent de la science, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques distinctives par rapport aux particules macroscopiques [175]. L'ample développement de nouveaux protocoles de synthèse et de diverses techniques de caractérisation, témoigne des avancées considérables dans le domaine de la nanotechnologie [176].

Au cours des dernières décennies, la structure des nanoparticules inorganiques a montré des propriétés physiques, chimiques et biologiques considérablement améliorées et novatrices, reconnues pour leur fonction bien définie en raison de leur taille à l'échelle nanométrique [177].

#### **I. 4. 1. Nanoparticules d'oxydes métalliques**

Les différentes typologies de nanoparticules élaborées par des méthodes chimiques et physiques, présentent une mauvaise morphologie. Dans ces processus, on fait principalement appel à des produits chimiques toxiques et à des températures élevées, qui sont néfastes pour l'environnement [173, 178]. Les oxydes métalliques ont, également, été utilisés en tant qu'absorbants pour divers polluants environnementaux. Cependant, les méthodes biologiques de synthèse sont plus avantageuses que les méthodes chimiques et physiques, car elles sont respectueuses de l'environnement. L'utilisation de divers microorganismes, enzymes, plantes et extraits de plantes pour la synthèse de nanoparticules est envisagée comme une alternative probable et prometteuse aux méthodes chimiques et physiques de synthèse [179]. La biocompatibilité des nanoparticules revêt une importance accrue pour des applications et des recherches biomédicales spécifiques [180].

Les nanoparticules métalliques présentent diverses propriétés qui ne sont pas observées à l'échelle macroscopique [181, 182]. Toutes ces caractéristiques ont déjà été largement étudiées en raison de leurs propriétés distinctives électroniques, magnétiques, optiques, catalytiques et antimicrobiennes [183, 184], ainsi que pour leurs propriétés de cicatrisation des plaies et anti-inflammatoires [185]. Les nanoparticules métalliques présentent une résonance de plasmons de surface en absorption dans la région UV-visible [179].

Différents types d'applications spécifiques peuvent être utilisés pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques en tant que composants majeurs, tels que les capteurs, les pigments et divers matériaux médicaux. La dispersion des nanoparticules d'oxydes métalliques dans





des solutions physiologiques revêt également d'une grande importance pour les études biologiques *in-vitro* et *in-vivo* [186].

#### **I. 4. 2. Synthèse des nanoparticules**

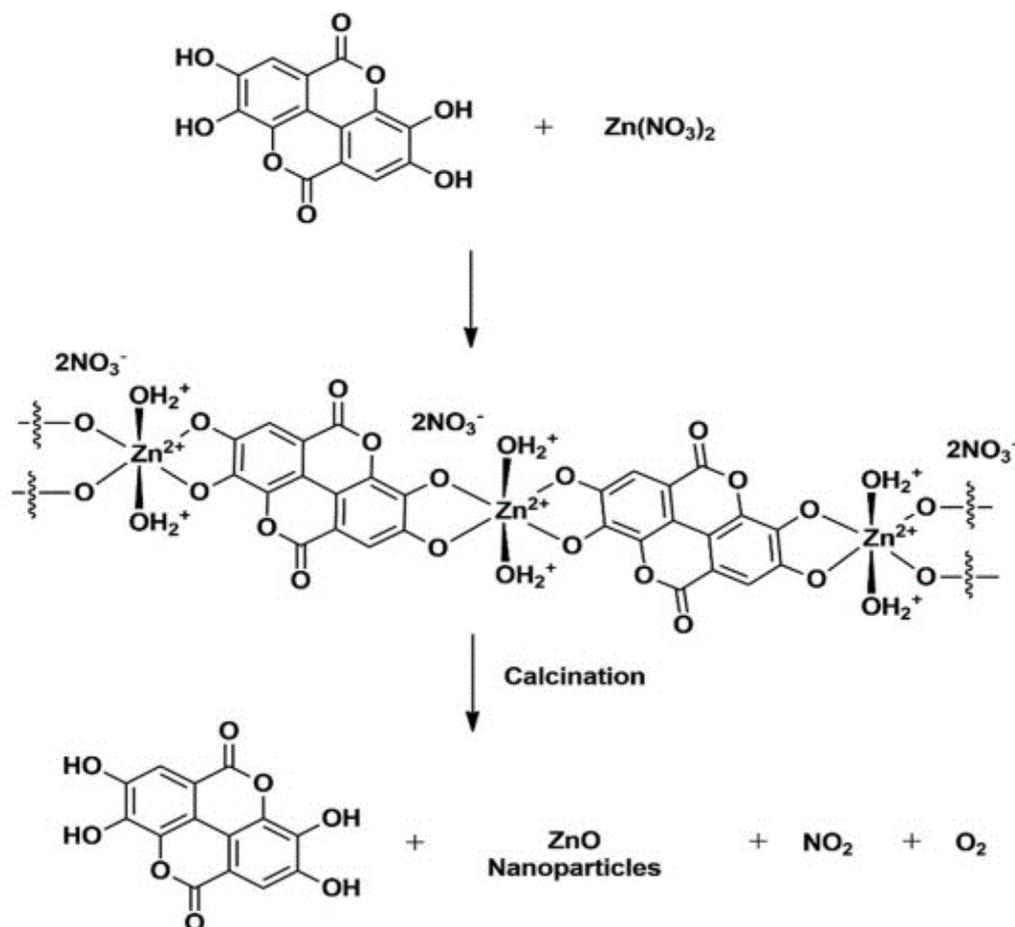
La synthèse de particules, contrôlées dimensionnellement, en grandes quantités et l'étude de leurs propriétés pour explorer de nouvelles applications, sont des activités préférées des chercheurs en nanomatériaux. Il existe plusieurs procédures physiques et chimiques pour la synthèse de nanoparticules de ZnO en grandes quantités et en peu de temps. Les nanoparticules de ZnO peuvent être synthétisées à partir de différentes espèces d'extraits de feuilles de plantes, de micro-organismes tels que les bactéries et les extraits cellulaires de champignons, en utilisant des méthodes de synthèse verte. La synthèse verte de nanoparticules est également gouvernée par diverses enzymes. Il existe de nombreuses méthodes de préparation de nanostructures de ZnO, telles que l'épitaxie en phase vapeur d'organométalliques, l'évaporation à haute température, la pulvérisation gazeuse, le dépôt par laser pulsé, la pulvérisation cathodique, le sol-gel, les méthodes chimiques humides et électrochimiques. Différentes applications de nanoparticules sont basées sur les différents protocoles conçus pour la synthèse de nanoparticules [187]. Les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de nanoparticules peuvent se diviser en trois catégories :

- Méthode biologique,
- Méthode chimique,
- Méthode physique.

##### **I. 4. 2. 1. Méthode biologique**

La méthode de synthèse verte s'est révélée avantageuse par rapport aux autres méthodes utilisées pour la fabrication de nanoparticules. Les méthodes de synthèse verte sont une approche respectueuse de l'environnement et compatibles avec les applications pharmaceutiques et biomédicales, car elles n'utilisent pas de produits chimiques toxiques [188]. De plus, cette méthode n'exige ni haute pression, ni haute température. La synthèse de diverses nanoparticules par des microorganismes est plus fréquemment utilisée que les autres techniques, en raison de sa nature respectueuse de l'environnement. L'utilisation de matériaux bénéfiques pour l'environnement tels que les extraits de feuilles de plantes, les bactéries, les champignons et les enzymes pour la synthèse de nanoparticules de zinc, offre de nombreux avantages en termes d'éco-responsabilité et de compatibilité pour les applications pharmaceutiques et de nombreuses autres applications biomédicales [189]. La figure I.16 illustre un exemple de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extrait d'écorce de ramboutan [190].





*Figure I. 16 : Mécanisme possible de formation des nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extraits d'écorce de ramboutan [190].*

#### I. 4. 2. 1. 1. Nanoparticules d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule  $ZnO$ . Il s'agit d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. La configuration et la structure des nanoparticules de  $ZnO$  ont été étudiées à l'aide de nouveaux potentiels atomistiques. Les propriétés mécaniques telles que la contrainte interne et les caractéristiques d'adhérence, sont nécessaires pour maintenir la précision de la structure et la durabilité pour diverses applications de nanoparticules. En général, le  $ZnO$  cristallise en wurtzite hexagonale et en blende de zinc. Ces dernières années, l'oxyde de zinc a été considéré comme un semi-conducteur essentiel avec une large bande interdite de 3,37 eV et une grande énergie de liaison d'exciton de 60 méV [191]. Le  $ZnO$  a été qualifié d'oxyde métallique multitâche en raison de ses propriétés électriques et optiques distinctives [192].

L'oxyde de zinc est souvent utilisé dans divers domaines de la technologie. Il est intéressant de noter que des films de  $ZnO$  auto-texturés de haute qualité sont synthétisés sur différentes variétés de substrats [193]. Les progrès récents dans le domaine avancé des matériaux poreux et nanométriques préparés par des procédés non conventionnels, ont été stimulés par la recherche de nouvelles applications de nanoparticules de  $ZnO$  [194].

#### I. 4. 2. 1. 2. Applications des nanoparticules d'oxyde de zinc

- Elles sont utilisées comme source de zinc, un élément essentiel en traces dans l'industrie alimentaire [195].
- Elles sont largement utilisées dans divers produits cosmétiques tels que les crèmes solaires, où elles agissent comme une barrière invisible qui dévie les radiations UV, protégeant ainsi la peau des effets nocifs du soleil [196, 197].
- Les nanoparticules d'oxyde de zinc montrent des preuves d'activité antibactérienne qui augmente avec la diminution de la taille des particules [198]. Le ZnO n'est pas toxique et constitue un agent antibactérien puissant.
- Les nanoparticules de ZnO résistent fortement aux microorganismes grâce à la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) à leur surface.
- Elles sont utilisées comme conservateurs pour divers matériaux tels que les plastiques, les céramiques, le verre, les pigments et les aliments [199].
- Elles sont employées dans des secteurs industriels incluant l'environnement, les textiles synthétiques et l'emballage alimentaire [200].
- Les plus grands avantages du ZnO sont son faible coût, ses bonnes propriétés de détection de gaz, son activité photocatalytique, son activité antibactérienne et la possibilité de préparer des structures aux propriétés optiques intéressantes, telles que des cristaux photoniques et des matériaux catalytiques [193].

Récemment, la nouvelle tendance des recherches vise à développer des nanoparticules biosynthétisées, en utilisant divers extraits de plantes capables de former des nanoparticules métalliques, offrant de meilleures propriétés d'inhibition de la corrosion [201].



**Chapitre II :  
matériels et  
méthodes**





---

## **II. 1. Matériels**

### **II. 1. 1. Matériel végétal**

Les parties aériennes des plantes étudiées ont été collectées pendant leurs périodes de floraison, de deux endroits différents. Pour le *Clinopodium nepeta* la récolte a été effectuée dans la région d'Annaba le mois d'aout 2018, par contre, *Daucus crinitus* a été collectée dans la région de Setif le mois de mai 2018. Les deux plantes ont été identifiées par le Dr. Houcin LAOUAR du laboratoire de valorisation des ressources naturelles biologiques, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Sétif, Algérie.

### **II. 1. 2. Matériaux**

Lors de l'étude de la corrosion, un acier au carbone utilisé dans le transport des produits pétrolier, de nuance API 5L X60 avec une composition en % en poids de : 0,26 C, 1,35 Mn, 0,03 P, 0,03 S et le reste Fe, a été utilisé. Pour les mesures gravimétriques, des échantillons de 1 cm<sup>3</sup> ont été préparés. Pour les mesures électrochimiques, un échantillon a été recouvert par la résine époxy sauf une facette de 1 cm<sup>2</sup>.

### **II. 1. 3. Milieu corrosif**

Le milieu agressif utilisé est une solution de HCl 1 M préparé par dilution d'une solution commerciale 37% ayant une densité  $d = 1,178$ .

## **II. 2. Méthodes**

### **II. 2. 1. Étude phytochimique**

#### **II. 2. 1. 1. Préparations des extraits phénoliques**

Un total de 500 g de matériel végétal séché à l'ombre, a été extrait avec une solution d'alcool méthylique-eau (70:30) à température ambiante. Le mélange a été filtré après 24 heures et concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif, sous pression réduite, pour obtenir un extrait brut (cette opération trois a été répété trois fois). Ensuite cet extrait a été dissous dans de l'eau bouillante (pour éliminer la chlorophylle, les graisses, etc.), puis filtré et soumis à une extraction liquide-liquide. Les fractions séparées de dichlorométhane, d'acétate d'éthyle et de *n*-butanol ont été évaporées à sec pour obtenir les extraits ED (1.1%), EA (1.8%) et EB (2.6%) respectivement [202].

#### **II. 2. 1. 2. Bio-synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs)**

Les ZnO-NPs ont été synthétisées en utilisant les extraits de *Daucus crinitus* en selon la méthode décrite dans la littérature [203] avec modifications légère. Une quantité de 2 g du nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) ont été ajoutés à 50 mL de solution d'extrait (1 g/ml d'eau distillé), puis soumis à une agitation constante. Après dissolution, le mélange a été chauffé entre 60 °C et 80 °C





jusqu'à l'apparition d'un précipité jaunâtre. Ensuite, le précipité a été filtré, séché et calciné à 400 °C pendant une 2 h pour donner une poudre blanche de ZnO-NPs.

### II. 2. 1. 3. Analyses qualitatives et quantitatives

#### II. 2. 1. 3. 1. Taux des polyphénols

La teneur en polyphénols totaux a été déterminée à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu, selon une méthode de dosage sur microplaque [204]. Le réactif est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ), qui sont réduits en oxydes de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ) respectivement lors de l'oxydation des phénols. La couleur bleue produite est proportionnelle au contenu phénolique total et a un maximum d'absorption autour de 750-765 nm.

#### II. 2. 1. 3. 2. Taux des flavonoïdes

La quantification des flavonoïdes dans les extraits est basée sur la formation d'un complexe entre  $Al^{+3}$  et les flavonoïdes [205]. à 130  $\mu$ L de méthanol un volume de 50  $\mu$ L de l'échantillon (extrait de plante ou standard) a été ajoutés, ensuite 10  $\mu$ L de  $CH_3COOK$  (1 M) ont été ajouté, suivi par 10  $\mu$ L de solution de  $(Al(NO_3)_2, 9H_2O)$  à 10%. le toutes ont été incubés pour 40 min a 25C. Les longueurs d'ondes ont été enregistrées à 415 nm. Un blanc est préparé en remplaçant les réactifs par du méthanol.

#### II. 2. 1. 3. 3. Détermination de la composition chimique des extraits par l'HPLC-DAD

La méthode HPLC-DAD a été utilisée afin d'identifier les composés phénoliques. Pour cette analyse, les extraits de plantes ont été solubilisés dans un mélange eau-méthanol (80:20). Les échantillons ont été filtré à travers un disque filtrant LC jetable de 0.20  $\mu$ m, puis séparés sur un Inertsil ODS-3 en colonne C18 a phase inverse [206, 207]. Le débit utilisé était de 1.0 mL/min et le volume d'injection de l'échantillon été de 20  $\mu$ L. La phase mobile A était constituée d'acide acétique à 0,5 % dans de l'eau et la phase mobile B était formée de 0,5% d'acide acétique dans du méthanol. Le gradient a été réalisé comme suit : 0–10% B (0–0.01 min); 10–20% B (0.01–5 min); 20–30% B (5–15 min); 30–50% B (15–25 min); 50–65% B (25–30 min); 65–75% B (30–40 min); 75–90% B (40–50 min); 90–10% B (50–55 min). Un détecteur à réseau de photodiodes (DRP) a été réalisé pour la détection, en réglant la longueur d'onde à 280 nm. Les polyphénols ont été caractérisés par co-injection, en comparant les temps de rétention et les données UV avec les standards. L'analyse a été réalisée en triplicata. Pour identifier et quantifier les polyphénols, une courbe d'étalonnage a été obtenue à partir de concentrations connues des injections de composés standards (0.0, 0.00782, 0.01563, 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5, et 1.0 ppm). Un total de 26 composés phénoliques a été identifiés, à savoir l'acide gallique, l'acide protocatéchique, l'acide chlorogénique, l'acide *p*-hydroxybenzoïque, l'acide vanillique, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide

syringique, l'acide férulique, l'acide *p*-coumarique, l'acide rosmarinique, l'acide trans-cinnamique, pyrocatechol, vanilline, catéchine, 6,7-dihydroxy coumarine, coumarine, quercétine, rutine, lutéoline, hespérétine, taxifoline, myricétine, apigénine, kaempférol et chryisine. Les résultats sont présentés en  $\mu\text{g}$  par g de poids sec.

## II. 2. 2. Activité anti corrosive

### II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique

Il s'agit d'une des méthodes les plus anciennes pour étudier la corrosion. Cette approche offre l'avantage de la simplicité des équipements utilisés et de sa facilité de mise en œuvre. Cette méthode implique de plonger un morceau de métal de surface ( $S$ ) dans le milieu à tester. Après un temps bien précis ( $t$ ), il est retiré, lavé, séché puis pesé à l'aide d'une balance analytique pour obtenir ( $\Delta m$ ).

L'équation suivante a été utilisée pour calculer la vitesse de corrosion :

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{St} \quad (\text{II.1})$$

Avec 
$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

Où :  $m_1, m_2$  ; les masses d'échantillons avant et après l'essai en mg respectivement,  $S$  ; surface de l'échantillon en ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  ; le temp d'immersion d'échantillons dans la solution en heures,  $V_{cor}$  ; vitesse de corrosion ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ).

La relation suivante permet d'obtenir l'efficacité inhibitrice :

$$IE\% = \frac{V_{cor_0} - V_{cor_{in}}}{V_{cor_0}} \cdot 100 \quad (\text{II.3})$$

Où :  $V_{cor_0}$  et  $V_{cor_{in}}$  représentent les vitesses de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur testé respectivement.

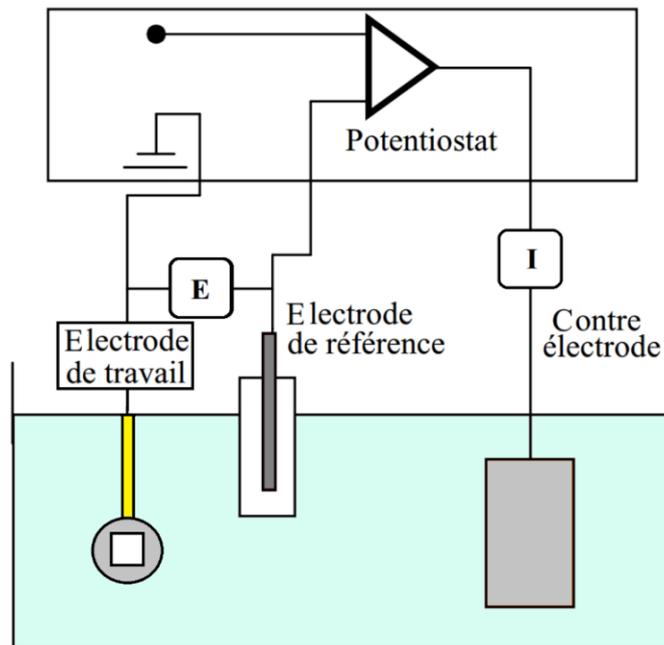
Cependant, cette méthode ne donne pas accès aux paramètres cinétiques ni les mécanismes impliqués dans la corrosion. Par conséquent, afin de compléter l'évaluation de la corrosion et de sa prévention, il est nécessaire d'utiliser des méthodes électrochimiques.

### II. 2. 2. 2. Techniques électrochimiques

Ce sont des techniques quantitatives qui permettent d'obtenir des courbes de potentiel en circuit ouvert, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimiques. Ces dernières fournissent des valeurs de paramètres électrochimiques qui décrivent les conditions du système, tels que le courant de corrosion, la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche. Le potentiostat (Voltalab PGZ 301) est l'instrument de mesure essentiel en électrochimie, tandis que la

cellule à 3 électrodes est la configuration la plus courante pour les expériences électrochimiques (Figure II.1).

- Électrode de travail constituée d'un spécimen de l'acier au Carbone API 5L X60
- Contre-électrode qui est un fil de platine.
- Une électrode de référence (également appelée électrode non polarisable) qui mesure la variation du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte.



*Figure II. 1 : Cellule a trois électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques*

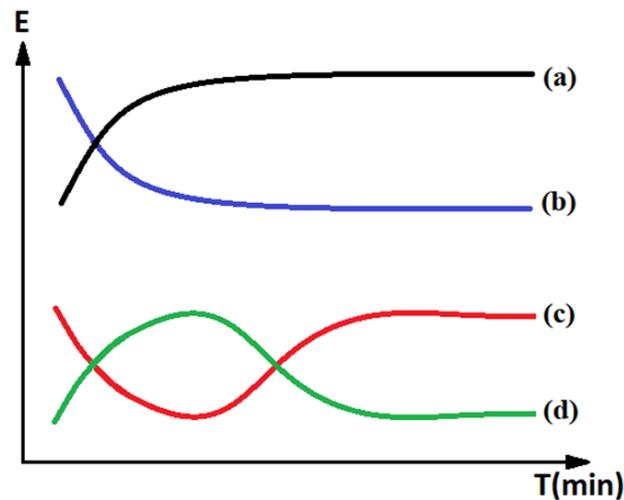
### II. 2. 2. 1. Techniques stationnaires

les méthodes stationnaires peuvent être utilisées pour étudier un système en équilibre thermique, en prenant en compte toutes les paires présentant redox dans la solution.

#### a) Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Également dénommé potentiel de repos et parfois potentiel spontané, c'est le seul paramètre qui ne modifie pas l'état du système étudié. Ce potentiel est nécessaire pour les enregistrements potentiodynamiques ainsi que pour les graphiques d'impédance électrochimique. Après un laps de temps assez long pour que l'équilibre soit atteint, l'électrode de travail par rapport à la solution acquiert un potentiel nommé le potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ). La surveillance de l'évolution du potentiel libre au fil du temps constitue parfois une donnée précieuse pour comprendre le comportement des matériaux en contact avec des environnements corrosifs. Des informations sur les types de processus se produisant à l'interface métal/électrolyte de la corrosion, de la passivation, etc.[208-210].

La surveillance du potentiel de corrosion en circuit ouvert fournit également une indication sur la nature d'inhibiteur (anodique-cathodique) selon le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré sans inhibiteur [211].

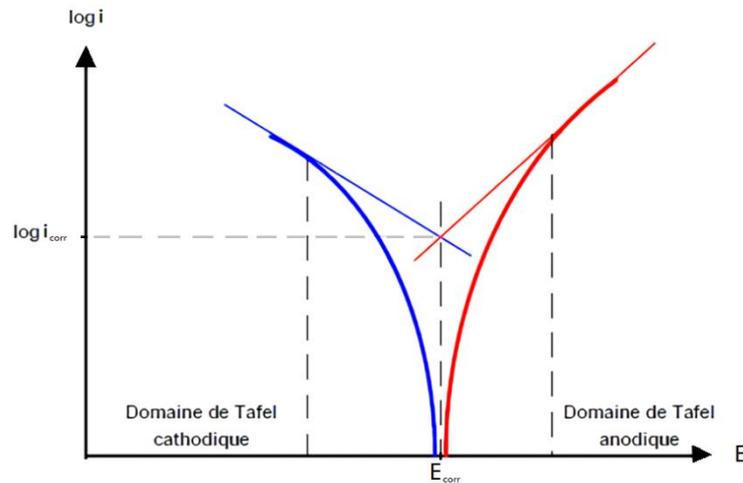


**Figure II. 2 :** Évaluation du potentiel ( $E$ ) en fonction du temps d'immersion ( $T$ )

- (a) : Lorsque le potentiel devient plus cathodique, un revêtement protecteur, également appelé film de passivation, se forme.
- (b) : Lorsque le métal est attaqué, le potentiel devient moins positif ou plus négatif.
- (c) : Il y a une attaque suivie d'une passivation, ce qui fait que le potentiel devient initialement plus négatif avant de passer à des valeurs plus positives.
- (d) : Le potentiel augmente en valeur avant de passer à des valeurs plus négatives.

### b) Courbes de polarisations

Les métaux qui sont mis en milieu électrolytique ont tendance à se dissoudre et à se charger, formant une double couche électrochimique similaire à un condensateur. Après un temps suffisant pour établir un état stable, l'électrode métallique prend un potentiel par rapport à la solution appelée potentielle de corrosion ( $E_{corr}$ ). Pour étudier les effets inhibiteurs des composés, la méthode des droites de Tafel a été choisie. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur la formule de Butler-Volmer  $i = f(E)$ . Le tracé de la courbe de polarisation résultant aux coordonnées  $\log i = f(E)$  (Figure II. 3) donne, au point où les lignes anodique et cathodique se croisent et sont extrapolées au potentiel de corrosion, et de cette façon on peut déduire la densité de courant de corrosion [212].



**Figure II. 3 :** Détermination du courant  $i$  de corrosion par la méthode de droites de Tafel.

Les tracés de polarisation sont établis en variant les potentiels entre les électrodes de travail et de référence (ECS) à l'aide d'un potentiostat. Après un certain temps, un courant constant circulera. Cependant, ces techniques en régime permanent sont encore insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes qui impliquent de multiples étapes de réaction et pour présenter des cinétiques distinctes (tel que c'est observé dans les opérations d'inhibition), l'utilisation de la méthode de transition devient essentielle dans de tels cas.

#### II. 2. 2. 2. Techniques non stationnaires

Les nombreuses approches non stationnaires ou transitoires peuvent être distinguées les unes des autres par le type de signal appliqué (une impulsion, un balayage ou une modulation) [213].

##### a) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

###### ➤ Principe

Le concept de cette méthode repose sur l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude en potentiel (ou en courant) à un système électrochimique, suivi de l'observation de la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel) à différentes fréquences du signal perturbateur. Le courant présente un déphasage angulaire  $\varphi$  par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation est décrite par l'équation II.4 [214] :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.4})$$

Avec :  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  ; est la fréquence de la perturbation

Si l'amplitude  $\Delta E$  reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira comme suit :

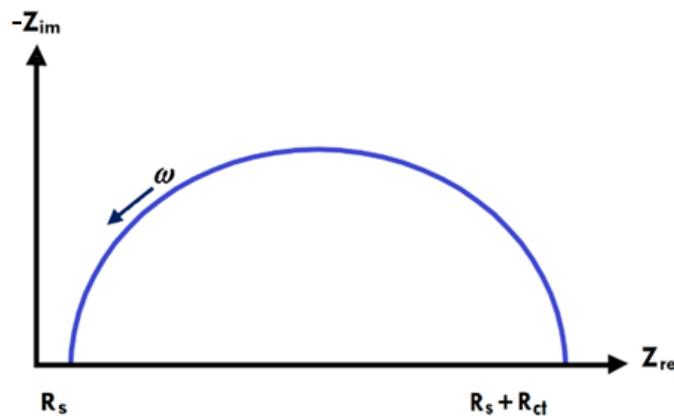


$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.5})$$

Cette approche permet d'établir de manière précise la vitesse de corrosion et d'acquérir une compréhension du mode d'opération du produit [215]. Cela peut impliquer une adsorption basique sur la surface du substrat ou la création d'une couche tridimensionnelle à l'interface. La dimension plus quantitative de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet, d'autre part, d'obtenir des paramètres physiques mesurant l'état du système : capacité de la double-couche ( $Cd$ ), résistance de transfert de charge ( $Rc$ ), capacité du recouvrement.

### ➤ Illustration graphique

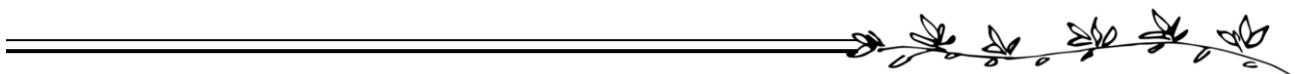
La présentation graphique des résultats issue des diagrammes d'impédance électrochimique de la méthode SIE, se présente sous une forme paramétrée en fonction de la fréquence, dans le plan complexe connu sous le nom de Nyquist : on construit ensuite le tracé de  $-Z_{im}$  (partie imaginaire) en fonction de  $Z_{Re}$  (partie réelle).



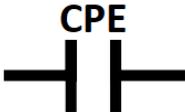
**Figure II. 4 :** Illustration dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique liée à un processus de transfert de charge [216].

### ➤ Modélisation de circuits électriques équivalents

À l'interface électrode/électrolyte, divers phénomènes physico-chimiques sont observés. Ces phénomènes sont détectés par leur relaxation ou leur constante de temps, en fonction d'un signal sinusoïdal appelée fréquence des perturbations sinusoïdales. Tout phénomène physico-chimique se produisant à l'électrode de travail peut être modélisée par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc.) [217]. Ces composants et leurs impédances sont regroupés dans le tableau suivant.



**Tableau II. 1** : Explication des éléments électriques clés d'un schéma équivalent dans le contexte du logiciel.

Composante électrique	Symbole	Fonction de Transfert de l'impédance	Représentation Électrique
Résistance	R	R	
Capacité	C	$-j/\omega c$	
Inductance	L	$j\omega L$	
Élément de phase constante	(Q, n)	$(j \omega)^{-n} / Q$	

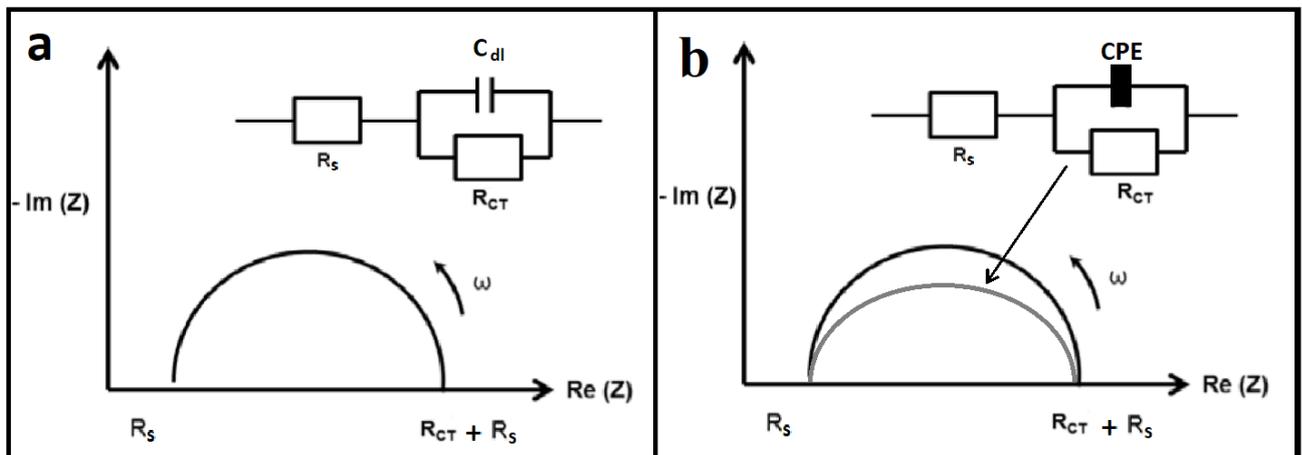
Les composants électriques constituent un circuit électrique équivalent sont disposés en série pour des processus séquentiels ou en parallèle pour des processus simultanés. Ces schémas permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire des caractéristiques (résistance R, capacité C, inductance L) liées aux processus (Fig.II.5-7) [218]. L'examen de ces paramètres électriques est d'une grande utilité pour appréhender la nature du système étudié ainsi que son évolution dans le temps.

#### ➤ Analyse des diagrammes de Nyquist

L'analyse des spectres d'impédance obtenus aide à distinguer les étapes fondamentales d'un processus global qui se produit à l'interface entre le métal et la solution. Ces interprétations illustrent les liens présents entre l'évolution des graphiques d'impédances et les changements chimiques ou structuraux des composants, telles que : l'inhibition, la concentration d'électrolytes, porosité de l'électrode et la passivation. La réaction observée à des fréquences élevées ne prend en considération que les processus rapides. La réponse obtenue à des fréquences basses et/ou très basses, prend en considération la totalité du processus (à la fois les phénomènes lents et rapides). Par conséquent, différents contribue à un mécanisme de réaction en fonction de sa cinétique peut subdiviser : étapes de transfert de charge, diffusion, adsorption, désorption [219]. Les systèmes ci-dessous sont les plus rencontrés dans les études de Nyquist.

### • Systèmes impliquant un transfert de charge simple

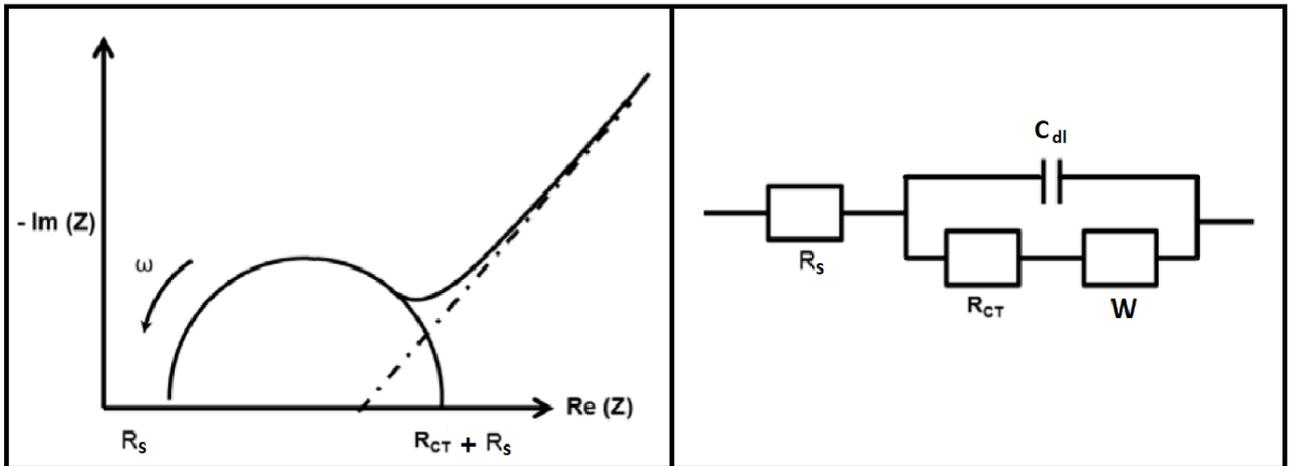
D'après des recherches précédentes [217-219], le mode de réaction de l'inhibition d'oxydation de l'acier dans un environnement acide est régi par un simple transfert de charge. Ceci dans le plan de Nyquist, le diagramme d'impédance présent pour une adsorption simple d'un inhibiteur, une boucle capacitive unique avec un diamètre équivalent à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). L'impédance peut être exprimée à travers le circuit équivalent connu sous le nom de circuit de Randles. La figure II. 5, montre la capacité de la double couche  $C_{dl}$ , ce qui correspond au cas idéal de l'attaque d'une surface facilement accessible de manière uniforme (Figure II. 5. a). En réalité, lorsque des hétérogénéités de surface sont présentes, par exemple l'adsorption d'un inhibiteur à la surface de l'électrode, les sites de réaction ne sont pas uniformément répartis et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Figure II. 5. b). Lorsqu'on modélise l'aspect de la double couche électrochimique, la capacité devient moins idéale. Cette capacité est appelée élément constant dans le temps et à phase constante (EPC) [220, 221].



*Figure II. 5 : Diagramme de Nyquist et son circuit équivalent dans le contexte d'une réaction de transfert de charges, a) d'une électrode de surface idéal b) d'une électrode de surface hétérogène*

### • Système comportant une étape de diffusion

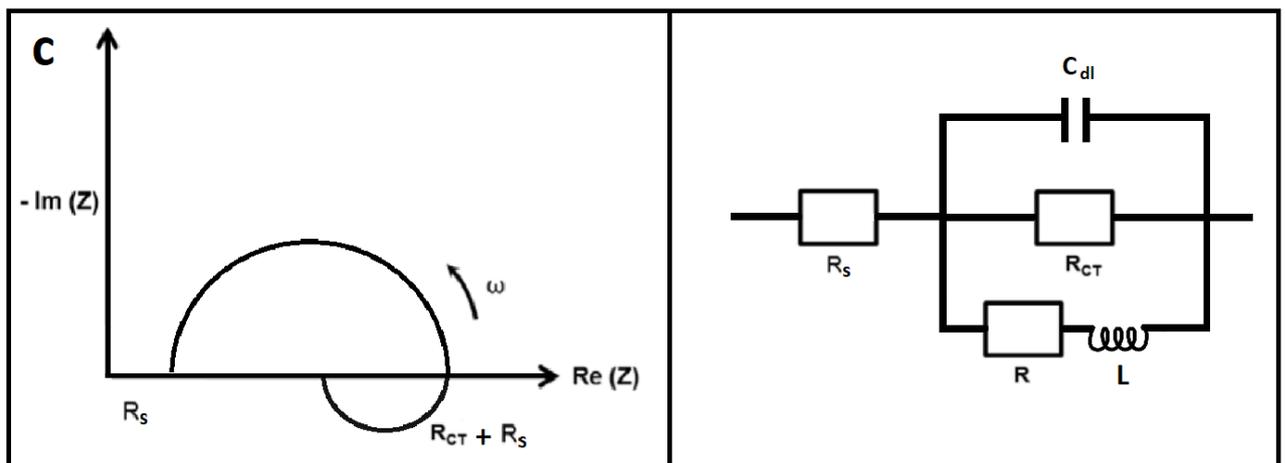
Pour d'autres types de systèmes électrochimiques, le graphique de Nyquist se complexifie davantage en présence d'un mécanisme de processus faradique est différent du transfert de charge élémentaire. Il pourrait exhiber une boucle capacitive à des fréquences élevées, qui est l'interaction entre la capacité et la résistance de transfert de charge interfaciale, ainsi qu'une boucle de diffusion à des fréquences basses, due à la basse fréquence en raison du processus de diffusion. Elle tend à être une inclinaison de 45 degrés si la couche de diffusion possède une épaisseur suffisamment importante (connue sous le nom de ligne de Warburg (Figure II. 6) [219].



**Figure II. 6 :** Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent adéquat présentant l'influence de l'impédance de diffusion [216].

### • Système avec une étape d'adsorption

Dans le contexte d'un dispositif électrochimique, impliquant un phénomène avec un agent réactionnel adsorbé sur l'électrode qui agit comme intermédiaire, où la croissance de couches sur l'électrode engendre un effet inductif. Ce type de procédé est illustré dans le diagramme de Nyquist, manifesté par une boucle correspondant à une réactance capacitive et une autre boucle symbolisant une réactance inductive ; représentées à l'aide d'une résistance  $R$  et d'une inductance  $L$  qui sont connectées en parallèle avec le circuit de Randles (Figure II. 7) [220].



**Figure II. 7 :** Illustration du diagramme de Nyquist et son circuit équivalent pour une substance adsorbée à la surface d'une électrode

### II. 2. 3. Analyse de la morphologie superficielle par (MEB-EDS)

L'une des méthodes les plus courantes pour analyser l'état de surface au niveau microscopique est le microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre à dispersion



d'énergie (MEB-EDS). Dans cette étude, l'appareil TESCAN VEGA 3 a été utilisé en conjonction avec un spectromètre à dispersion d'énergie BRUKER.

## II. 2. 4. Activité antioxydante

### II. 2. 4. 1. Piégeage radicalaire du DPPH<sup>•</sup>

Le piégeage des radicaux DPPH<sup>•</sup> selon la méthode décrite dans la littérature [222], a été réalisée pour évaluer le potentiel antioxydant de différentes concentrations d'extraits étudiés. Un total de 40 µL de la solution testée (extrait ou standard) dans du méthanol a été ajouté à 160 µL de solution DPPH<sup>•</sup> (0,06 mg dissous dans 1 mL de méthanol et ayant une absorbance de 0,5 à 517 nm). L'absorbance de tous les échantillons a été mesurée à 517 nm. Le potentiel antioxydant a été déduit et estimé en comparant les résultats exprimés en concentration inhibitrice à 50 % (CI<sub>50</sub>) avec BHA (hydroxyanisole butylaté) comme témoin positif.

### II. 2. 4. 2. Piégeage radicalaire du ABTS<sup>•+</sup>

Pour ce test, une méthode spectrophotométrique rapportée dans la littérature a été suivie [223]. La solution radicalaire a été préparée en mélangeant ABTS<sup>•+</sup> (acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) avec du persulfate de potassium (7 mM et 2.45 mM, respectivement). La solution obtenue a été préservée à l'ombre et à température ambiante entre 12 et 16 h avant l'usage. 40 µL de la solution testée (extrait ou standard) dont le solvant est le méthanol à différentes concentrations ont été ajoutés à 160 µL d'ABTS<sup>•+</sup> puis incubés pendant 10 min. Les valeurs d'absorbance ont été mesurés à 734 nm. Les résultats obtenus sont exprimés en CI<sub>50</sub> et comparés aux standards antioxydants employés (BHA et BHT).

### II. 2. 4. 3. Piégeage radicalaire du galvinoxyl (GOR)

Le protocole d'activité de piégeage des radicaux galvinoxyl [224], a été élaboré pour déterminer la capacité inhibitrice. Un volume de 40 µL de différentes dilutions de solution d'échantillons dans du méthanol (extrait ou standard) a été ajouté à 160 µL de galvinoxyl de concentration 0,1 mM. Après 120 min d'incubation à température ambiante et à l'abri de la lumière, les valeurs d'absorbance ont été lues à 428 nm. Pour rapporter les résultats, les valeurs de CI<sub>50</sub> ont été utilisées par rapport aux valeurs de BHA et BHT.

### II. 2. 4. 4. Capacité antioxydante de réduction cuprique (CUPRAC)

Selon la méthode de CUPRAC [225], avec de légères modifications, où un volume de 50 µL de CuCl<sub>2</sub> (10 mM) a été ajouté à un mélange de 60 µL de NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (pH = 7,0 tampon, 1 M) et 40 µL de chaque solution d'échantillon (extrait ou standard dissout dans le méthanol), suivi par addition de 50 µL de Néocupronine (7,5 mM). Les valeurs d'absorbance (à 450 nm) étaient enregistrées après 60 min d'incubation. Les résultats rapportés sous forme de valeurs A<sub>0.50</sub> sont comparés avec des témoins positifs d'antioxydants (BHA et BHT).





#### II. 2. 4. 5. Méthode de phénanthroline

La méthode de phénanthroline a été réalisée comme décrit dans la littérature [226]. Un volume de 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{FeCl}_3$  (0,2 %) a été mélangé avec 10  $\mu\text{L}$  de diverses dilutions de solutions d'échantillons (extrait ou standard), suivi de l'ajout de 30  $\mu\text{L}$  d'*o*-phénanthroline (0,5 %), est ajusté avec 110  $\mu\text{L}$  de méthanol. Après une incubation de 20 minutes à 30°C, l'intensité d'absorption a été évaluée à une longueur d'onde de 510 nm. Les résultats obtenus ont été exprimés en valeurs  $A_{0,50}$  et comparés aux témoins positifs antioxydants utilisés (BHA et BHT).

#### II. 2. 4. 6. Pouvoir Antioxydant de Réduction Ferrique (FRAP)

Ce dosage a été évalué en utilisant la méthode de pouvoir réducteur décrite précédemment [227]. Un volume de 40  $\mu\text{L}$  de tampon phosphate (pH = 6,6 ; 0,2 M) a été ajouté à 10  $\mu\text{L}$  de solution d'échantillon (extrait ou standard, dans du méthanol) avec diverses concentrations, suivi de l'ajout de 50  $\mu\text{L}$  de ferricyanure de potassium (1 %). Le mélange a été incubé pendant 20 min à 50°C. Ensuite, 50  $\mu\text{L}$  d'acide trichloroacétique (10 %), 40  $\mu\text{L}$  d'eau distillée et 10  $\mu\text{L}$  de solution de chlorure ferrique (0,1 %), ont été ajoutés successivement. Les valeurs d'absorbance ont été mesurées à 700 nm. Les résultats obtenus ont été exprimés en valeurs  $A_{0,50}$  et comparées à l'acide ascorbique et à l' $\alpha$ -tocophérol.

### II. 2. 5. Activité inhibitrice d'enzymes

#### II. 2. 5. 1. Activité anticholinestérase

La spectrophotométrie a été utilisée pour mesurer l'activité anticholinestérase par l'inhibition enzymatique des enzymes acétylcholinestérase et butyrylcholinestérase décrites ailleurs avec de légères modifications [228, 229]. Brièvement, un tampon de phosphate de sodium, 130  $\mu\text{L}$  (100 mM, pH 8,0), 10  $\mu\text{L}$  de solution d'extrait d'échantillon, qui a été dissous dans l'éthanol à différentes concentrations, et une solution d'enzyme tampon (AcChE ou BuChE, 20  $\mu\text{L}$ ) ont été combinés et incubés à 25°C pendant 15 min, et après 20  $\mu\text{L}$  de DTNB 0,5 mM ont été ajoutés (acide 5,5'-Dithio-bis(2-nitrobenzoïque)). La réaction a ensuite été initiée par l'ajout d'iodure d'acétylthiocholine (20  $\mu\text{L}$ , 0,71 mM), ou de chlorure de butyrylthiocholine (20  $\mu\text{L}$ , 0,2 mM). La formation de l'anion jaune 5-thio-2-nitrobenzoate lors de la réaction du DTNB avec la thiocholine, libérée par l'hydrolyse enzymatique du chlorure de butyrylthiocholine ou de l'iodure d'acétylthiocholine, respectivement, a été suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 412 nm, à l'aide d'un lecteur de microplaques à 96 puits. Les résultats d'inhibition enzymatique ont été exprimés en pourcentage (%) pour une concentration d'extrait de 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

#### II. 2. 5. 2. Activité inhibitrice d' $\alpha$ -amylase

La méthode décrite dans la littérature [230], a été utilisée pour évaluer les propriétés d'inhibition de l' $\alpha$ -amylase par les extraits étudiés. Un total de 50  $\mu\text{L}$  de solution d'échantillon





dissous dans l'éthanol a été ajouté à 150  $\mu$ L d'un mélange préparé en ajoutant 1,5 mg d'amidon soluble à 150  $\mu$ L de solution tampon ((0,2 M de concentration et 6,8 de pH) contenant 17 mM de chlorure de sodium), suivi de l'ajout de 10  $\mu$ L d'enzyme  $\alpha$ -amylase (25 unités/mL). Le mélange obtenu a été incubé pendant 30 min à 37 °C. Ensuite, 20  $\mu$ L de NaOH (2N) et 20  $\mu$ L d'un réactif coloré (3,5- acide dinitrosalisylsique (44  $\mu$ M), plus le tartrate de potassium sodium tétra hydraté (106  $\mu$ M) et l'NaOH (40  $\mu$ M)) ont été ajoutés. Après cela, une deuxième incubation de 20 min à 100°C a été réalisée. L'absorbance des solutions résultantes a été lues à 540 nm, et les résultats sont rapportés comme valeurs  $CI_{50}$ . L'étalon utilisé pour la comparaison était l'acarbose.

### II. 2. 5. 3. Activité anti-tyrosinase

Cette méthode spectrophotométrique [228], a été utilisée pour déterminer l'activité inhibitrice de la tyrosinase. La tyrosinase de champignon était l'enzyme utilisée et la L-DOPA était le substrat de la réaction. Le tampon phosphate de sodium (150  $\mu$ L, 100 mM de concentration et pH= 6,8) et différentes concentrations de solutions d'échantillons (10  $\mu$ L) dissous dans de l'éthanol et 20  $\mu$ L de tyrosinase ont été mélangés et incubés à 37 °C pendant 10 min, puis 20  $\mu$ L de L-DOPA ont été ajoutée. Les absorbances ont été mesurées après 10 min d'incubation (à 37 °C) dans une microplaque de 96 puits, à 475 nm. Les données sont exprimées en pourcentage d'inhibition enzymatique (%) à une concentration de 200  $\mu$ g/mL.

### II. 2. 6. Activité antimicrobienne

Dans cette étude, les micro-organismes qui ont été utilisés sont *Chromobacterium violaceum* CV12472, *Pseudomonas aeruginosa* PA01 et *Chromobacterium violaceum* CV026. La méthode de dilution en bouillon de micro-titration a été utilisée pour l'évaluation de la concentration minimale inhibitrice (CMI), comme recommandé par l'institut des normes cliniques et de laboratoire [231]. La plus faible concentration d'extrait de plante qui n'a donné aucune croissance visible a été défini comme CMI. Le bouillon Mueller-Hinton (MHB) était le test moyen et les  $5 \times 10^5$  unités formant les colonies (UFC)/mL étaient la densité de bactéries. Un volume de 100  $\mu$ L de suspensions cellulaires a été inoculé dans des puits (microplaques à 96 puits) avec les différentes concentrations finales des extraits d'échantillons (2, 1, 0,5, 0,25, 0,125, 0,0625, 0,03125 mg/mL) préparés dans de l'eau distillée. Les microplaques ont étéensemencées et incubées 24 h à 37°C avant lecture.

#### II. 2. 6. 1. Inhibition du violacéine de *C. violaceum* CV12472

Premièrement, pour trouver les potentiels d'inhibition de détection de quorum (QS) contre *C. violaceum* CV12472, tous les extraits d'échantillons ont été analysés qualitativement [232]. Un total de 10  $\mu$ L de culture d'une nuit de *C. violaceum* a été ajustée à l'absorbance de 0,4 à 600 nm, et ajoutée dans des microplaques stériles contenant 200  $\mu$ L de bouillon Luria-Bertani (LB), ensuite



incubé en présence et en absence de concentrations inférieures à la CMI des extraits préparés dans l'eau distillée. Le bouillon avec *C. violaceum* CV12472 a été utilisé comme témoin positif. Ces plaques ont été incubées pendant 24 heures à 30°C lorsqu'une diminution de la production de pigment de violacéine a été observée. L'absorbance a été enregistrée à 585 nm, chaque expérience a été réalisée en triplicata et le pourcentage d'inhibition de la violacéine a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Inhibition de violacéine (\%)} = \frac{\text{Abs 585 control} - \text{Abs 585 echantillon}}{\text{Abs 585 control}} \quad (\text{II.6})$$

### II. 2. 6. 2. Inhibition du quorum-sensing de *C. violaceum* CV026

L'évaluation de l'inhibition du quorum-sensing a été effectuée comme décrit par Ceylan (2020) [233]. Tout d'abord, un volume de 5 mL de gélose Soft Top fondu chaud (1,3 g d'agar agar, 2,0 g de tryptone, 1,0 g de chlorure de sodium dans 200 mL d'eau déminéralisée) a été ensemencé avec 100 µL d'une culture de *C. violaceum* CV026 pour une nuit. 20 µL de N-Hexanoyl- L - homoserine lactone (C<sub>6</sub>HSL) ont été ajoutés en tant que source exogène d' AHL (Acyl Homoserine Lactone). Ce mélange a été doucement agité et combiné immédiatement sur la surface d'une plaque solidifiée de Luria Bertani Agar (LBA) sous forme de film. Sur chaque plaque, des puits de 5 mm de diamètre ont été creusés après solidification de la couche supérieure. Chaque puits a ensuite été rempli avec 50 µL de solution d'extrait filtrée-stérilisée dans de l'eau distillée à une concentration sous la CMI. L'inhibition de QS est indiquée par un halo de couleur crème ou blanche autour de ce puits contre une pelouse violette de *C. violaceum* CV026. La limite de détection d'activité a été déterminée en utilisant des dilutions d'extraits en série (de 1:1 à 1:8, en utilisant comme diluant le bouillon LB). Les critères d'évaluation estimés étaient les suivants : la dilution la plus faible d'échantillon, conduisant à une inhibition notable de la synthèse de pigment de violacéine. Les microplaques ont été incubées pendant trois jours à 30°C, puis les diamètres des zones d'inhibition de détection de quorum ont été mesurés, chaque expérience a été réalisée en triplicata.

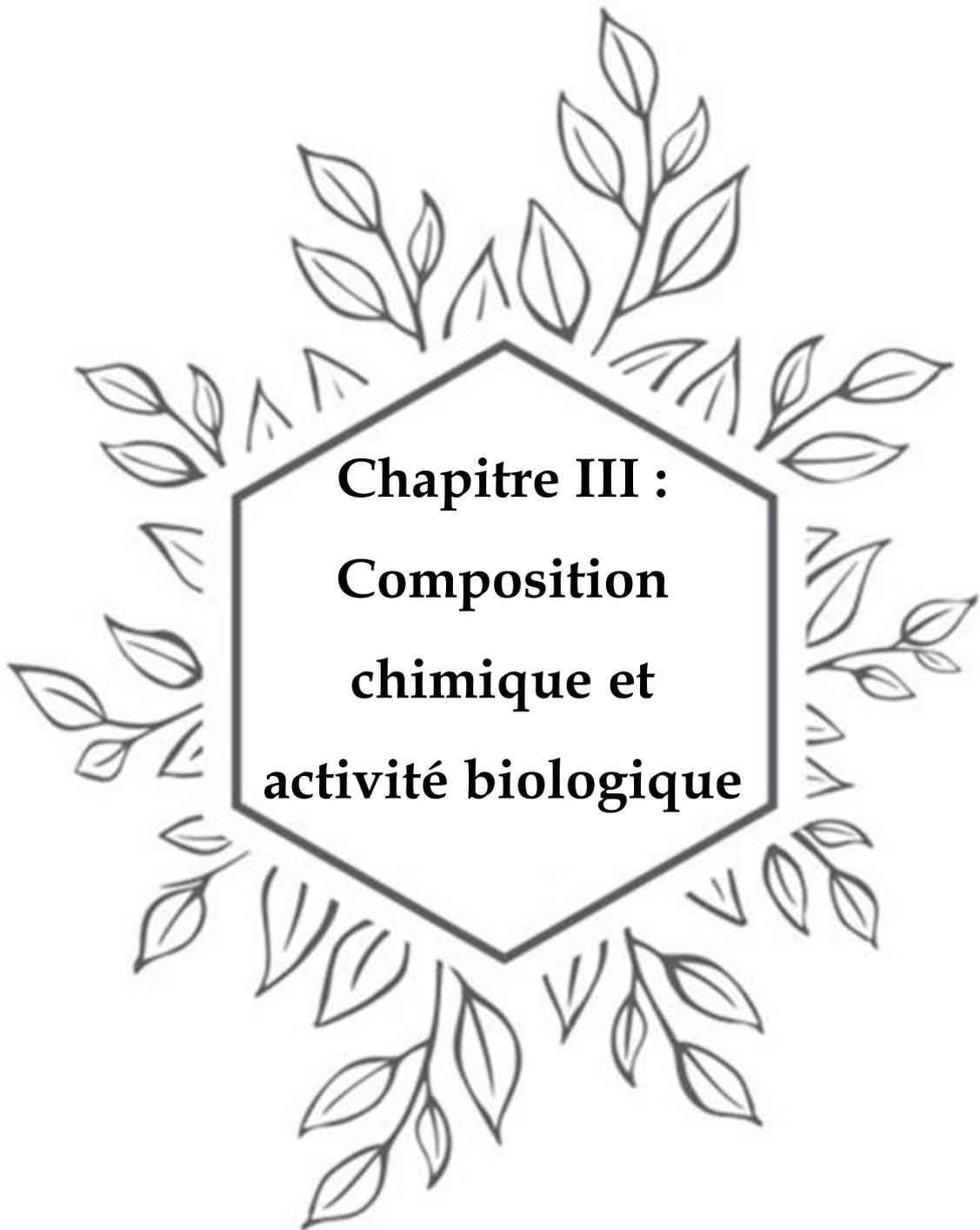
### II. 2. 6. 3. Inhibition de motilité bactérienne de type swarming de *P. aeruginosa* PA01

Le test d'inhibition de la motilité du type swarming (motilité d'essaimage) a été réalisé comme décrit par Kocak (2021) [234]. Des cultures d'une nuit de souche *P. aeruginosa* PA01 ont été inoculées ponctuellement au centre de plaques d'essaimage contenant 1 % de peptone, 0,5 % d'agar, 0,5 % de NaCl et 0,5 % de D-glucose stérilisé sur filtre, avec diverses concentrations d'échantillons (50, 75, et 100 µg/mL) dans une solution aqueuse. Les plaques ont ensuite été incubées en position verticale, à une température appropriée pendant 18 heures. L'expérience témoin a été réalisée de la même manière mais sans extraits. En suivant les fronts d'essaim des cellules bactériennes, la migration d'essaimage a été enregistrée.



**Partie B : Résultats et  
discussion**





### III. 1. Composition chimique des extraits des plantes

#### III. 1. 1. Taux des polyphénols totaux et des flavonoïdes

Les concentrations des extraits des espèces *Clinopodium nepeta* et de *Daucus crinitus* en polyphénols et en flavonoïdes ont été calculées selon les équations III. 1. et III. 2., qui ont été obtenues à partir des courbes d'étalonnage (annexe) de l'acide gallique et de la quercétine, respectivement :

$$\text{Absorbance} = 0,0034 \text{ Acide gallique } (\mu\text{g}) + 0,1044 \quad (R^2 = 0,997) \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Absorbance} = 0,0046 \text{ Quercitine } (\mu\text{g}) + 0,165 \quad (R^2 = 0,9978) \quad (\text{III.2})$$

**Tableau III. 1 :** Valeurs des concentrations des extraits en polyphénols et en flavonoïdes par rapport à l'équivalent de l'acide gallique et de la quercétine, respectivement ( $\mu\text{g}$  par mg d'extrait).

Extrait	Taux des polyphénols totaux ( $\mu\text{g}$ EAG/mg)	Taux des flavonoïdes ( $\mu\text{g}$ EQ/mg)
EDCN	116,75 $\pm$ 4,75	82,57 $\pm$ 1,61
EACN	83,71 $\pm$ 1,53	174,58 $\pm$ 2,06
EBCN	92,92 $\pm$ 3,43	281,74 $\pm$ 0,74
EDDC	73,02 $\pm$ 7,30	21,39 $\pm$ 1,62
EADC	179,69 $\pm$ 1,70	172,99 $\pm$ 1,18
EBDC	169,88 $\pm$ 4,86	164,03 $\pm$ 5,45

Les données fournies dans le tableau III. 1, indiquent les teneurs en polyphénols et en flavonoïdes de six extraits distincts, exprimées en  $\mu\text{g}$  EAG/mg et en  $\mu\text{g}$  EQ/mg, respectivement. L'EADC présente le niveau le plus élevé de teneur en polyphénols totaux, avec une concentration de 179,69  $\pm$  1,70  $\mu\text{g}$  EAG/mg, suivi de près par l'EBDC à 169,88  $\pm$  4,86  $\mu\text{g}$  EAG/mg. L'EDCN affiche une concentration intermédiaire de 116,75  $\pm$  4,75  $\mu\text{g}$  EAG/mg, tandis que l'EBCN et l'EACN montrent des niveaux inférieurs de 92,92  $\pm$  3,43 et 83,71  $\pm$  1,53  $\mu\text{g}$  EAG/mg, respectivement. Enfin, l'EDDC présente la concentration la plus basse de polyphénols totaux à 73,02  $\pm$  7,30  $\mu\text{g}$  EAG/mg.

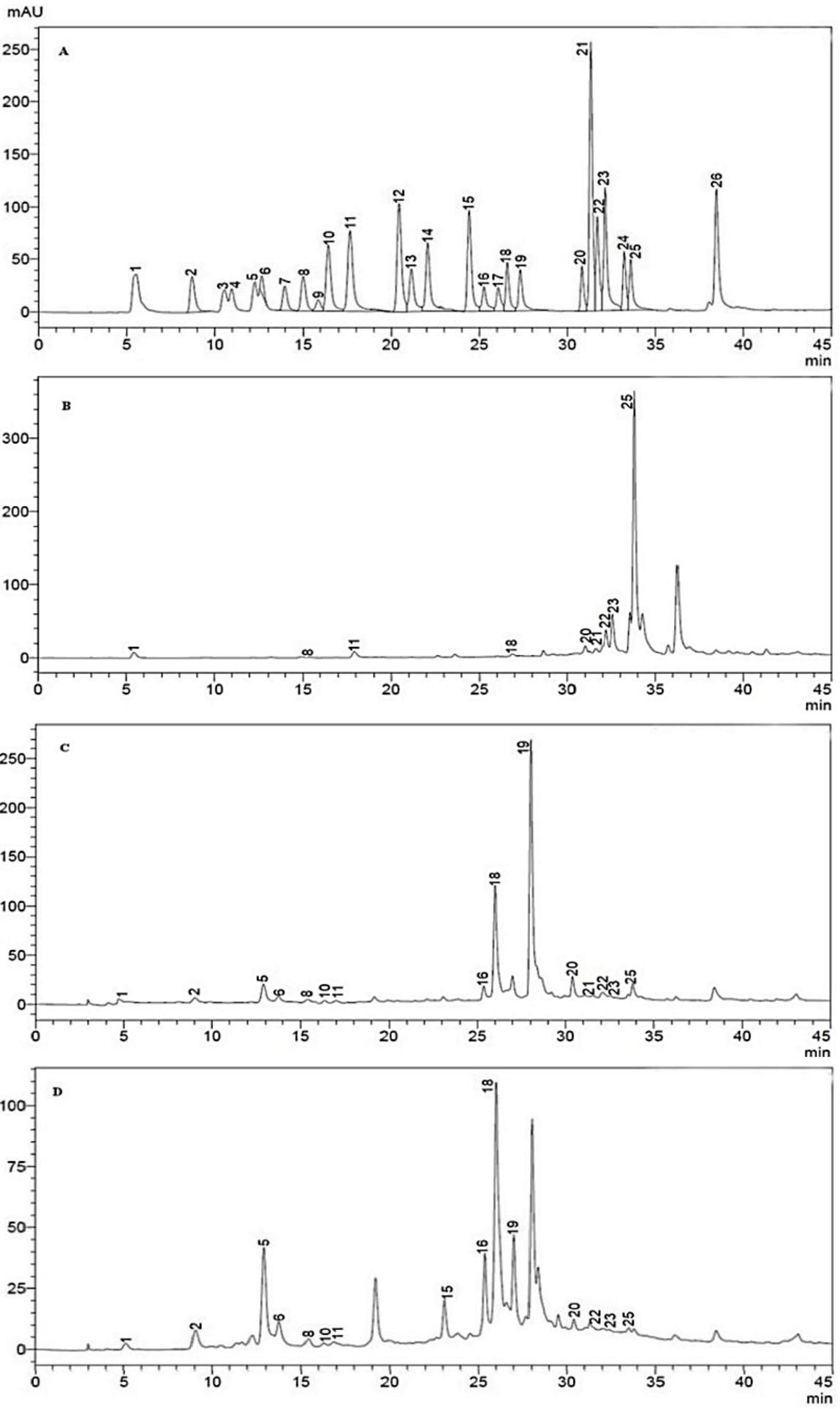
Pour les flavonoïdes, l'EBCN se distingue avec la concentration la plus élevée à 281,74  $\pm$  0,74  $\mu\text{g}$  EQ/mg, suivi de près par l'EACN et l'EADC à 174,58  $\pm$  2,06 et 172,99  $\pm$  1,18  $\mu\text{g}$  EQ/mg, respectivement. L'EBDC affiche également une concentration substantielle de flavonoïdes à 164,03  $\pm$  5,45  $\mu\text{g}$  EQ/mg. En revanche, l'EDCN présente une concentration plus faible à 82,57  $\pm$  1,61  $\mu\text{g}$  EQ/mg, tandis que l'EDDC affiche le niveau le plus bas de flavonoïdes parmi les extraits répertoriés, à 21,39  $\pm$  1,62  $\mu\text{g}$  EQ/mg. Il convient de noter que ces valeurs sont nettement plus élevées par rapport aux études précédentes [44], tandis que pour le *Clinopodium nepeta* seule la teneur phénolique était rapportée (61  $\pm$  1,42  $\mu\text{g}$  EAG/mg) [235].

### III. 1. 2. HPLC-DAD

Les composés phénoliques sont très répandus dans le règne végétal. Dans cette étude, les extraits de *Clinopodium nepeta* et de *Daucus crinitus* ont été caractérisés par HPLC-DAD pour leurs compositions chimiques, les résultats sont indiqués dans les tableaux III.2 et III.3. Les chromatogrammes des 26 composés phénoliques standard utilisés pour l'identification et la quantification, ainsi que ceux des molécules détectées dans chaque extrait étudié sont présentés dans les figures III.1 et III.2.

**Tableau III. 2 :** Composition des extraits de *Clinopodium nepeta* en composés phénoliques déterminée par HPLC-DAD ( $\mu\text{g/g}$ ).

No	Composé phénolique	TR (min)	EDCN	EACN	EBCN
1	Acide gallique	5,70	3,21 $\pm$ 0,35	2,88 $\pm$ 0,11	3,41 $\pm$ 0,22
2	Acide protocatéchuique	8,85	-	8,24 $\pm$ 0,25	8,83 $\pm$ 0,15
3	Catéchine	10,68	-	-	-
4	Pyrocatechol	11,04	-	-	-
5	Acide chlorogénique	12,35	-	18,79 $\pm$ 0,17	30,56 $\pm$ 0,34
6	Acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	12,77	-	14,48 $\pm$ 0,26	16,25 $\pm$ 0,13
7	6.7-Dihydroxy coumarine	14,10	-	-	-
8	Acide vanillique	15,18	2,18 $\pm$ 0,27	5,64 $\pm$ 0,10	4,83 $\pm$ 0,18
9	Acide 3-hydroxybenzoïque	15,98	-	-	-
10	Acide syringique	16,56	-	1,50 $\pm$ 0,12	2,33 $\pm$ 0,10
11	Vanilline	17,78	7,37 $\pm$ 0,11	1,34 $\pm$ 0,10	2,27 $\pm$ 0,14
12	Acide <i>p</i> -coumarique	20,56	-	-	-
13	Taxifoline	21,26	-	-	-
14	Acide férulique	22,14	-	-	-
15	Coumarine	24,49	-	-	10,45 $\pm$ 0,23
16	Rutine	25,30	-	5,83 $\pm$ 0,18	12,20 $\pm$ 0,25
17	Acide ellagique	26,11	-	-	-
18	Acide rosmarinique	26,77	3,05 $\pm$ 0,12	25,91 $\pm$ 0,22	88,51 $\pm$ 0,55
19	Myricétine	27,35	-	72,58 $\pm$ 0,57	52,40 $\pm$ 0,36
20	Quercétine	30,83	6,43 $\pm$ 0,20	10,33 $\pm$ 0,15	6,83 $\pm$ 0,27
21	Acide trans-cinnamique	31,34	4,21 $\pm$ 0,35	5,28 $\pm$ 0,11	-
22	Lutéoline	31,70	7,54 $\pm$ 0,20	8,31 $\pm$ 0,17	5,21 $\pm$ 0,12
23	Hespérétine	32,14	8,95 $\pm$ 0,28	9,27 $\pm$ 0,10	5,57 $\pm$ 0,20
24	Kaempférol	33,21	-	-	7,40 $\pm$ 0,18
25	Apigénine	33,57	21,75 $\pm$ 0,41	12,63 $\pm$ 0,24	4,84 $\pm$ 0,11
26	Chrysine	38,43	-	-	-
26/26			9/26	15/26	16/26



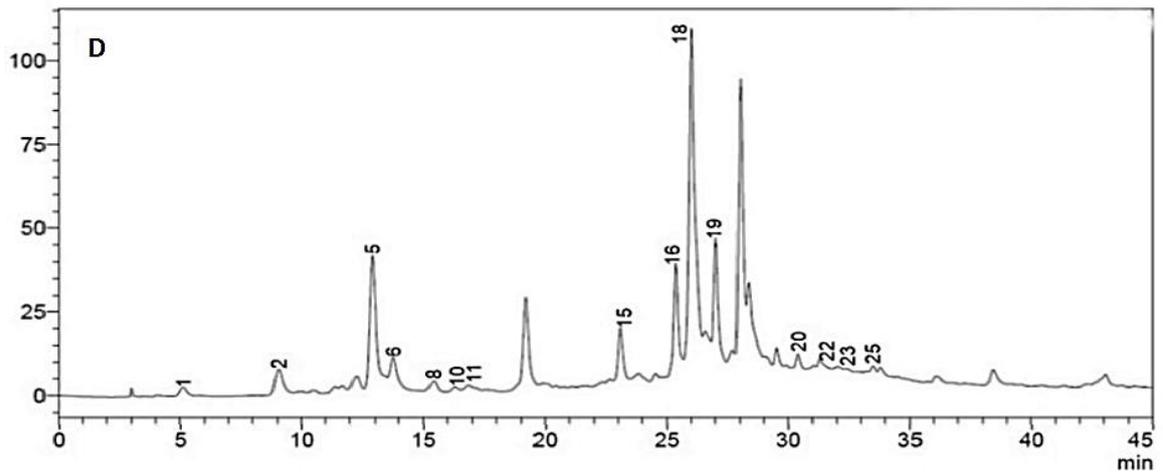
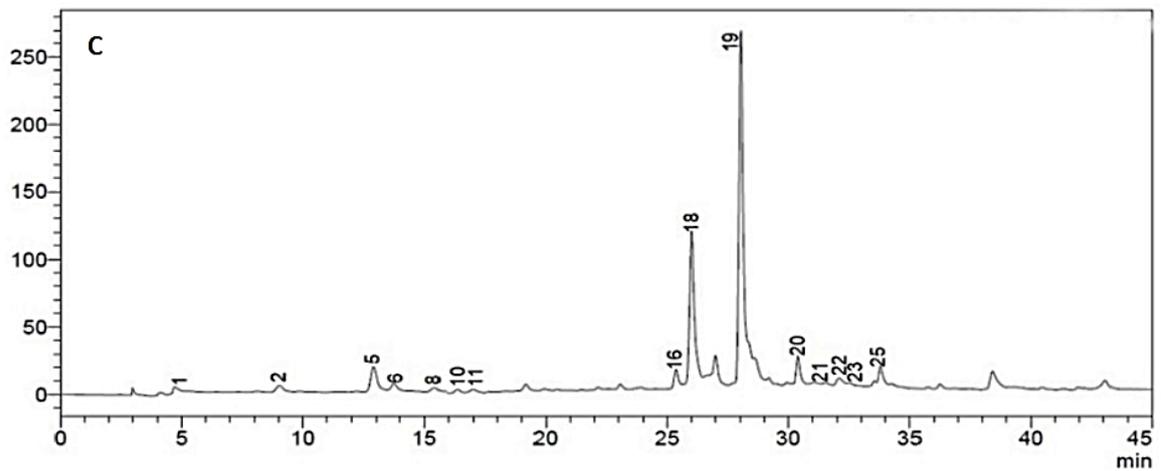
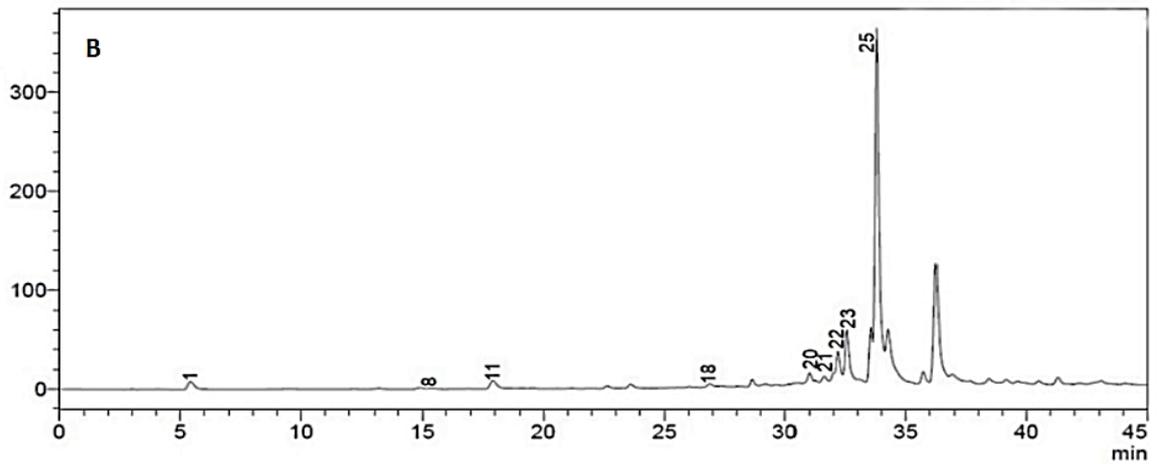
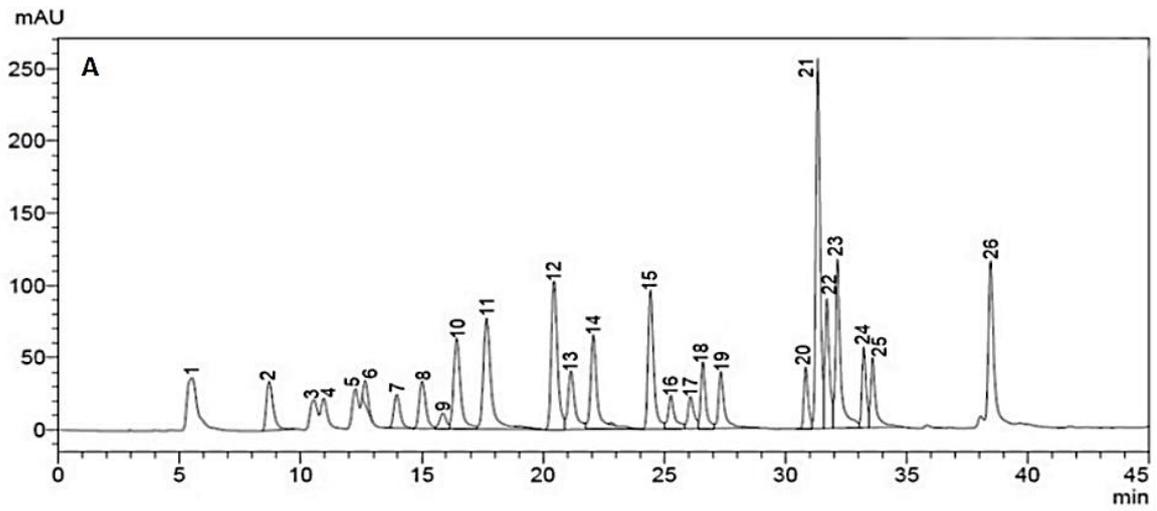


**Figure III. 1 :** Chromatogrammes HPLC-DAD des composés phénoliques ; (A) : standards, (B) : EDCN, (C) : EACN, (D) : EBCN.

**Tableau III. 3 :** Composition des extraits de *Daucus crinitus* en composés phénoliques déterminée par HPLC-DAD ( $\mu\text{g/g}$ ).

No	Composé phénolique	TR (min)	EDDC	EADC	BEDC
1	Acide gallique	5,70	-	-	-
2	Acide protocatéchuïque	8,85	9,20 $\pm$ 0,07	11,36 $\pm$ 0,10	6,13 $\pm$ 0,03
3	Catéchine	10,68	-	-	-
4	Pyrocatechol	11,04	-	-	-
5	Acide chlorogénique	12,35	-	24,10 $\pm$ 0,17	37,82 $\pm$ 0,23
6	Acide p-hydroxybenzoïque	12,77	-	-	-
7	6,7-Dihydroxy coumarine	14,10	-	-	-
8	Acide caféique	15,18	85,16 $\pm$ 0,12	161,8 $\pm$ 0,35	6,43 $\pm$ 0,05
9	3-Acide hydroxybenzoïque	15,98	-	-	-
10	Acide syringique	16,56	14,52 $\pm$ 0,08	18,43 $\pm$ 0,11	5,70 $\pm$ 0,02
11	Vanilline	17,78	-	-	-
12	Acide p-coumarique	20,56	-	-	-
13	Taxifoline	21,26	-	-	-
14	Acide férulique	22,14	10,24 $\pm$ 0,02	3,38 $\pm$ 0,03	-
15	Coumarine	24,49	-	60,58 $\pm$ 0,24	95,77 $\pm$ 0,36
16	Rutine	25,30	-	4,71 $\pm$ 0,06	12,42 $\pm$ 0,14
17	Acide ellagique	26,11	-	-	-
18	Acide rosmarinique	26,77	-	13,10 $\pm$ 0,08	11,58 $\pm$ 0,15
19	Myricétine	27,35	-	11,73 $\pm$ 0,10	8,35 $\pm$ 0,05
20	Quercétine	30,83	-	270,7 $\pm$ 0,48	14,82 $\pm$ 0,10
21	Acide trans-cinnamique	31,34	5,17 $\pm$ 0,05	6,83 $\pm$ 0,09	5,37 $\pm$ 0,07
22	Lutéoline	31,70	-	-	-
23	Hespérétine	32,14	-	-	-
24	Kaempférol	33,21	-	3,10 $\pm$ 0,02	6,88 $\pm$ 0,05
25	Apigénine	33,57	-	-	-
26	Chrysine	38,43	-	-	-
26/26			5/26	12/26	11/26





**Figure III. 2 :** Chromatogrammes HPLC-DAD des composés phénoliques ; (A) : standards, (B) : EDDC, (C) : EADC, (D) : EBDC.

D'après les résultats fournis, les composés phénoliques les plus abondants étaient : l'apigénine dans l'EDCN ( $21,75 \pm 0,41 \mu\text{g/g}$ ), la myricétine dans l'EACN ( $72,58 \pm 0,57 \mu\text{g/g}$ ) et l'acide rosmarinique dans l'EBCN ( $88,51 \pm 0,55 \mu\text{g/g}$ ). De plus, il existe des composés communs dans tous les extraits en quantités différentes tel que l'acide rosmarinique, la myricétine, la quercétine, la lutéoline, l'hésperétine, l'apigénine, l'acide vanillique, la vanilline et l'acide gallique. Cependant, les composés suivants ont été exclusivement identifiés dans l'EDCN et l'EACN : l'acide trans-cinnamique, présent à une concentration de  $4,21 \pm 0,35 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $5,28 \pm 0,11 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, l'acide protocatéchuique, avec des concentrations de  $8,24 \pm 0,25 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $8,83 \pm 0,15 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, l'acide chlorogénique, trouvé à des concentrations de  $18,79 \pm 0,17 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $30,56 \pm 0,34 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, l'acide p-hydroxy benzoïque, détecté à des niveaux de  $14,48 \pm 0,26 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $16,25 \pm 0,13 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, l'acide syringique, présent à une concentration de  $1,50 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $2,33 \pm 0,10 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, la rutine, avec des concentrations de  $5,83 \pm 0,18 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $12,20 \pm 0,25 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, la myricétine, trouvée à des niveaux de  $72,58 \pm 0,57 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN et de  $52,40 \pm 0,36 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, ainsi que le kaempférol, à une concentration de  $7,40 \pm 0,18 \mu\text{g/g}$ . La coumarine, quant à elle, a été détectée exclusivement dans l'EBCN, à une concentration de  $10,45 \pm 0,23 \mu\text{g/g}$ . Concernant les extraits de *Daucus crinitus*, l'EADC s'est avéré le plus riche en renfermant deux des trois composants les plus abondants : la quercétine ( $270,7 \pm 0,48 \mu\text{g/g}$ ) et l'acide caféique ( $161,8 \pm 0,35 \mu\text{g/g}$ ), ce dernier étant également dominant dans l'EDDC ( $85,16 \pm 0,12 \mu\text{g/g}$ ). En revanche, l'EBDC renferme la coumarine comme composé prédominant ( $95,77 \pm 0,36 \mu\text{g/g}$ ), suivie par l'EADC ( $60,58 \pm 0,24 \mu\text{g/g}$ ), tandis qu'elle est totalement absente dans l'EDDC.

En outre, les composés suivants ont été identifiés dans tous les extraits : l'acide protocatechuique, avec des concentrations de  $9,20 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN,  $11,36 \pm 0,10 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, et  $6,13 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$  dans l'EBCN, l'acide syringique, présent à des concentrations de  $14,52 \pm 0,08 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN,  $18,43 \pm 0,11 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, et  $5,70 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$  dans l'EBCN, ainsi que l'acide trans-cinnamique, avec des niveaux de  $5,17 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$  dans l'EDCN,  $6,83 \pm 0,09 \mu\text{g/g}$  dans l'EACN, et  $5,37 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$  dans l'EBCN. Les composés restants sont présents dans certains extraits tandis qu'ils sont absents dans les autres, par exemple ; l'acide férulique a été détecté dans l'EDDC à une concentration de  $10,24 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$  et dans l'EADC à une concentration de  $3,38 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ . L'acide chlorogénique était présent dans les extraits EADC et EBDC à des concentrations de  $24,10 \pm 0,17$  et de  $37,82 \pm 0,23 \mu\text{g/g}$ , respectivement. De même, la rutine était présente dans l'EADC à une concentration de  $4,71 \pm 0,06 \mu\text{g/g}$  et de  $12,42 \pm 0,14$

µg/g dans l'EBDC. L'acide rosmarinique a été trouvé dans les extraits EADC et EBDC à des concentrations de  $13,10 \pm 0,08$  et de  $11,58 \pm 0,15$  µg/g, respectivement, tandis que la myricétine était présente dans l'EADC à une concentration de  $11,73 \pm 0,10$  µg/g et dans l'EBDC à une concentration de  $8,35 \pm 0,05$  µg/g. Enfin, le kaempférol était présent dans l'EADC à une concentration de  $3,10 \pm 0,02$  µg/g et dans l'EBDC à une concentration de  $6,88 \pm 0,05$  µg/g.

Au sein de la flore Algérienne, les composés phénoliques sont omniprésents et constituent l'une des classes les plus abondantes de composés naturels dans diverses espèces végétales [236]. Bien que les plantes élaborées aient été étudiées précédemment pour leur composition en huile essentielle [237, 238], le contenu phénolique de ces plantes qui poussent en Algérie n'a pas encore été révélé, pour cette raison cette étude a été menée.

La chromatographie liquide à haute performance avec détection par photodiode (HPLC-DAD) a été utilisée pour identifier et quantifier les composés phénoliques [239]. D'autres classes de composés organiques existent, tels que les acides phénoliques, les tanins, les flavonoïdes, les lignanes et les stilbènes et la caractéristique commune pour ces composés est la présence d'un cycle aromatique avec un ou plusieurs substituants hydroxyle dans leur structure chimique [236, 239, 240]. Dans une autre étude portant sur les espèces *Daucus syriacus* et *Daucus tortuosa*, l'analyse chromatographique a identifié la présence d'acide chlorogénique, de rutine, de quercétine et de kaempférol, des composés qui sont également retrouvés dans l'espèce étudié (*Daucus crinitus*), alors que la catéchine, l'apigénine, l'acide caféique et l'acide ellagique étaient absents [241]. Dans une étude parallèle à la nôtre, portant sur l'espèce *Clinopodium nepeta* collectée en Turquie, l'acide benzoïque a été détecté, tandis que l'acide *p*-coumarique était absent [235].

Dans cette étude, plusieurs standards phénoliques ont été utilisés et les acides 3-hydroxybenzoïque et *p*-hydroxybenzoïque ont été détectés, tandis que l'acide *p*-coumarique était absent. De plus, l'acide *p*-hydroxybenzoïque et la quercétine étaient absents dans l'espèce qui pousse en Turquie, mais ils ont été détectés dans l'espèce locale Algérienne. Ces différences peuvent être attribuées à des facteurs environnementaux ; l'âge, la variété, les facteurs climatiques, les différentes parties de la plante, ainsi que les méthodes et conditions d'extraction. Les composés phénoliques ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs nombreux bienfaits pour la santé et de leurs activités biologiques [242].

### **III. 2. Évaluation de l'activité enzymatique**

Les capacités des extraits à inhiber l'acétylcholinestérase (AcChE), la butyrylcholinestérase (BuChE), la tyrosinase et l' $\alpha$ -amylase ont été évaluées et rapportées dans le tableau III.4. Dans tous les tests enzymatiques, la concentration maximale testée était de 200 µg/mL et les résultats sont exprimés sous forme de valeurs  $CI_{50}$ . Pour les échantillons qui n'ont pas manifesté une inhibition de 50 % dans cette plage, leurs valeurs de  $CI_{50}$  sont considérées comme supérieures à 200 µg/mL.

Dans le test d'AcChE, la valeur de  $CI_{50}$  de l'EDCN était de  $170,1 \pm 1,58 \mu\text{g/mL}$  contre  $5,50 \pm 0,18 \mu\text{g/mL}$  de galantamine, alors que les autres extraits avaient des valeurs  $CI_{50} > 200 \mu\text{g/mL}$ . Pour le BuChE, les extraits EDCN et EACN montrent des valeurs de  $CI_{50}$  de  $73,06 \pm 0,83$  et  $187,8 \pm 1,57 \mu\text{g/mL}$ , respectivement, tandis que la galantamine a montré une  $CI_{50}$  de  $42,38 \pm 0,50 \mu\text{g/mL}$ .

L'acide kojique a été utilisé comme standard et est présenté dans le test anti-tyrosinase avec une valeur  $CI_{50}$  de  $23,80 \pm 0,25 \mu\text{g/mL}$  alors que tous les extraits avaient des valeurs  $CI_{50} > 200 \mu\text{g/mL}$ . Les extraits ont montré une inhibition de l' $\alpha$ -amylase bien que les valeurs  $CI_{50}$  aient été  $> 200 \mu\text{g/mL}$ , sauf pour l'EDDC qui a montré une  $CI_{50}$  de  $115,17 \pm 0,30 \mu\text{g/mL}$ , ce qui est remarquablement meilleur que le standard utilisé (l'acarbose avec une  $CI_{50}$  de  $365,93 \pm 10,70 \mu\text{g/mL}$ ). Il convient de noter que ces activités étaient modérées, parce que lorsque les valeurs  $CI_{50}$  étaient supérieures à la concentration de test la plus élevée de  $200 \mu\text{g/mL}$ , le pourcentage d'inhibition des extraits est resté appréciable et était l'indice d'un bon potentiel avec des pourcentages d'inhibition très proches de 50% dans certains extraits.



Tableau III. 4 : Activités inhibitrices des enzymes (cholinestérase, tyrosinase,  $\alpha$ -amylase) des extraits de *Clinopodium nepeta* et de *Daucus crinitus*.

Échantillon	AcChE		BuChE		Tyrosinase		$\alpha$ -Amylase	
	Inhibition (%) (à 200 $\mu$ g/mL)	CI <sub>50</sub> ( $\mu$ g/mL)	Inhibition (%) (à 200 $\mu$ g/mL)	CI <sub>50</sub> ( $\mu$ g/mL)	Inhibition (%) (à 200 $\mu$ g/mL)	CI <sub>50</sub> ( $\mu$ g/mL)	Inhibition (%) (à 200 $\mu$ g/mL)	CI <sub>50</sub> ( $\mu$ g/mL)
EDCN	56,54 $\pm$ 0,61	170,1 $\pm$ 1,58	80,05 $\pm$ 0,69	73,06 $\pm$ 0,83	8,42 $\pm$ 0,34	>200	36,60 $\pm$ 1,82	>200
EACN	29,40 $\pm$ 0,29	>200	52,65 $\pm$ 0,96	187,8 $\pm$ 1,57	35,71 $\pm$ 0,91	>200	17,68 $\pm$ 2,52	>200
EBCN	12,31 $\pm$ 0,78	>200	30,77 $\pm$ 0,45	>200	14,78 $\pm$ 0,55	>200	17,21 $\pm$ 1,37	>200
EDDC	27,33 $\pm$ 0,14	>200	35,24 $\pm$ 0,33	>200	11,08 $\pm$ 0,20	>200	95,61 $\pm$ 0,52	115,17 $\pm$ 0,30
EADC	41,79 $\pm$ 0,46	>200	57,74 $\pm$ 0,51	>200	43,23 $\pm$ 0,68	>200	29,49 $\pm$ 0,25	>200
EBDC	15,25 $\pm$ 0,27	>200	18,36 $\pm$ 0,65	>200	29,51 $\pm$ 0,83	>200	14,81 $\pm$ 12,32	>200
Galantamine	83,43 $\pm$ 0,67	5,50 $\pm$ 0,18	76,51 $\pm$ 0,31	42,38 $\pm$ 0,50	-	-	-	-
Acid Kojque	-	-	-	-	75,27 $\pm$ 0,56	23,80 $\pm$ 0,25	-	-
Acarbose	-	-	-	-	-	-	37,21 $\pm$ 3,54	365,93 $\pm$ 10,70



Les enzymes testées sont des enzymes clés qui interviennent dans certaines pathologies humaines, telles que le diabète pour l' $\alpha$ -amylase, les troubles neurodégénératifs tels que la maladie de Parkinson pour la tyrosinase et la maladie d'Alzheimer pour l'AcChE et la BuChE [243].

Les contrôles positifs utilisés dans les essais d'inhibition des cholinestérases, de la tyrosinase et de l' $\alpha$ -amylase étaient, respectivement, la galantamine, l'acide kojique et l'acarbose. Dans ces essais d'inhibition enzymatique, les standards étaient généralement plus actifs que les extraits. Pour *Clinopodium nepeta*, l'EDCN était le plus actif dans l'inhibition de l'AcChE et la BuChE. En ce qui concerne la tyrosinase, l'EACN était le plus actif tandis que l'EDCN avait la plus forte activité dans l'essai d'inhibition de l' $\alpha$ -amylase. En ce qui concerne l'espèce *Daucus crinitus*, l'EADC avait le plus grand pouvoir d'inhibition contre l'AcChE, la BuChE et la tyrosinase. Pour l' $\alpha$ -amylase, l'EDDC était meilleur que le standard utilisé (acarbose). Parmi les composés phénoliques identifiés dans les extraits étudiés, il y a des substances bioactives qui ont été démontrées comme ayant une activité anticholinestérase. De plus, elles ont le potentiel d'inhiber diverses autres enzymes également [244]. L'enzyme  $\alpha$ -amylase hydrolyse les glucides en sucres et l'inhibition de cette enzyme est une stratégie utile pour réduire les niveaux de glucose dans le sang et les conditions diabétiques [245], Du fait que les extraits peuvent inhiber l' $\alpha$ -amylase, cela signifie qu'ils peuvent être utilisés pour gérer le diabète, en réduisant les niveaux de glucose qui se produit après les repas. Les inhibiteurs des cholinestérases fournissent un moyen approprié et efficace de traiter les symptômes cognitifs des troubles neurologiques [246]. L'aptitude des extraits à inhiber l'action des enzymes cholinestérases suggère qu'ils pourraient être envisagés pour traiter la maladie d'Alzheimer.

### **III. 3. Évaluation de l'activité antioxydante**

Les substances capables d'inhiber les radicaux libres et les espèces réactives de l'oxygène, en particulier dans le système humain, sont appelées antioxydants, et leurs effets réduisent le risque de nombreux troubles. L'effet antioxydant des extraits de plantes médicinales peut être évalué à travers diverses méthodes.

Dans cette étude, les tests ; DPPH $\bullet$  (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle), ABTS $\bullet^+$  (l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)), GOR (galvinoxyle radical), CUPRAC (capacité antioxydante réductrice cupric), phénanthroline et FRAP (pouvoir antioxydant réducteur de fer) ont été employés et les résultats sont donnés dans le tableau III. 5. La concentration à laquelle une inhibition de 50 % a été observée, donnée par les valeurs  $CI_{50}$ , a été déterminée dans les tests DPPH $\bullet$ , ABTS $\bullet^+$  et GOR. Dans les tests CUPRAC, phénanthroline et FRAP, les résultats ont été donnés comme  $A_{0.50}$  correspondants à la concentration à 0.5000 d'absorbance.



Tableau III. 5 : Activité antioxydante des extraits de *Clinopodium nepeta* et de *Daucus crinitus* en  $\mu\text{g/mL}$ .

	DPPH•	ABTS•+	GOR	CUPRAC	Phenanthroline	FRAP
Échantillon	CI <sub>50</sub> $\mu\text{g/mL}$	CI <sub>50</sub> $\mu\text{g/mL}$	CI <sub>50</sub> $\mu\text{g/mL}$	A <sub>0.50</sub> $\mu\text{g/mL}$	A <sub>0.50</sub> $\mu\text{g/mL}$	A <sub>0.50</sub> $\mu\text{g/mL}$
EDCN	42,77 $\pm$ 0,57	9,56 $\pm$ 1,12	32,05 $\pm$ 0,24	56,25 $\pm$ 1,08	21,46 $\pm$ 0,08	27,06 $\pm$ 1,49
EACN	26,98 $\pm$ 0,10	21,04 $\pm$ 0,83	21,75 $\pm$ 0,64	38,83 $\pm$ 0,93	10,72 $\pm$ 0,06	21,87 $\pm$ 0,89
EBCN	8,12 $\pm$ 0,11	12,82 $\pm$ 2,62	10,07 $\pm$ 0,40	29,44 $\pm$ 0,65	9,85 $\pm$ 0,07	17,42 $\pm$ 0,25
EDDC	73,98 $\pm$ 0,71	8,13 $\pm$ 0,77	16,34 $\pm$ 0,02	169,37 $\pm$ 4,35	30,28 $\pm$ 0,89	43,18 $\pm$ 0,46
EADC	11,5 $\pm$ 0,05	7,93 $\pm$ 0,20	12,5 $\pm$ 0,09	15,58 $\pm$ 0,48	6,18 $\pm$ 0,05	7,5 $\pm$ 0,56
EBDC	14,52 $\pm$ 0,21	9,73 $\pm$ 0,19	10,75 $\pm$ 0,09	18 $\pm$ 0,25	8,36 $\pm$ 0,89	2,42 $\pm$ 0,98
BHA	5,73 $\pm$ 0,41	1,03 $\pm$ 0,00	5,38 $\pm$ 0,06	3,64 $\pm$ 0,19	0,93 $\pm$ 0,07	-
BHT	-	1,59 $\pm$ 0,03	3,32 $\pm$ 0,18	9,62 $\pm$ 0,87	2,24 $\pm$ 0,17	-
$\alpha$ -Tocophérol	-	-	-	-	-	34,93 $\pm$ 2,38
Acid ascorbique	-	-	-	-	-	6,77 $\pm$ 1,15

En ce qui concerne le test de piégeage des radicaux DPPH<sup>•</sup>, l'EBCN était le plus actif, avec une valeur de CI<sub>50</sub> de 8,12 ± 0,11 µg/mL, suivie par l'EADC (11,5 ± 0,05 µg/mL), qui ont été comparés au BHA (hydroxyanisole butylé) avec une valeur de CI<sub>50</sub> de 5,73 ± 0,41 µg/mL. Dans le test ABTS<sup>•+</sup>, l'EADC a démontré une activité en tête avec une valeur de CI<sub>50</sub> de 7,93 ± 0,20 µg/mL, suivie par l'EDCN de la plante *Clinopodium nepeta*, avec une valeur CI<sub>50</sub> de 9,56 ± 1,12 µg/mL, relativement, proche de celle des standards BHA (CI<sub>50</sub> = 1,03 ± 0,00 µg/mL) et BHT (CI<sub>50</sub> = 1,59 ± 0,03 µg/mL). Dans l'essai GOR, les extraits EBCN et EBDC étaient les plus actifs et présentaient des valeurs proches de CI<sub>50</sub> (10,07 ± 0,40 et 10,75 ± 0,09 µg/mL respectivement), tandis que les standards BHA et BHT avaient des valeurs CI<sub>50</sub> de 5,38 ± 0,06 et 3,32 ± 0,18 µg/mL, respectivement. Dans les essais de piégeage des radicaux (DPPH<sup>•</sup>, ABTS<sup>•+</sup>, GOR), les extraits ont montré une activité appréciable, bien qu'ils ne soient pas plus actifs que les standards. L'EBCN était le plus actif, sauf en ce qui concerne l'ABTS<sup>•+</sup>, l'EDCN était le plus actif, suivi par l'EADC, ce qui prouve la puissance de *Clinopodium nepeta* par rapport à *Daucus crinitus*. En dehors de ces dosages anti-radicalaires, trois autres méthodes ont été utilisées. Dans l'essai CUPRAC, les extraits EADC (A<sub>0.50</sub> : 15,58 ± 0,48 µg/mL) et EBDC (A<sub>0.50</sub> : 18,00 ± 0,25 µg/mL) étaient plus actifs que l'EBCN (A<sub>0.50</sub> de 29,44 ± 0,65 µg/mL) de la plante *Clinopodium nepeta*. En revanche, les standards BHA et BHT avaient des valeurs A<sub>0.50</sub> de 3,64 ± 0,19 et 9,62 ± 0,87 µg/mL, respectivement. En ce qui concerne le test de la phénanthroline, les extraits EADC (6,18 ± 0,05 µg/mL) et l'EBDC (8,36 ± 0,89 µg/mL) de la plante *Daucus crinitus* avaient l'activité la plus élevée parmi les autres, avec des valeurs plus proches à celles du BHA et au BHT (0,93 ± 0,07 et 2,24 ± 0,17 µg/mL, respectivement), alors que l'EBCN est considéré le plus actif de la part de *Clinopodium nepeta*. Les mesures de FRAP ont indiqué que l'EBDC avait une valeur de A<sub>0.50</sub> (2,42 ± 0,98 µg/mL) qui est inférieure à ceux des standards ; l'α-tocophérol (A<sub>0.50</sub> = 34,93 ± 2,38 µg/mL) et de l'acide ascorbique (A<sub>0.50</sub> = 6,77 ± 1,15 µg/mL), ce qui signifie qu'il est particulièrement plus actif que ces standards. D'un autre côté, tous les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* sont plus actifs que l'α-tocophérol, mais le contraire pour l'acide ascorbique. L'EBCN est considéré le plus actif parmi eux, avec une valeur d'A<sub>0.50</sub> de 17,42 ± 0,25 µg/mL.

L'examen des résultats fournis dans le tableau III. 5, suggèrent que les composés phénoliques contenus dans les extraits étudiés peuvent avoir des propriétés antioxydantes en tant que capteurs de radicaux libres, sources d'hydrogène, extincteurs d'oxygène singulet et agents chélateurs d'ions métalliques. Les extraits de *Clinopodium nepeta* ont montré une activité antioxydante significative, ce qui confirme les résultats obtenus dans une autre étude réalisée sur la même espèce contre le DPPH<sup>•</sup>, le FRAP et le CUPRAC [235]. D'autre part, les extraits de *Daucus crinitus* ont montré des propriétés antioxydantes anti radicalaire (DPPH<sup>•</sup>) et réductrices (FRAP) [44], évidemment les valeurs fournies dans le tableau III. 5, sont clairement meilleures que celles

rapportées dans la littérature. La différence d'activité entre les extraits des plantes étudiées peut s'expliquer par la composition chimique complexe des composés phénoliques qu'elle contient en quantités variables et qui pourraient agir en synergie pour générer différents comportements [247].

L'utilisation et le développement d'antioxydants plus efficaces à partir de plantes médicinales sont souhaitables car ces antioxydants sont considérés plus sains que les antioxydants synthétisés [248, 249].

### **III. 4. Évaluation de l'activité antibactérienne**

#### **III. 4. 1. Pourcentage d'inhibition de la violacéine et inhibition de la détection du quorum**

L'éventuelle inhibition de la détection du quorum des extraits de plantes, a été évaluée en utilisant la bactérie *C. violaceum* CV12472 qui produit de la violacéine pourpre lorsqu'elle est en croissance et la souche mutante *C. violaceum* CV026 qui ne produit pas de violacéine, à moins qu'une acylhomosérine lactone externe ne lui soit fournie. La concentration minimale inhibitrice (CMI) des extraits, c'est-à-dire la concentration la plus faible à laquelle il n'y a pas de croissance visible de la bactérie, a été évaluée en utilisant les extraits investigués. L'inhibition de la production de violacéine et les tests de détection de quorum ont été réalisés à la fois à la CMI et à des concentrations inférieures à la CMI (sous-CMI). Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau III. 6.

Dans le cas de la *C. violaceum* CV12472, les valeurs de CMI étaient de 0,5 mg/mL pour les extraits EDCN et EDDC, et de 1,0 mg/mL pour EACN, EBCN, EADC et EBDC. En ce qui concerne la *C. violaceum* CV026, les valeurs de CMI étaient de 0,5 mg/mL pour l'EDCN, de 0,625 mg/mL pour les extraits EACN, EBCN, EDDC et EBDC, tandis qu'elles étaient de 5,0 mg/mL pour l'EADC. En ce qui concerne les pourcentages d'inhibition de la production de violacéine chez la *C. violaceum* CV12472 à différentes concentrations, les résultats montrent que l'EDCN a montré une inhibition complète de la production de violacéine à la CMI, avec un pourcentage d'inhibition de 100%. À la CMI/2, cet extrait a maintenu une inhibition significative à 19,2%, et même à la CMI/4, il a montré une inhibition de 9,0%. En revanche, l'EACN a montré une inhibition de 18,9% à la CMI, mais cette inhibition a diminué à seulement 4,5% à la CMI/2, et elle était nulle à la CMI/4 et à la CMI/8. L'EBCN n'a montré aucune activité inhibitrice à toutes les concentrations testées. Enfin, l'EDDC et l'EADC ont montré une inhibition complète à la CMI, avec des pourcentages respectifs de 100%. À la CMI/2, l'EDDC a maintenu une forte inhibition de 100%, tandis que l'EADC a montré une inhibition de 38,8%. À la CMI/4, l'EDDC a montré une inhibition de 43%, alors que l'EADC a montré une inhibition de 15,2%. À la CMI/8, l'EDDC est le seul à avoir montré une inhibition mesurée à  $22,5 \pm 1,1\%$ .

Le test d'inhibition de quorum effectué sur la *C. violaceum* CV026 a montré des zones anti-quorum. L'EDCN a montré une inhibition significative à la CMI avec une zone de 10,3 mm. Cependant, à la CMI/2, CMI/4 et CMI/8, il n'y avait aucune inhibition observée. Pour l'EACN, une inhibition a été observée à la CMI avec une zone de 12,0 mm, mais aucune inhibition n'a été constatée à des concentrations plus faibles (CMI/2, CMI/4, CMI/8). L'EBCN n'a montré aucune activité inhibitrice à toutes les concentrations testées (CMI, CMI/2, CMI/4, CMI/8). Pour l'EDDC, les zones d'inhibition étaient de 19,5 mm à la CMI, de 15,0 mm à la CMI/2, et de 13,0 mm à la CMI/4. Cependant, aucune zone d'inhibition n'a été observée à la CMI/8. Pour l'EADC, les zones d'inhibition étaient de 14,0 mm à la CMI, de 10,5 mm à la CMI/2, mais aucune inhibition n'a été observée à la CMI/4 et à la CMI/8. Enfin, pour l'EBDC, une zone d'inhibition de 8,5 mm a été mesurée à la CMI, mais aucune inhibition n'a été observée à la CMI/2, à la CMI/4, ni à la CMI/8.

**Tableau III. 6 :** Pourcentage d'inhibition de la violacéine et inhibition de la détection du quorum (zones de diamètre) des extraits de *Clinopodium nepeta* et *Daucus crinitus*.

Souche	Extrait	CMI (mg/mL)	Inhibition	CMI	CMI/2	CMI/4	CMI/8
<i>C. violaceum</i> CV12472	EDCN	0,5	Violacéine (%)	100,0 ± 0,0	19,2 ± 1,1	9,0 ± 0,5	-
	EACN	1,0		18,9 ± 4,1	4,5 ± 0,3	-	-
	EBCN	1,0		-	-	-	-
	EDDC	0,5		100,0±0,0	100,0±0,0	43,1±1,5	22,5±1,1
	EADC	1,0		100,0±0,0	38,8±0,9	15,2±0,3	-
	EBDC	1,0		21,3±0,7	16,4±0,2	-	-
<i>C. violaceum</i> CV026	EDCN	0,5	Quorum (mm)	10,3 ± 0,8	-	-	-
	EACN	0,625		12,0 ± 0,5	-	-	-
	EBCN	0,625		-	-	-	-
	EDDC	0,625		19,5±0,8	15,0±0,5	13,0±0,7	-
	EADC	5,0		14,0±0,5	10,5±0,8	-	-
	EBDC	0,625		8,5±0,8	-	-	-

L'effet des extraits étudiés sur les processus menés par la détection de quorum (quorum sensing), tels que l'inhibition de la production de violacéine chez *C. violaceum* CV12472 et *C. violaceum* CV026, a montré que ces plantes pouvaient non seulement tuer les bactéries, mais aussi réduire leur sévérité et éliminer leur résistance en perturbant les réseaux de la détection du quorum. Il est à rappeler qu'en raison du développement de souches résistantes qui entraînent des problèmes de santé, l'utilisation des antibiotiques basés uniquement sur l'inhibition de la croissance bactérienne ou sur les effets bactéricides devient plus ou moins critique [232, 250, 251].



Étant donné que seuls les extraits obtenus par l'utilisation du dichlorométhane (EDCN et EDDC) et de l'acétate d'éthyle (EACN et EADC) ont inhibé la formation de violacéine et ont perturbé la détection bactérienne de quorum, l'activité pourrait être attribuée à certains composés phénoliques détectés exclusivement dans ces deux extraits, tels que l'acide trans-cinnamique et l'acide férulique, mais cela nécessitera des investigations ultérieures avec des échantillons authentiques des composés. Il est à noter que ces plantes ont été identifiées comme ayant des activités antimicrobiennes [235, 252]. Cependant, l'effet anti-détection de quorum est rapporté ici pour la première fois pour les espèces *Clinopodium nepeta* et *Daucus crinitus*.

### III. 4. 2. Inhibition de la motilité d'essaimage des extraits sur *P. aeruginosa* PA01

La motilité d'essaimage est utilisée par les bactéries flagellées, telles que *P. aeruginosa*, pour se déplacer sur les surfaces. La capacité des extraits à inhiber ce mouvement d'essaimage sur *P. aeruginosa* a été évaluée et présentée dans le tableau III. 7. Le pourcentage d'inhibition de la motilité d'essaimage a été déterminé à 100 µg/mL, avec des valeurs de  $14,89 \pm 0,40$ ,  $35,42 \pm 1,00$  et  $08,27 \pm 3,11$  % pour les extraits EDCN, EACN et EBCN, respectivement. Seul l'EACN a pu inhiber l'essaimage à 75 µg/mL ( $17,95 \pm 2,01$  %) et à 50 µg/mL ( $7,60 \pm 0,33$  %). Pour les extraits de la plante *Daucus crinitus*, les taux d'inhibition étaient, respectivement, de  $38,20 \pm 1,20$ ,  $25,50 \pm 1,00$  et  $28,21 \pm 0,51$  % pour EDDC, EADC et EBDC à 100 µg/mL. Il y a aussi une activité à 75 µg/mL (EDDC :  $14,61 \pm 0,81$  %, EADC :  $15,91 \pm 0,65$  %, EBDC :  $16,11 \pm 0,78$  %), mais seulement pour EDDC ( $9,23 \pm 0,25$  %) et EADC ( $11,00 \pm 0,33$  %) à 50 µg/mL.

**Tableau III. 7 :** Activités anti-essaimage des extraits de *Clinopodium nepeta* et *Daucus crinitus* sur *P. aeruginosa* PA01.

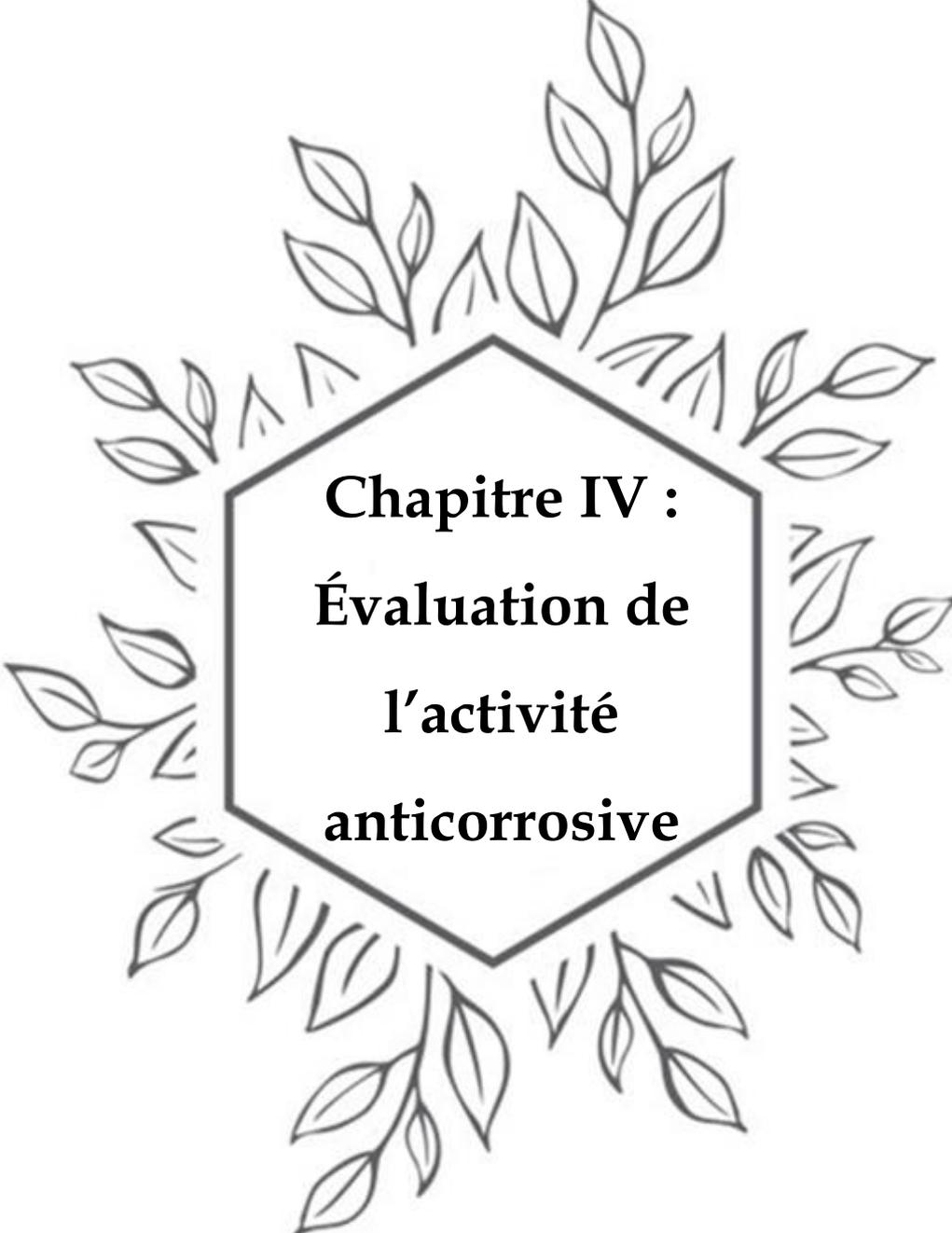
Extrait	Inhibition d'essaimage (%)		
	100 µg/mL	75 µg/mL	50 µg/mL
EDCN	$14,89 \pm 0,40$	-	-
EACN	$35,42 \pm 1,00$	$17,95 \pm 2,01$	$7,60 \pm 0,33$
EBCN	$08,27 \pm 3,11$	-	-
EDDC	$38,20 \pm 1,20$	$14,61 \pm 0,81$	$9,23 \pm 0,25$
EADC	$25,50 \pm 1,00$	$15,91 \pm 0,65$	$11,00 \pm 0,33$
EBDC	$28,21 \pm 0,51$	$16,11 \pm 0,78$	-

Selon les résultats obtenus, les extraits étudiés ont montré une puissance d'inhibition de la motilité d'essaimage chez *P. aeruginosa* PA01. Pendant la communication bactérienne, les molécules de signal peuvent diffuser dans les colonies et réguler la motilité des micro-organismes, et le mouvement d'essaimage est impliqué dans la formation de biofilm médiée par la détection de quorum [232, 253]. En situation difficile telle que l'utilisation d'antibiotiques ou la privation de



nutriments, la plupart des microorganismes forment un biofilm auto-organisé qui protège leurs communautés et leur permet de survivre malgré des conditions adverses [228, 254]. Cela explique la résistance et la sévérité lors des infections. Ainsi, les extraits étudiés peuvent être utilisés pour réduire la résistance microbienne et la sévérité des infections. Cette activité potentielle peut être attribuée aux constituants chimiques contenus dans les différents extraits comme le décrit l'étude menée par Ugurly *et al.* (2016) [255] qui ont montré une bonne activité d'inhibition de la motilité d'essaimage en utilisant des produits commerciaux standards ; l'acide vanillique (67%), l'acide caféique (64%), l'acide trans-cinnamique (54%) et l'acide férulique (50%). Ce qui prouve l'activité élevée des extraits obtenus par des solvants moins polaires (dichlorométhane et acétate d'éthyle), qui contiennent ces produits. Récemment, il y a un intérêt croissant pour l'inhibition de la motilité d'essaimage qui est utilisée pour coloniser les surfaces solides et de nombreux facteurs peuvent la définir dans divers systèmes bactériens, tels que la sécrétion d'un tensioactif pour réduire la tension de surface et permettre la diffusion, l'augmentation du nombre de flagelles par cellule et la promotion du mouvement en groupes pluricellulaires plutôt qu'individuels [164].





**Chapitre IV :  
Évaluation de  
l'activité  
anticorrosive**



#### **IV. 1. Étude gravimétrique**

Cette technique a été utilisée pour évaluer l'effet inhibiteur de différentes concentrations de *Daucus crinitus* et de *Clinopodium nepeta* sur des échantillons de l'acier API 5L X60, pendant une période d'immersion de 2 heures dans une solution de HCl 1 M à différentes températures (283, 293, 303 et 313K). Les valeurs obtenues des vitesses de corrosion (VC) et des efficacités d'inhibition (EI%) sont notées dans les tableaux IV.1 et IV.2.



*Tableau IV. 1 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier étudié dans la solution corrosive contenant différentes concentrations des extraits de *Daucus crinitus* à différentes températures.*

Extrait	C (ppm)	283K		293K		303K		313K		
		VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	
Blanc	0	0,1210	-	0,1310	-	0,1860	-	0,2650	-	
	100	0,0935	22,71	0,1032	21,22	0,1507	18,98	0,2193	17,24	
	300	0,0814	32,12	0,0903	31,06	0,1347	27,58	0,1992	24,84	
	EDDC	500	0,0637	47,36	0,0708	45,97	0,1116	39,99	0,1785	32,64
		700	0,0495	59,19	0,0566	56,80	0,0914	50,86	0,1404	47,02
		900	0,0318	73,12	0,0364	72,21	0,0626	66,34	0,1049	60,42
200		0,0763	36,94	0,0936	28,57	0,1415	23,92	0,2123	19,87	
EADC	400	0,0640	47,12	0,0765	41,58	0,1211	34,90	0,1839	30,60	
	600	0,0479	60,41	0,0625	52,30	0,1008	45,80	0,1612	39,17	
	200	0,0605	50,01	0,0762	41,83	0,1135	38,98	0,1960	26,04	
EBDC	400	0,0521	56,94	0,0683	47,86	0,1033	44,46	0,1732	34,64	
	600	0,0382	68,43	0,0489	62,67	0,0777	58,23	0,1459	44,94	
	800	0,0220	81,81	0,0257	80,38	0,0539	71,02	0,1236	53,36	
	200	0,0605	50,01	0,0762	41,83	0,1135	38,98	0,1960	26,04	

Tableau IV. 2 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier dans une solution HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Clinopodium nepeta* à différentes températures.

Extrait	C (ppm)	283K		293K		303K		313K	
		VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %	VC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %
<b>Blanc</b>	<b>0</b>	0,1210	-	0,1310	-	0,1860	-	0,2650	-
<b>EDCN</b>	<b>100</b>	0,0761	37,14	0,0902	31,15	0,1404	24,52	0,2167	18,23
	<b>200</b>	0,0673	44,38	0,0739	43,58	0,1357	27,03	0,2044	22,86
	<b>400</b>	0,0568	53,06	0,0666	49,16	0,1091	41,34	0,1749	34,00
	<b>600</b>	0,0361	70,17	0,0456	65,19	0,0756	59,36	0,1323	50,08
<b>EACN</b>	<b>200</b>	0,0585	51,65	0,0768	41,37	0,1148	38,27	0,2116	20,16
	<b>400</b>	0,0436	64,00	0,0563	57,02	0,1011	45,65	0,1886	28,83
	<b>600</b>	0,0318	73,70	0,0463	64,65	0,0874	53,01	0,1642	38,04
	<b>800</b>	0,0269	77,77	0,0392	70,08	0,0633	65,97	0,1297	51,06
<b>EBCN</b>	<b>100</b>	0,0473	60,91	0,0627	52,14	0,1041	44,03	0,1801	32,04
	<b>200</b>	0,0410	66,14	0,0521	60,23	0,0873	53,06	0,1509	43,06
	<b>300</b>	0,0291	75,95	0,0377	71,22	0,0621	66,61	0,1006	62,04
	<b>400</b>	0,0205	83,06	0,0237	81,91	0,0595	68,01	0,0953	64,04

En examinant les résultats présentés dans les tableaux IV.1 et IV.2, à 293 K, on constate que la vitesse de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente. À cette température de 293 K, l'EBCN s'est révélé être le plus efficace, affichant une efficacité d'inhibition de corrosion (EI %) de 81,91 % à une concentration de 400 ppm, suivi par l'EBDC avec un EI % de 80,38 à 800 ppm. Les extraits DDC, ACN, DCN et ADC ont montré des valeurs d'EI % de 72,21 à 900 ppm, 70,08% à 800 ppm, 65,19% à 600 ppm et de 52,30 % à 600 ppm, respectivement. De plus, la VC augmente avec la hausse des températures et diminue pour des concentrations élevées en inhibiteur. Cela indique que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la température diminue, ce qui est particulièrement notable avec des concentrations plus élevées d'inhibiteurs. L'inhibition de la corrosion par les extraits étudiés est probablement le résultat de la présence de leurs composés organiques, qui forment une couche protectrice adsorbée sur la surface de l'acier [256, 257].

#### IV. 1. 1. Isothermes d'adsorption

Pour mieux comprendre le type d'adsorption des extraits sur la surface de l'acier, des modèles d'isothermes d'adsorption comme Temkin, Langmuir et Freundlich ont été testés. L'isotherme de Langmuir sollicite l'existence d'un ensemble déterminé de sites en surface, où chaque site peut seulement adsorber une particule [58]. La vitesse d'adsorption varie en fonction de la concentration de l'inhibiteur et de la proportion de sites d'adsorption qui ne sont pas déjà occupés, l'équation de cet isotherme s'écrit comme suit :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{Ads}} + C \quad (IV.1)$$

Où :  $C$  est la concentration en inhibiteur,  $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface et  $K_{Ads}$  est la constante d'adsorption.

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé lorsque la formation de plusieurs couches sur la surface est possible et que les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [258]. L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation suivante :

$$\log \theta = \log K_{Ads} + n \log C \quad (IV.2)$$

Où "n" est un paramètre qui prend en compte l'hétérogénéité de la surface et les interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

En ce qui concerne le model de Temkin, l'énergie de liaison est uniformément distribuée jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [259-261]. Cette isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{1}{n} \log (K_{Ads}C) \quad (IV.3)$$

Les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) obtenus des différentes isothermes d'adsorption sont résumés dans le tableau IV.3. D'après les valeurs des  $r^2$  obtenues pour les températures testées (283-313K), le choix d'isotherme était basé sur les valeurs proches de l'unité 1. Pour *Daucus crinitus* et *Clinopodium nepeta*, l'isotherme d'adsorption approprié était de type Freundlich pour tous les extraits. Nous avons aussi tracé les courbes des autres isothermes d'adsorption Temkin et Langmuir (annexe)

**Tableau IV. 3 :** Coefficients de corrélation des différentes isothermes d'adsorption des extraits de *Daucus crinitus* et de *Clinopodium nepeta*.

Extrait	Température (K)	$r^2$		
		Freundlich	Langmuir	Temkin
<b>EDDC</b>	283	0,95753	0,94627	0,87243
	293	0,96054	0,95522	0,87567
	303	0,95134	0,91042	0,85324
	313	0,92612	0,94301	0,81433
<b>EADC</b>	283	0,97601	0,95909	0,94996
	293	0,99985	0,99009	0,99097
	303	0,9969	0,9696	0,97843
	313	0,99998	0,99266	0,99246
<b>EBDC</b>	283	0,94146	0,94651	0,89181
	293	0,89673	0,8394	0,84731
	303	0,91194	0,89172	0,87342
	313	0,98778	0,95188	0,95813
<b>EDCN</b>	283	0,94627	0,94483	0,89696
	293	0,95522	0,9499	0,92753
	303	0,91042	0,81997	0,8558
	313	0,94301	0,79818	0,8769
<b>EACN</b>	283	0,99419	0,99817	0,99504
	293	0,9858	0,99988	0,99757
	303	0,93953	0,93524	0,8935
	313	0,97785	0,81742	0,91784
<b>EBCN</b>	283	0,96891	0,9865	0,78409
	293	0,98015	0,99649	0,96175
	303	0,98395	0,98694	0,9302
	313	0,98754	0,93279	0,93978



Les figures IV. 1 et IV. 2 montrent les tracés de  $\log \theta = f(\log C)$  pour les extraits de *Daucus crinitus* et de *Clinopodium nepeta* à différentes températures.

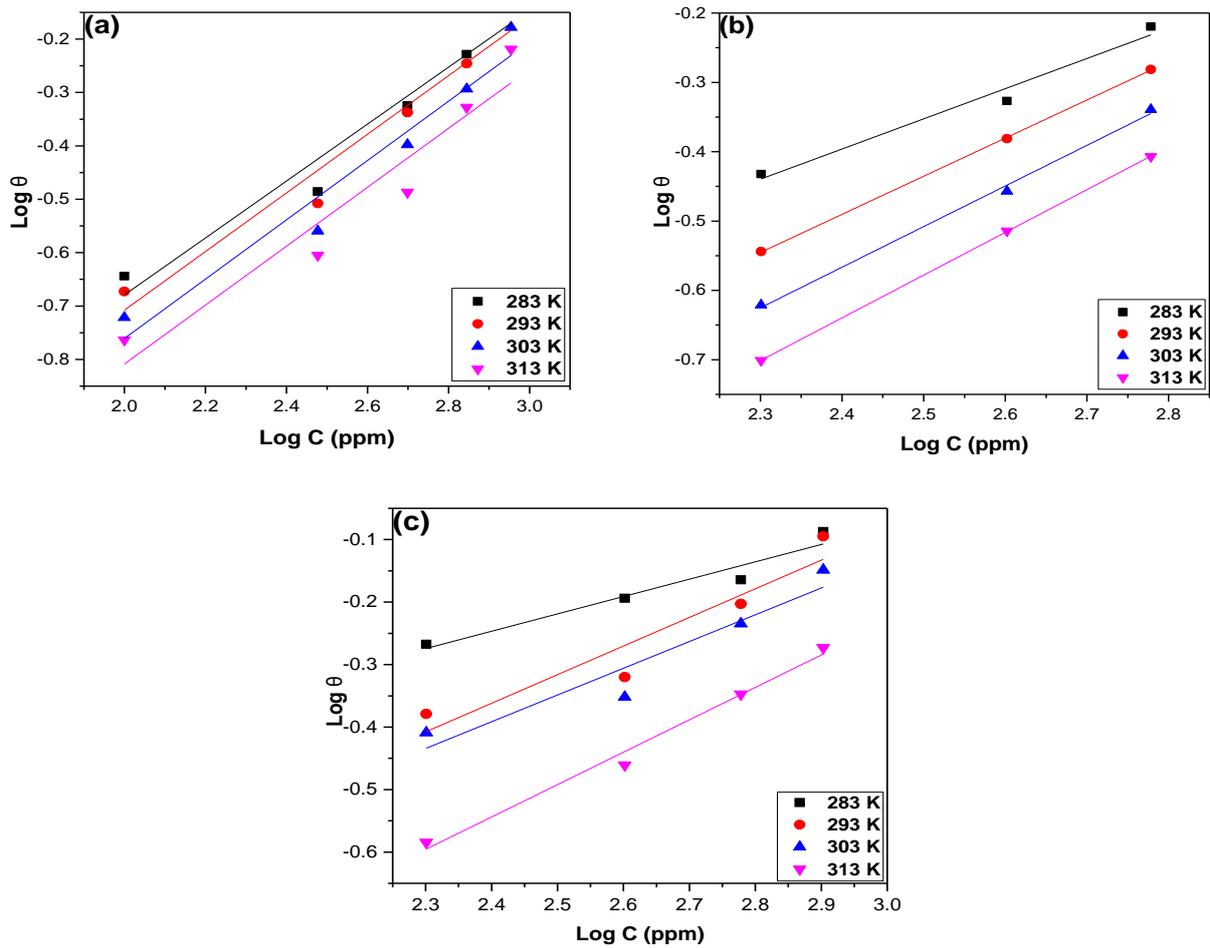
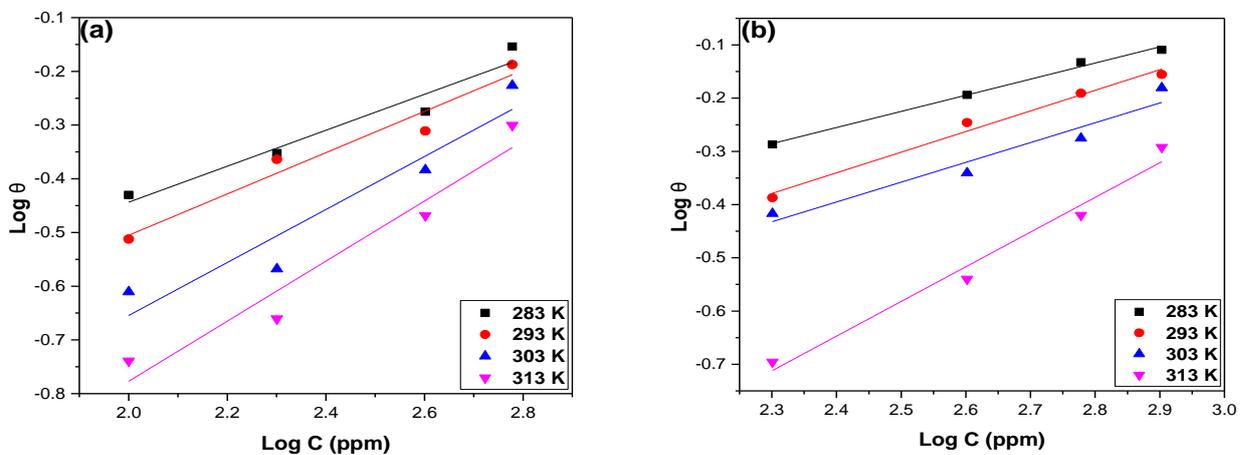


Figure IV. 1 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de : a) EDDC, b) EADC et c) EBDC à températures différentes.



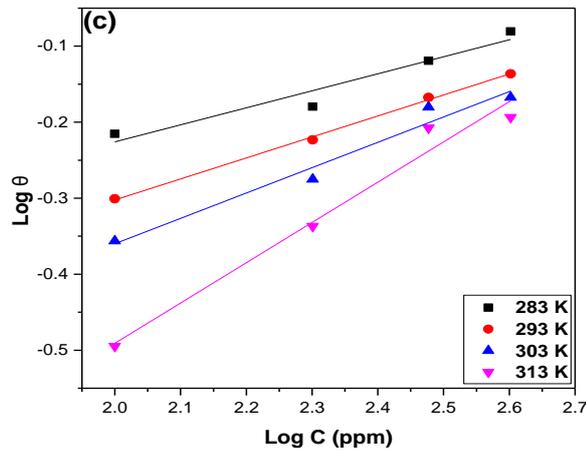


Figure IV. 2 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de : a) EDCN, b) EACN et c) EBCN à différentes températures.

Les valeurs de  $K_{Ads}$  ont été déterminées graphiquement à partir des interceptes des droites de l'isotherme de Freundlich et sont présentés dans les figures IV.1 et IV.2, et rapportées dans les tableaux IV.5 et IV.6. Ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température, probablement en raison de la désorption des composants des extraits adsorbés sur la surface du métal [262].

#### IV. 1. 2. Paramètres thermodynamiques

L'enthalpie libre d'adsorption standard  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  peut être calculée comme suit :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (IV.4)$$

Où :  $R$  : 8,314 J/mol K,  $T$  est la température absolue et  $C_{H_2O}$  est la concentration de l'eau exprimée en mg. L<sup>-1</sup> avec une valeur estimée de 10<sup>6</sup>.

L'enthalpie d'adsorption standard ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + I \quad (IV.5)$$

Où :  $I$  est la constante d'intégration.

La figure IV. 3, présente les lignes droites de  $\ln K_{ads}$  en fonction de  $1/T$  des extraits étudiés. Les valeurs de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  ont été calculées à partir de la pente ( $\frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$ ) et sont présentes dans les tableaux IV. 7. et IV. 8.

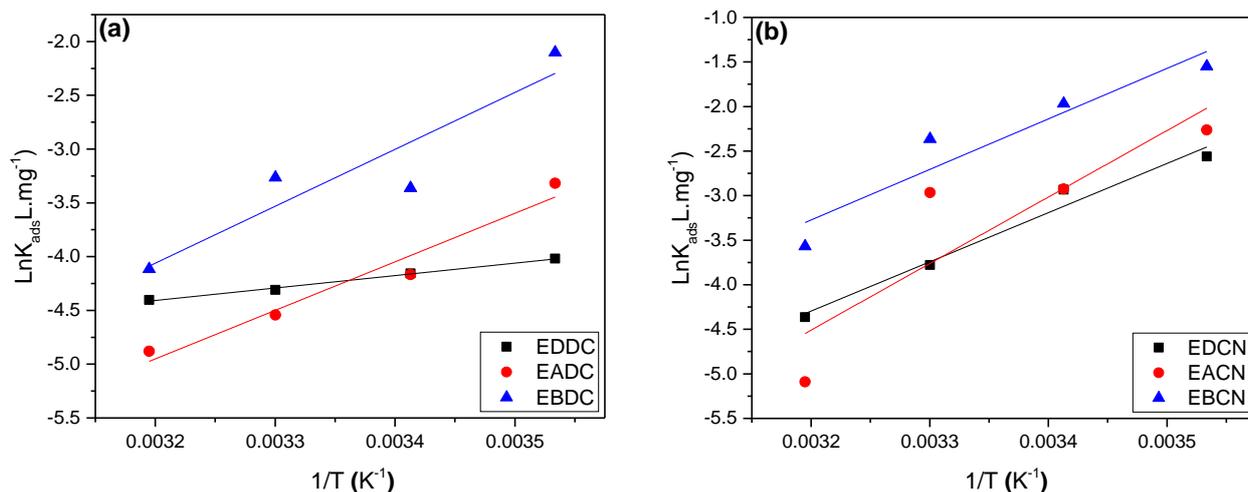


Figure IV. 3 : Droites de  $\ln K_{ads}$  en fonction de  $1/T$  des extraits de : a) *Daucus crinitus*, b) *Clinopodium nepeta* à différentes températures.

À partir des résultats obtenus de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ , l'entropie d'adsorption standard  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  peut être calculée en utilisant l'équation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \quad (IV.6)$$

Tableau IV. 4 : Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption de EDDC, EADC et EBDC dans une solution de HCl (1 M)

Extrait	T(K)	$k_{ads}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
EDDC	283	0,01798	-23,87	-9,61	50,39
	293	0,01565	-23,53		47,51
	303	0,01344	-23,16		44,72
	313	0,01224	-22,93		42,56
EADC	283	0,03625	-25,57	-37,52	-42,23
	293	0,01549	-23,50		-47,85
	303	0,01065	-22,59		-49,27
	313	0,00760	-21,77		-50,32
EBDC	283	0,12224	-28,53	-43,99	-54,63
	293	0,03461	-25,46		-63,24
	303	0,03817	-25,70		-60,36
	313	0,01629	-23,63		-65,05

**Tableau IV. 5 :** Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption de EDCN, EACN et EBCN dans une solution de HCl (1 M)

Extrait	T(K)	$k_{ads}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
EDCN	283	0,07714	-27,41	-45,89	-65,30
	293	0,05323	-26,51		-66,18
	303	0,02285	-24,45		-70,83
	313	0,01273	-24,60		-73,16
EACN	283	0,10410	-28,14	-62,04	-119,79
	293	0,05365	-26,53		-121,23
	303	0,05153	-26,43		-117,59
	313	0,00615	-21,25		-130,42
EBCN	283	0,21206	-29,86	-47,13	-60,95
	293	0,11315	-28,35		-62,39
	303	0,09400	-27,89		-63,56
	313	0,02814	-24,66		-70,93

D'après les tableaux IV. 4 et IV. 5, la spontanéité du processus d'adsorption a été soulignée par les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ . En général, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  proches de -20 kJ/mol ou moins négatives sont associées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la surface métallique chargée, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption est de nature physique (physisorption). En revanche, des valeurs proches de -40 kJ/mol ou plus négatives suggèrent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique, ce qui témoigne d'un mécanisme d'adsorption de type chimique (chimisorption). Dans notre investigation, les valeurs calculées de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  se situaient entre -29,88 kJ/mol et -21,25 kJ/mol, ce qui suggère que les extraits examinés sont soumis à une adsorption de nature physique.

Les valeurs négatives de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  montrent que l'adsorption d'inhibiteurs est un processus exothermique. Dans un processus exothermique, la distinction entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique repose sur la valeur absolue de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$ . Pour la chimisorption, cette valeur est proche de 100 kJ/mol, tandis que pour la physisorption, elle est inférieure d'environ 40 kJ/mol.

Dans cette étude, les valeurs de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  sont inférieures à 40 kJ/mol, ce qui confirme que l'adsorption des extraits à la surface de l'acier est de nature physique. Le signe négatif des valeurs de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  peut être compris comme suit ; avant l'adsorption d'inhibiteur sur l'acier, les molécules d'inhibiteur sont très désordonnées, cependant, une fois que ces molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, leur désordre diminue, ce qui signifie qu'il y a une baisse de l'entropie. Cependant, l'EDDC a montré un signe positif de l'entropie d'adsorption, ce qui peut s'expliquer par

le fait que l'adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier se produit via un processus de quasi-substitution entre les inhibiteurs et les molécules d'eau à la surface de l'électrode.

### IV. 1. 3. Paramètres d'activation du processus de corrosion

La réaction de corrosion peut être considérée comme un processus de type Arrhenius, et les paramètres d'activation peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\ln VC = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (IV.7)$$

Où :  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente de la corrosion de l'acier,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue et  $A$  est le facteur préexponentiel d'Arrhenius.

Les énergies d'activation listées dans les tableau IV. 6 et IV. 7 ont été calculées à partir des pentes des tracés de  $\ln VC$  en fonction de  $1/T$  illustrées dans les figures IV. 4 et IV. 5.

**Tableau IV. 6 :** Différentes paramètres d'activation des extraits de *Daucus crinitus* à différentes concentrations dans une solution de HCl (1 M).

Extrait	C (ppm)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$10^{-1}\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Blanc</b>	0	19,75	17,28	-201,71
	100	21,47	19,00	-197,79
	300	22,56	20,09	-195,13
<b>EDDC</b>	500	25,92	23,44	-185,48
	700	26,40	23,92	-185,77
	900	30,15	27,68	-176,39
<b>EADC</b>	200	25,53	23,06	-184,96
	400	26,56	24,09	-182,90
	600	30,21	27,74	-172,33
<b>EBDC</b>	200	28,73	26,26	-175,76
	400	29,45	26,97	-174,34
	600	32,81	30,33	-165,34
	800	43,22	40,75	-133,92

**Tableau IV. 7 :** Différentes paramètres d'activation des extraits de *Clinopodium nepeta* à différentes concentrations dans une solution de HCl (1 M).

Extrait	C (ppm)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$10^{-1}\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Blanc</b>	0	19,75	17,28	-201,71
	100	26,23	23,76	-182,68
	200	28,84	26,37	-174,77
	400	28,31	25,83	-177,90
	600	32,23	29,76	-167,78
<b>EDCN</b>	200	31,18	28,70	-167,40
	400	36,46	33,99	-151,41
	600	40,79	38,32	-138,50
	800	38,09	35,62	-149,44
<b>EACN</b>	100	32,86	30,39	-163,07
	200	32,39	29,92	-166,14
	300	30,27	27,80	-175,99
	400	37,84	35,37	-151,83

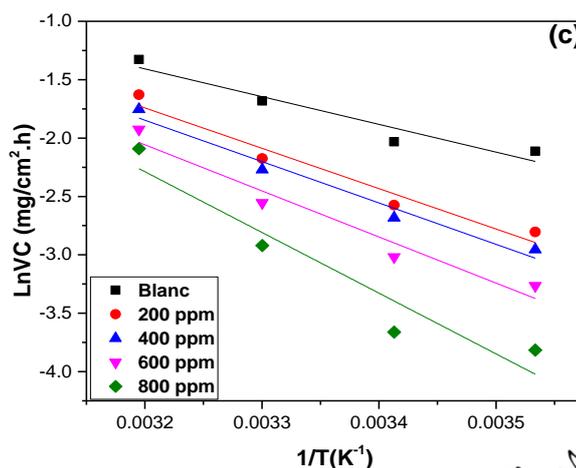
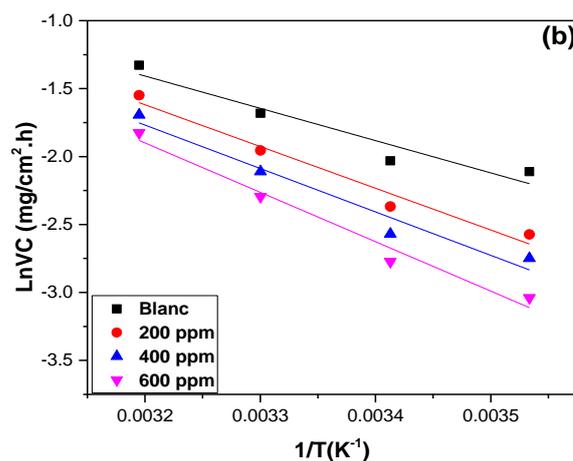
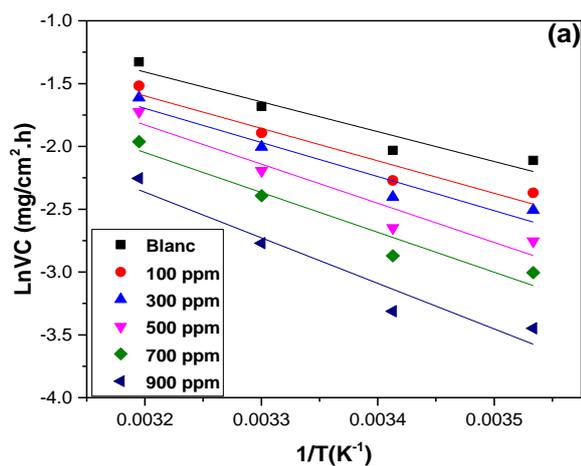


Figure IV. 4 : Graphes d'Arrhenius de  $\ln VC$  en fonction de  $1/T$  pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M de : a) EDDC, b) EADC et c) EBDC.

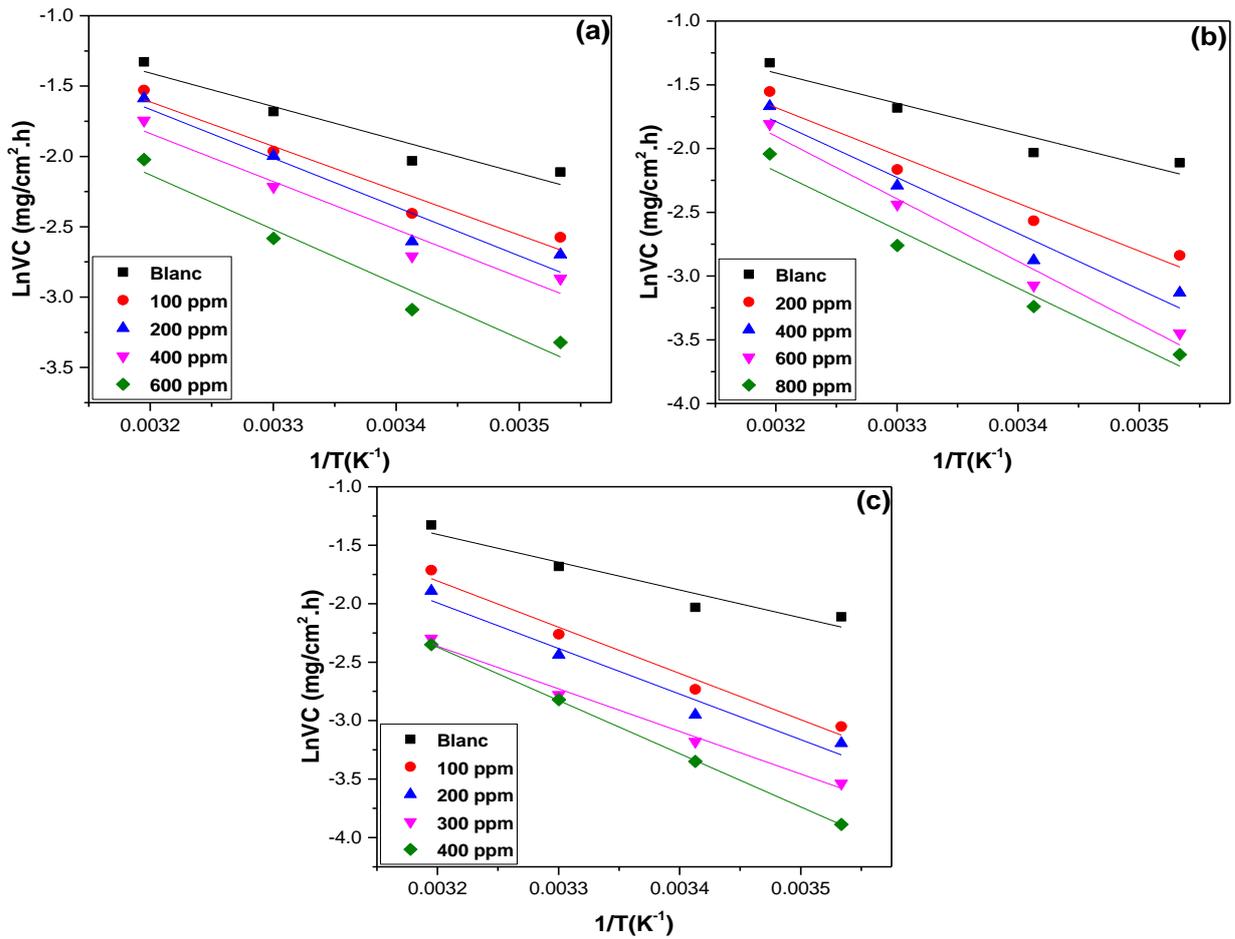


Figure IV. 5 : Graphes d'Arrhenius de  $\ln VC$  en fonction de  $1/T$  pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) de : a) EDCN, b) EACN et c) EBCN.

Les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie d'activation ( $\Delta S_a$  et  $\Delta H_a$ ) ont été calculées par l'équation d'Arrhenius de l'état de transition:

$$\ln \frac{VC}{T} = \left[ \ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (IV.8)$$

Où :  $h$  est la constante de Planck,  $N_a$  est le nombre d'Avogadro.

Les valeurs de  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$  indiquées dans les tableau IV. 6 et IV. 7 ont été calculées à partir de la courbe de  $\ln \frac{VC}{T}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (Figures IV. 6 et IV. 7), avec une pente de  $-\frac{\Delta H_a}{RT}$  et une intersection de  $\left[ \ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R} \right]$ .

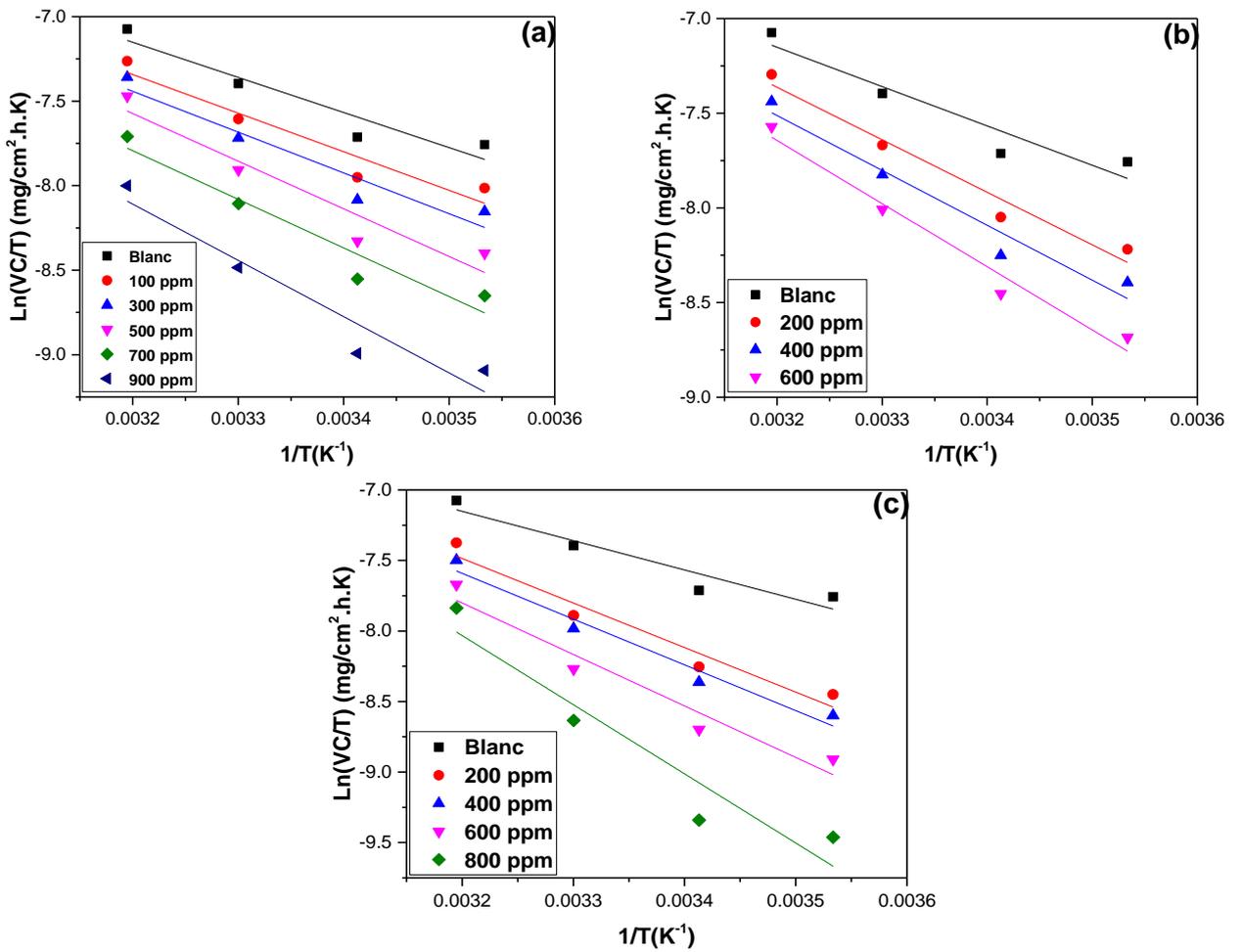
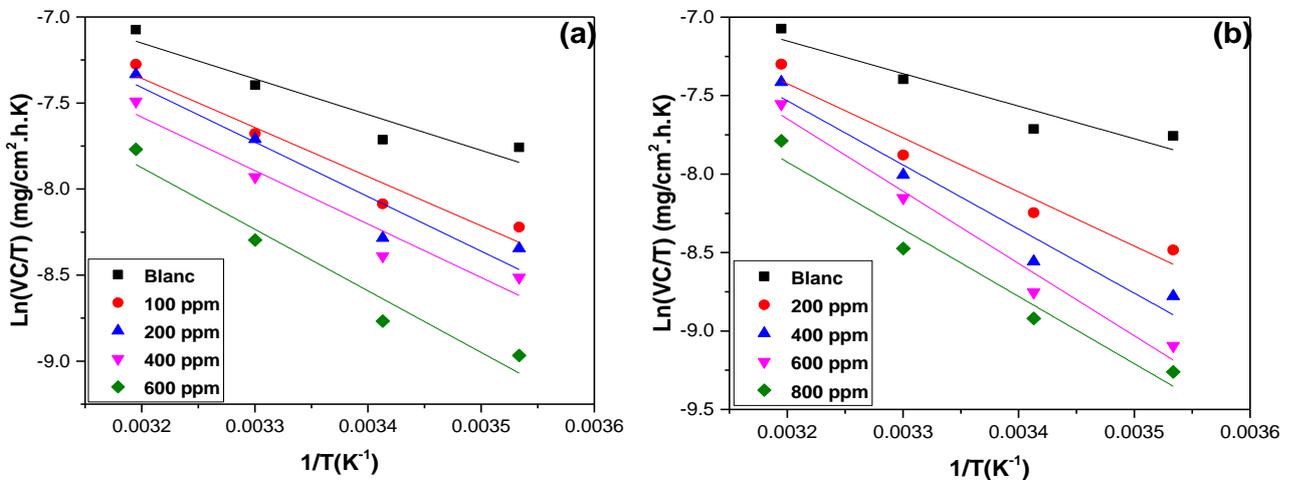
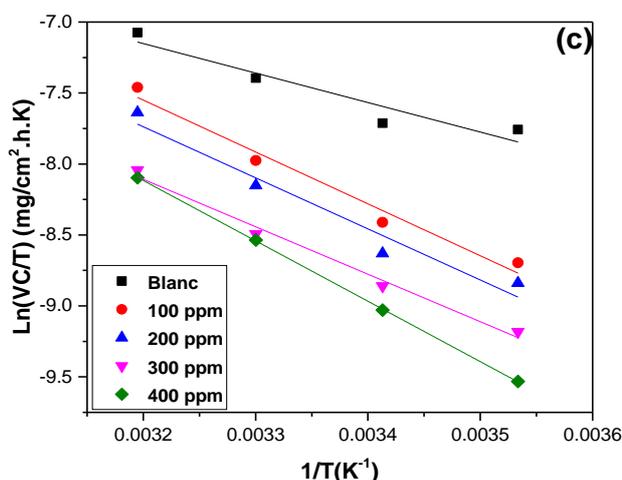


Figure IV. 6 : Graphiques d'Arrhenius de  $\ln VC/T$  en fonction de  $1/T$  pour l'API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec l'ajout des différentes concentrations de *Daucus crinitus* ; a) EDDC, b) EADC, et c) EBDC





**Figure IV. 7 :** Tracés d'Arrhenius de  $\ln VC/T$  en fonction de  $1/T$  pour l'API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M sans et avec l'ajout des différentes concentrations de *Clinopodium nepeta* ; a) EDCN, b) EACN, et c) EBCN.

On peut distinguer trois classes d'inhibiteurs selon leur énergie d'activation apparente ; si  $E_a$  en présence des inhibiteurs est supérieur à celle en leur absence, les molécules s'adsorbent sur la surface de l'acier par des liaisons électrostatiques. Lorsque la température augmente, cette forme de liaison thermosensible ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion [263]. Dans le cas où  $E_a$  est inférieur en l'absence des inhibiteurs, le pouvoir protecteur de ces derniers augmente en parallèle avec l'élévation de la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur sont adsorbées d'une façon forte sur l'acier par des liaisons puissantes (chimisorption). L'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due à un changement de la nature d'adsorption, si la température diminue, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [264]. Si  $E_a$  en présence des inhibiteurs est égale à celle en leur absence, ils ne montrent aucune évolution de leur pouvoir protecteur avec la température, mais très peu de composés appartiennent à cette catégorie [265].

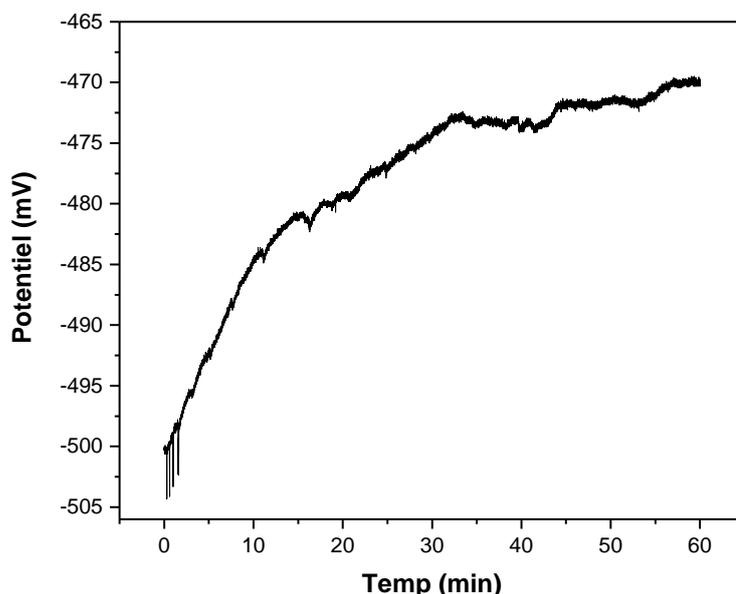
L'examen des données fournies dans les tableaux IV. 9 et IV. 10 révèle que la présence des extraits a entraîné des valeurs plus élevées de l'énergie d'activation  $E_a$  par rapport à leur absence, ce qui indique que le processus d'adsorption sur les substrats suit un mode de physisorption. Un changement est observé dans les valeurs d'énergie d'activation pour les extraits de la plante *Clinopodium nepeta*, qui semble être attribué à l'effet de blocage géométrique provoqué par les espèces inhibitrices adsorbées à la surface de l'acier [266]. Le signe positif de  $\Delta H_a$  donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone indiquant que la dissolution de l'acier a été difficile [104]. Les valeurs négatives de  $\Delta S_a$  des extraits étudiés, dénotent que le complexe activé représente davantage une étape d'association légère qu'une étape

de dissociation, ce qui implique qu'une augmentation du désordre s'est produite lors de la transformation des réactifs en un complexe activé [256, 267, 268].

## IV. 2. Étude électrochimique

### IV. 2. 1. Potentiel de corrosion

La méthode du potentiel-temps illustrée dans la figure IV. 8 est utilisée pour mesurer le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) à courant nul de l'électrode de travail pendant une durée de 60 minutes, sans perturber la solution par agitation. Les fluctuations observées sur la courbe sont dues à des processus de passivation.



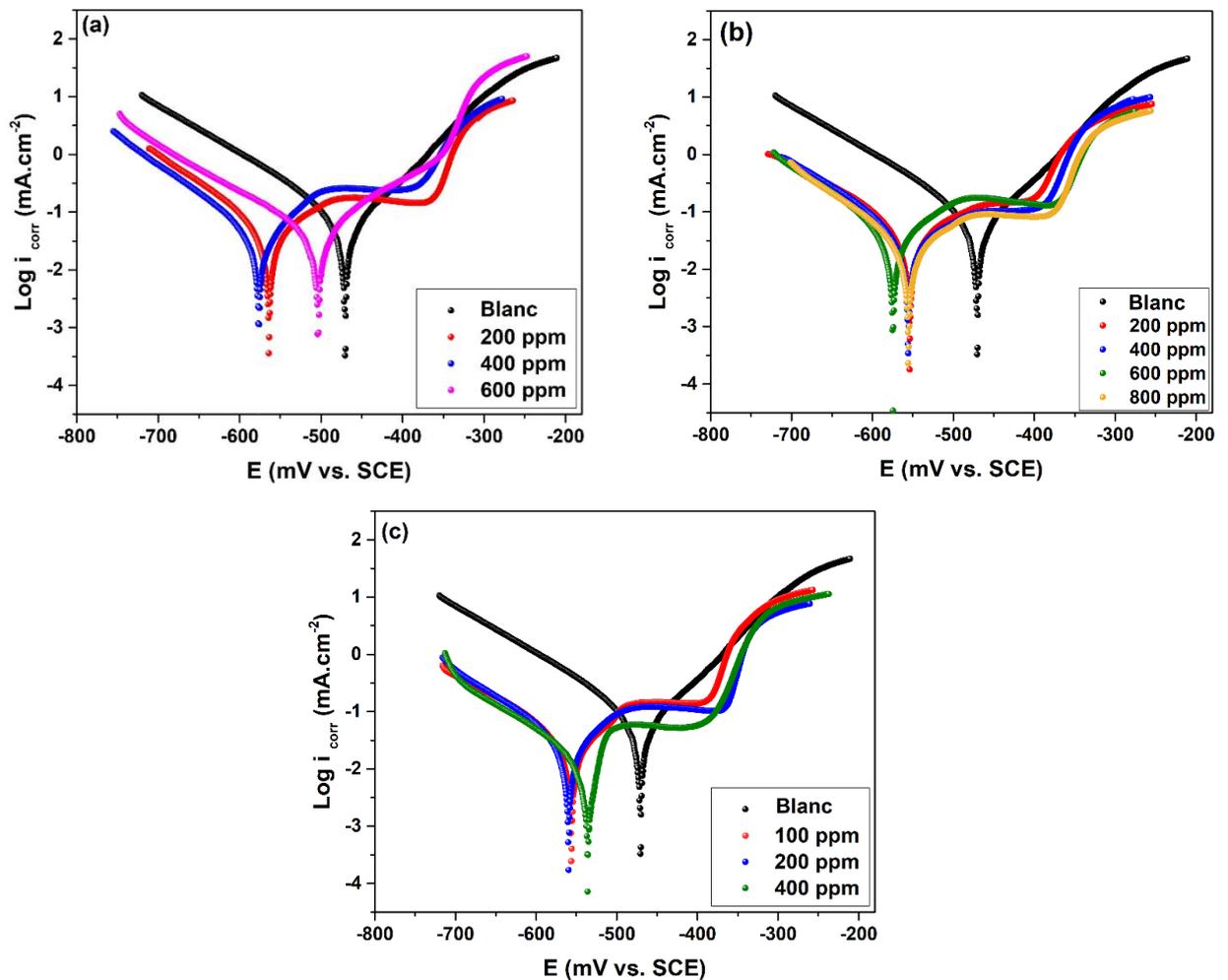
**Figure IV. 8 :** Évolution du potentiel de corrosion a circuit ouvert (OCP) de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) à 293K.

La variation du potentiel libre de corrosion (ou potentiel d'abandon) pendant l'essai de corrosion (voir figure IV. 8) après une immersion de 60 minutes, peut constituer un premier indicateur pour évaluer la sévérité de la dégradation de l'acier étudié [269]. D'après la courbe, on peut observer que le potentiel de corrosion commence à -504 mV/ECS, progressivement évolue vers une direction plus noble jusqu'à stabilisation à -470 mV/ECS, indiquant la formation d'un film protecteur de la surface [270, 271].

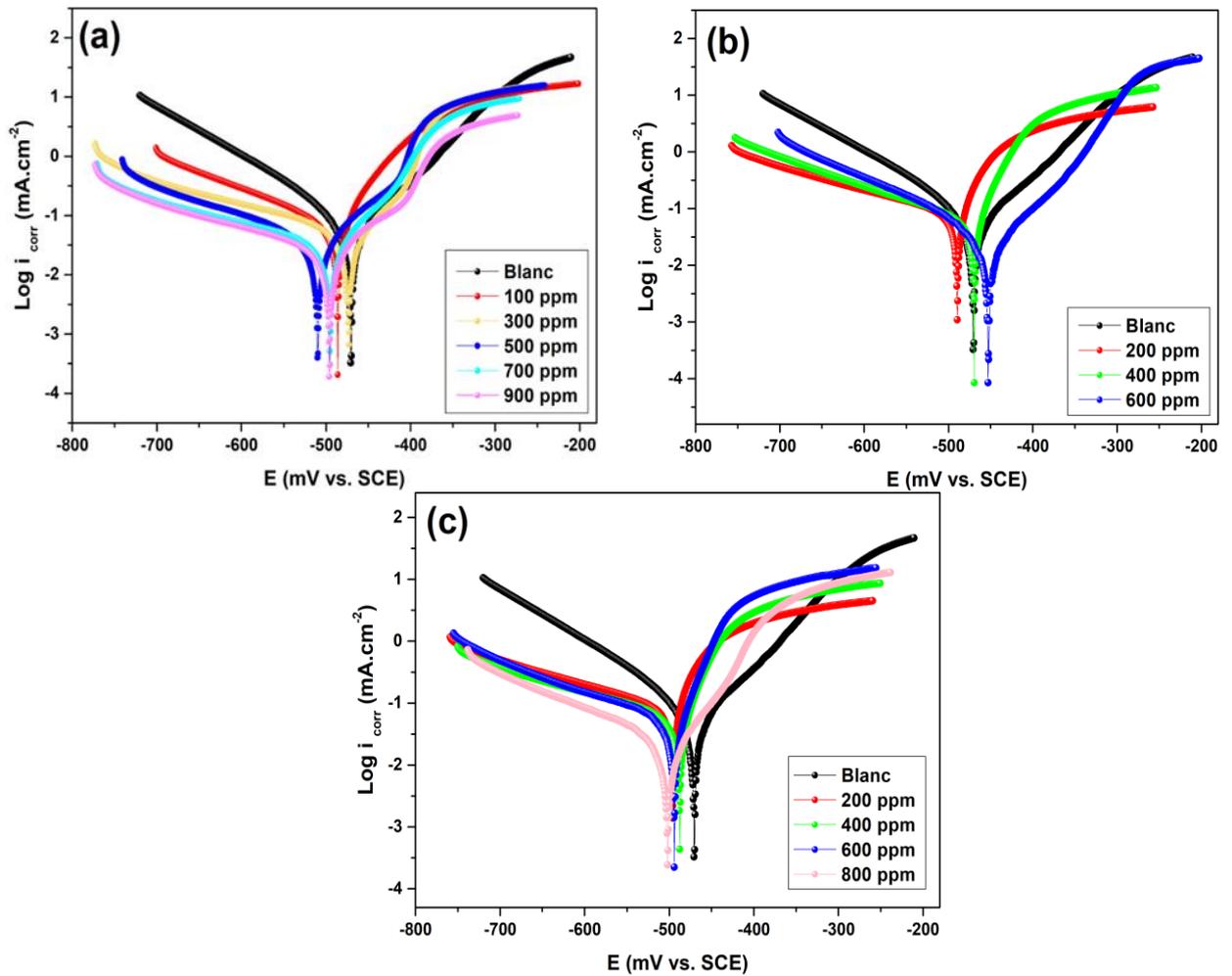
### IV. 2. 2. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L X60 dans une solution de HCl (1 M) sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits de *Clinopodium nepeta*, *Daucus crinitus* et leurs NPs aux concentrations optimales sont présentées dans les figures de IV. 9 à IV. 11. Les paramètres électrochimiques tels que les densités de courant de corrosion  $i_{corr}$ , le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , les efficacités d'inhibition  $IE\%$ , les valeurs extraites des pentes

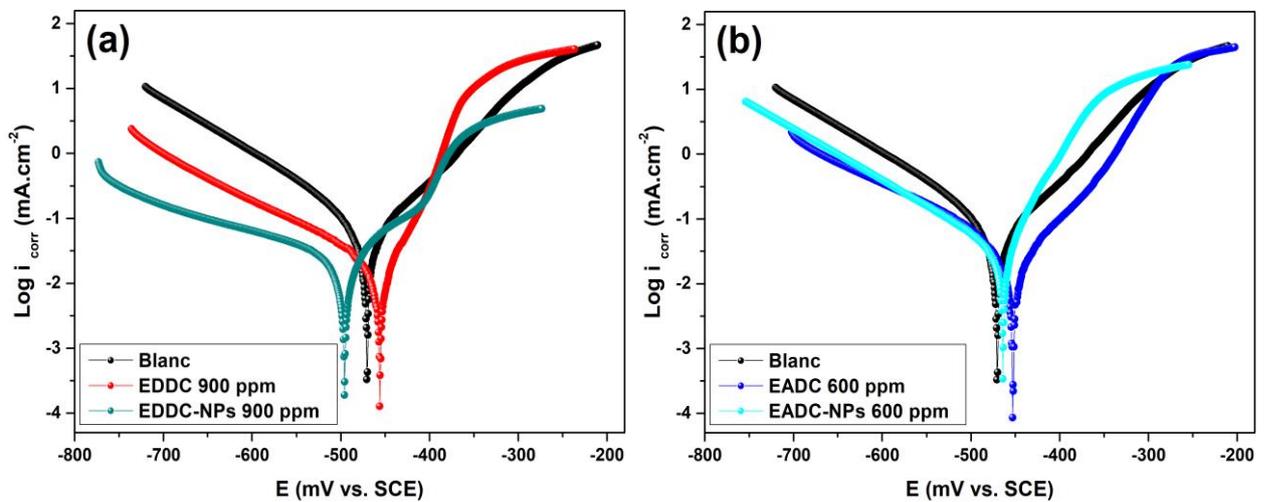
anodiques ( $\beta a$ ) et cathodiques ( $\beta c$ ) de Tafel sont rassemblés dans les tableaux de IV. 11 à IV. 13. L'efficacité d'inhibition à 293K, a été obtenue à des pourcentages de 90,01 % avec l'EBCN à 400 ppm, 84,43 % avec l'EACN à 800 ppm et 73,61 % avec l'EDCN à 600 ppm. En revanche, pour les extraits de *Daucus crinitus*, les valeurs ont atteint 80,20 % avec l'EBDC à 800 ppm, 72,46 % avec l'EDDC à 900 ppm et 58,42 % avec l'EADC à 600 ppm. Cependant, il est a souligné que l'utilisation de NPs de *Daucus crinitus* a considérablement augmenté l'efficacité d'inhibition (jusqu'à 91,20 % pour les EBDC-NPs à 800 ppm, 83,03 % pour les EDDC-NPs à 900 ppm et 65,13 % pour les EADC-NPs à 600 ppm).

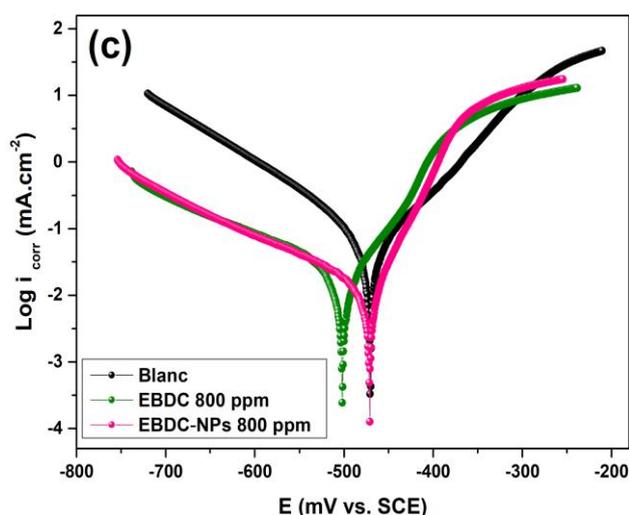


**Figure IV. 9 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec différentes concentrations des extraits de *Clinopodium nepeta* ; a) EDCN, b) EACN, et c) EBCN.



**Figure IV. 10 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec différentes concentrations des extraits de *Daucus crinitus* ; a) EDDC, b) EADC, et c) EBDC.





**Figure IV. 11 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) sans et avec des concentrations optimales des NPs : a) EDDC et ses NPs, b) EADC et ses NPs, et c) EBDC et ses NPs de la plante *Daucus crinitus*.

**Tableau IV. 8 :** Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) contenant différentes concentrations des extraits de *Clinopodium nepeta* à 293K.

Extrait	C (ppm)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV Dec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mV Dec <sup>-1</sup> )	EI%
<b>Blanc</b>	0	470,4 ± 1,51	0,0955 ± 1,11	84,1	123,3	-
	200	507 ± 0,91	0,0451 ± 1,61	127,5	101,0	52,77
<b>EDCN</b>	400	505 ± 1,21	0,0365 ± 1,99	122,8	98,3	61,78
	600	497 ± 2,53	0,0230 ± 1,38	69,3	111,3	73,61
<b>EACN</b>	200	470 ± 1,54	0,0526 ± 1,57	124,1	131,3	45,01
	400	465 ± 1,39	0,0440 ± 0,93	116,7	117,1	52,02
	600	472 ± 0,71	0,0344 ± 0,53	132,7	93,1	63,03
	800	451 ± 1,80	0,0150 ± 1,60	120,1	110,2	84,43
<b>EBCN</b>	100	466 ± 0,85	0,0400 ± 1,18	107,8	140,5	58,02
	200	469 ± 2,01	0,0320 ± 2,29	115,7	117,8	66,03
	400	463 ± 1,31	0,0090 ± 1,49	87,9	120,1	90,01



**Tableau IV. 9 :** Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Daucus crinitus* à 293K.

Extrait	C (ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/Dec)	$-\beta_c$ (mV/Dec)	EI%
<b>Blanc</b>	0	470,4 ± 1,51	0,0955 ± 1,11	84,1	123,3	-
	100	486,0 ± 0,98	0,0693 ± 1,20	53,7	184,5	27,43
	300	473,1 ± 1,01	0,0563 ± 2,08	38,2	285,6	41,04
<b>EDDC</b>	500	509,0 ± 2,21	0,0356 ± 2,75	95,1	207,6	62,27
	700	495,2 ± 1,34	0,0311 ± 1,96	63,1	277,9	67,43
	900	495,8 ± 1,51	0,0263 ± 1,37	114,8	271,8	72,46
<b>EADC</b>	200	489,4 ± 1,76	0,0685 ± 2,11	35,8	232,7	28,27
	400	469,4 ± 2,57	0,0511 ± 1,58	34,2	192,3	46,49
	600	450,7 ± 2,23	0,0397 ± 1,25	64,6	157,3	58,42
<b>EBDC</b>	200	495,7 ± 1,76	0,0699 ± 1,89	37,5	240,2	26,80
	400	487,6 ± 2,65	0,0536 ± 2,41	35,9	258,1	43,87
	600	494,0 ± 1,87	0,0344 ± 2,12	31,0	178,8	63,97
	800	501,9 ± 2,11	0,0189 ± 1,92	55,0	165,1	80,20

**Tableau IV. 10 :** Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique de 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Daucus crinitus* et leur NPs à 293 K.

C (ppm)	Inhibiteur	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$i_{\text{corr}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/Dec)	$-\beta_c$ (mV/Dec)	EI%
<b>900</b>	EDDC	495,8 ± 1,54	0,0263 ± 1,37	114,8	271,8	72,46
	EDDC-NPs	455,4 ± 0,94	0,0162 ± 1,67	35,5	138,4	83,03
<b>600</b>	EADC	450,7 ± 2,23	0,0397 ± 1,25	64,6	157,3	58,42
	EADC-NPs	463,9 ± 1,46	0,0333 ± 1,11	43,8	126,7	65,13
<b>800</b>	EBDC	501,9 ± 2,23	0,0189 ± 1,92	55,0	165,1	80,20
	EBDC-NPs	471,0 ± 1,36	0,0085 ± 1,38	38,1	142,4	91,20



En analysant les tableaux IV. 8 à IV. 10, on constate que les valeurs de courant de corrosion  $i_{corr}$  diminuent au fur et à mesure que les concentrations des inhibiteurs augmentent, ce qui entraîne une augmentation des valeurs d'efficacité d'inhibition, signifiant que les extraits et leurs NPs possèdent des capacités remarquables d'inhibition de la corrosion. Cette constatation pourrait s'expliquer par l'adsorption des composés organiques issus des extraits, qui bloque les sites actifs à la surface de l'acier, réduisant la densité du courant de corrosion et, par conséquent, ralentissant le processus de corrosion [272].

On peut voir que la présence des inhibiteurs étudiés dans le milieu corrosif affecte les valeurs des coefficients cathodiques  $\beta_c$  et anodique  $\beta_a$ , suggérant le type mixte d'inhibition [273]. De plus, la différence des valeurs de  $E_{corr}$  entre le blanc et les inhibiteurs testés est inférieure à 85 mV, ce qui indique le caractère mixte d'inhibiteurs [274]. L'efficacité d'inhibition maximale obtenue à des concentrations critiques des extraits de *Clinopodium nepeta* atteint 73,61 % pour l'EDCN à 600 ppm, 84,43 % pour l'EACN à 800 ppm et 90,01 % pour l'EBCN à 400 ppm. En ce qui concerne le *Daucus crinitus*, les taux d'inhibition ont atteint 58,42 % pour l'EADC à 600 ppm, 72,46 % pour l'EDDC à 900 ppm et 80,20 % pour l'EBDC à 800 ppm, ces conclusions sont en accord avec les résultats obtenus par les mesures gravimétriques. Quant à l'utilisation des nanoparticules bio-synthétisées comme inhibiteurs à partir des extraits de *Daucus crinitus*, elle a considérablement amélioré l'efficacité inhibitrice atteignant 65,13 % (à 600 ppm), 83,03 % (à 900 ppm) et 91,20 % (à 800 ppm) pour l'EADC, l'EDDC et l'EBDC respectivement.

### IV. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures de IV. 12 à IV. 14, représentent les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist de l'acier API 5L X60 dans une solution de HCl (1 M) sans et avec la présence de différentes concentrations des extraits et de concentrations optimales de NPs respectivement à 293 K. Ces diagrammes d'impédance présentent une seule boucle capacitive sous forme des demi-cercles plus ou moins aplatis. La déformation des demis cercle est attribué à la dispersion en fréquence de l'impédance interfaciale généralement causée par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, de la présence d'impuretés, de la dislocation électronique, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses.

L'apparition d'une seule boucle indique que la corrosion de l'acier est exclusivement contrôlée par le transfert de charges dans ce processus [104, 275, 276]. Le diamètre de ces demi-cercles augmente progressivement tout en maintenant la même forme avec l'augmentation de concentration d'inhibiteurs, conduisant à une augmentation de la résistance  $R_{tc}$  et une diminution de la capacité  $C_{dl}$ . Cela suggère la formation graduelle d'un film protecteur avec les molécules inhibitrices [276].

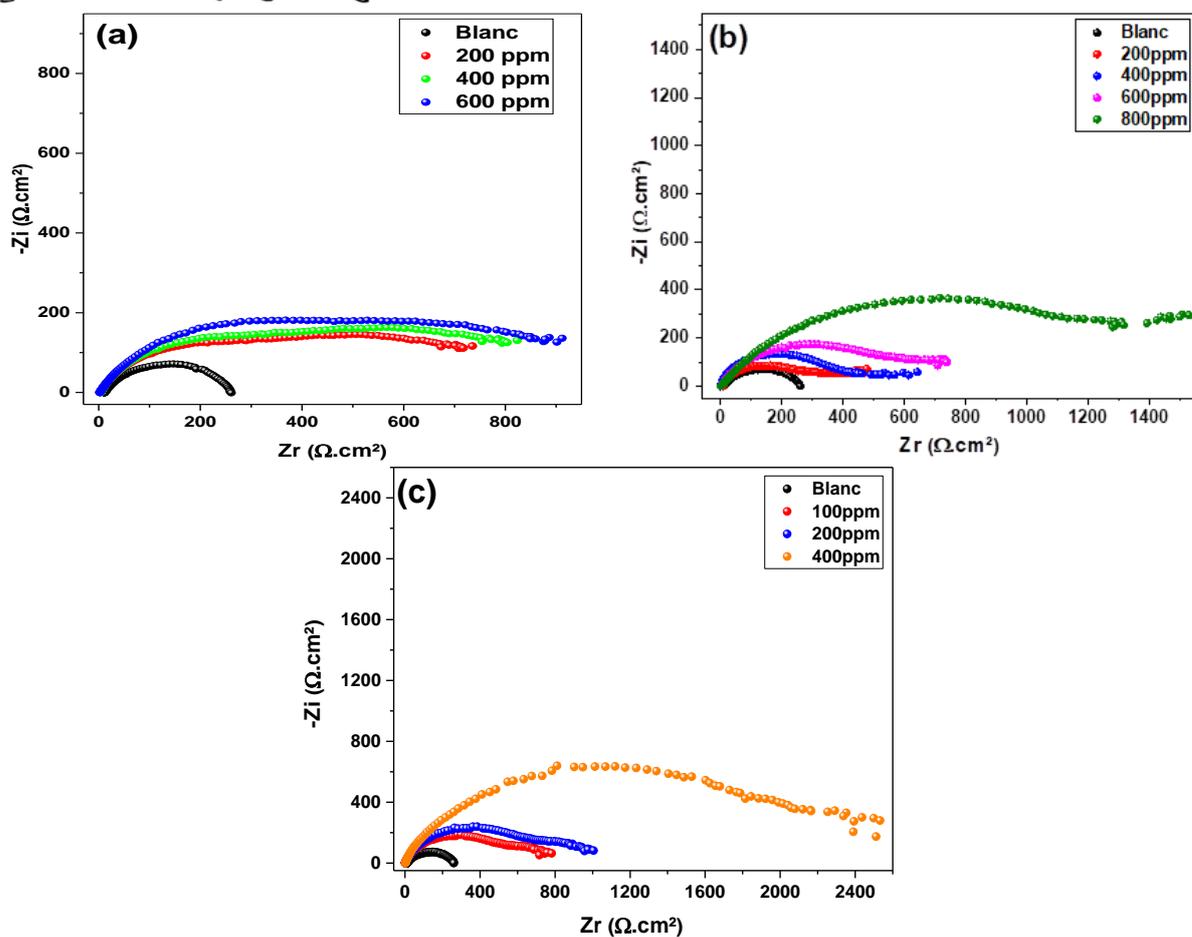
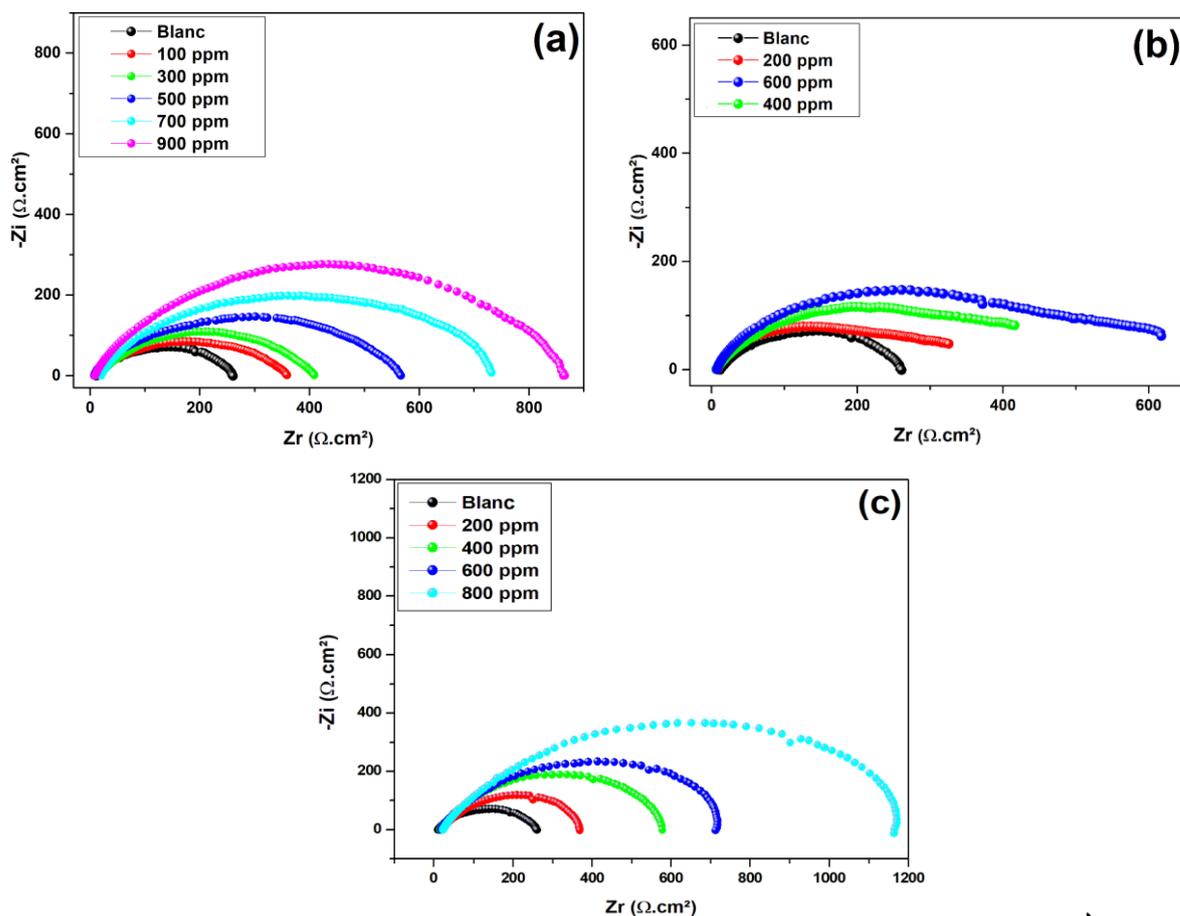
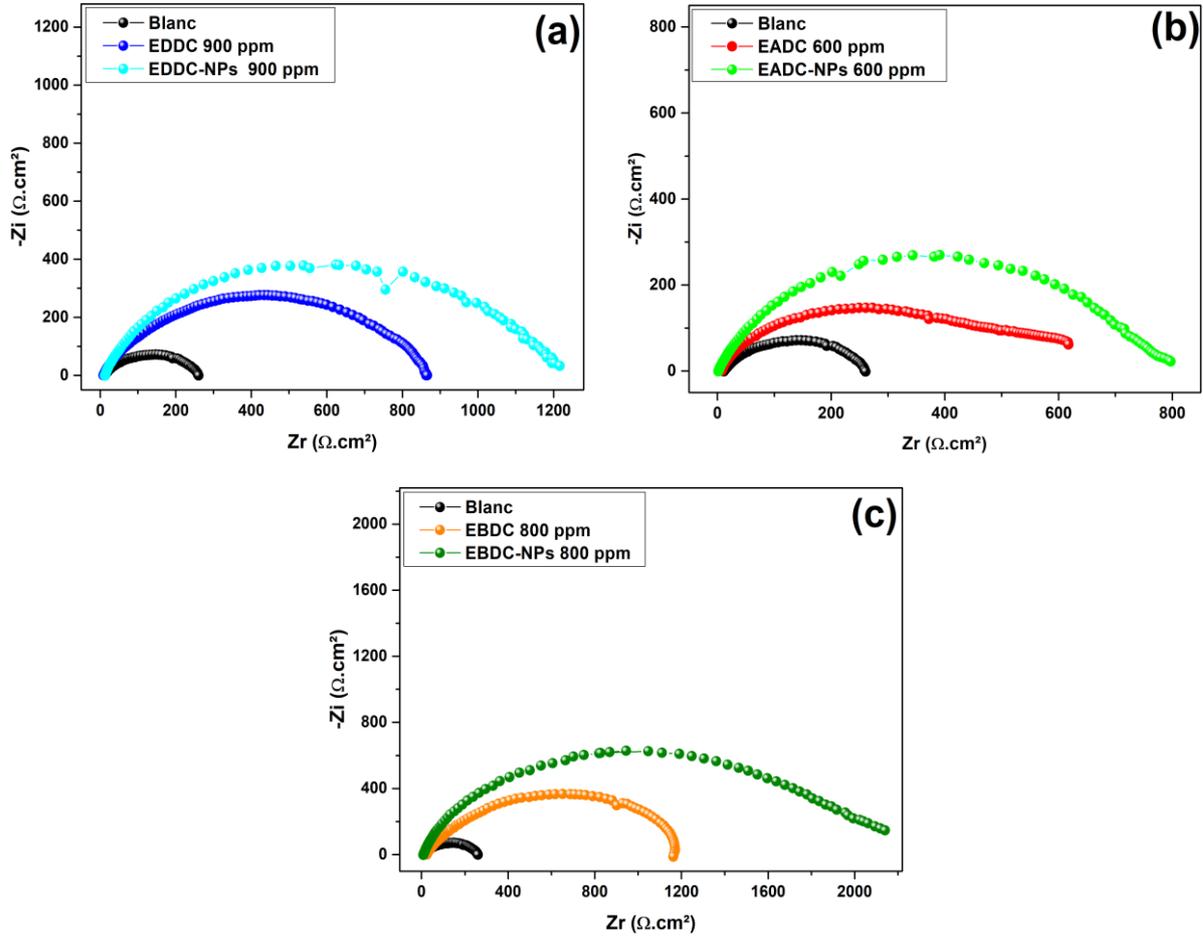


Figure IV. 12 : Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des extraits de *Clinopodium nepeta* ; a) EDCN, b) EACN et c) EBCN.



**Figure IV. 13 :** Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des extraits de *Daucus crinitus* ; a) EDDC, b) EADC et c) EBDC.



**Figure IV. 14 :** Représentation de Nyquist pour une solution d'acide chlorhydrique 1 M avec et sans l'ajout des NPs de *Daucus crinitus* : a) EDDC-NPs, b) EADC-NPs et c) EBDC-NPs aux concentrations optimales.

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab, nous avons opté pour le circuit électrique équivalent présent dans la figure IV. 15. Les paramètres obtenus par le CEE sont : la résistance de la solution  $R_s$ , la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et la capacité de la double couche qui est remplacée par un élément à phase constante (EPC). La formule suivante exprime l'impédance du EPC.

$$Z_{CPE} = Q - 1(j\omega_{max})^{-n} \quad (IV.9)$$

Où :  $Q$  est la magnitude du EPC,  $\omega_{max}$  est la fréquence angulaire ( $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ),  $f_{max}$  est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance atteint ses valeurs maximales,  $j$  est la racine imaginaire, et  $n$  est un paramètre de déviation du EPC ( $-1 \leq n \leq +1$ ). Le EPC se comporte

comme une résistance, une inductance ou un condensateur lorsque  $n = 0, -1$  et  $+1$ , respectivement [277]. La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) a été obtenue par la formule suivante [278].

$$C_{dl} = Q(j\omega_{max})^{n-1} \quad (IV.10)$$

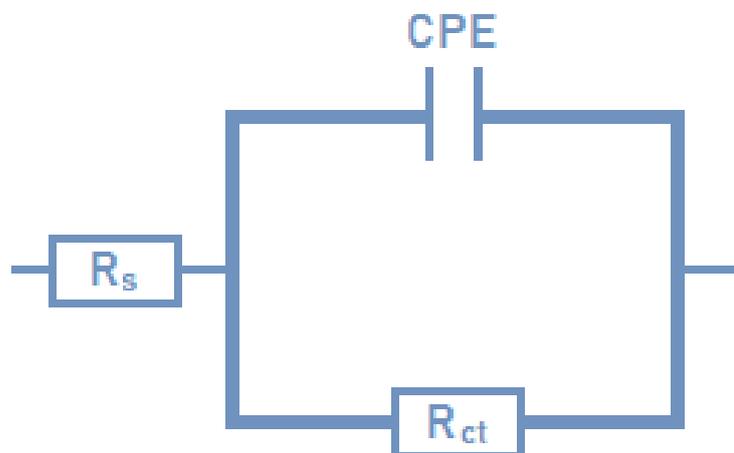


Figure IV. 15 : Circuit électrique équivalent utiliser pour la simulation des données d'impédance des extraits étudiés.

La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), les paramètres de EPC ( $Q$  et  $n$ ), la capacité de double couche électrochimique ( $C_{dl}$ ) et les valeurs d'efficacité d'inhibition ( $EI\%$ ) sont rassemblés dans les tableaux IV.11 à IV.13.

Tableau IV. 11 : Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M contenant différentes concentrations des extraits de Clinopodium nepeta à 293K.

Extrait	C (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-6}$ ( $S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F \text{ cm}^{-2}$ )	$EI\%$
Blanc	0	251,4	81,28	0,68	633,0	-
	200	891,10	92,19	0,80	178,50	71,78
EDCN	400	994,20	136,20	0,98	160,00	74,71
	600	1029,00	57,61	0,64	27,51	75,56
EACN	200	463,50	43,35	0,55	432,50	45,76
	400	543,10	15,37	0,34	410,20	53,71
	600	781,40	41,82	0,54	162,90	67,82
	800	1720,0	63,48	0,67	23,13	85,38
EBCN	100	774,80	32,56	0,48	92,01	67,55
	200	1002,00	39,78	0,53	71,10	74,91
	400	2811,00	79,89	0,75	40,31	91,05

**Tableau IV. 12 :** Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Daucus crinitus* à 293 K.

Extrait	C (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-6}$ ( $S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F \text{ cm}^{-2}$ )	EI%
<b>Blanc</b>	0	251,4	81,28	0,68	633,0	-
	100	348,7	22,77	0,40	144,2	27,90
	300	390,8	20,87	0,85	101,8	35,67
<b>EDDC</b>	500	568,2	37,05	0,51	44,25	55,75
	700	735,8	16,18	0,34	27,25	65,83
	900	860,7	21,02	0,39	23,29	70,79
<b>EADC</b>	200	349,3	35,34	0,53	45,55	28,02
	400	447,8	49,56	0,63	28,17	43,85
	600	632,6	25,07	0,45	14,21	60,27
<b>EBDC</b>	200	361,0	10,81	0,27	139,2	30,51
	400	574,5	13,70	0,31	87,53	56,20
	600	729,8	21,04	0,39	54,51	65,52
	800	1188,0	31,66	0,47	26,78	78,87

**Tableau IV. 13 :** Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) contenant différents extraits de *Daucus crinitus* et leur NPs aux concentrations optimales à 293 K.

C (ppm)	Inhibiteur	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q \cdot 10^{-6}$ ( $S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu F \cdot \text{cm}^{-2}$ )	EI%
<b>900</b>	EDDC	$860,7 \pm 0,74$	$21,02 \pm 1,54$	$0,39 \pm 1,38$	23,29	70,79
	EDDC-NPs	$1196,2 \pm 0,74$	$40,97 \pm 1,02$	$0,54 \pm 1,02$	16,75	78,98
<b>600</b>	EADC	$632,6 \pm 1,09$	$25,07 \pm 1,38$	$0,45 \pm 1,43$	14,21	60,27
	EADC-NPs	$777,9 \pm 2,02$	$65,04 \pm 1,02$	$0,72 \pm 1,02$	5,11	68,38
<b>800</b>	EBDC	$1188,0 \pm 0,10$	$31,66 \pm 1,81$	$0,47 \pm 1,11$	26,78	78,87
	EBDC-NPs	$2329,1 \pm 0,10$	$38,85 \pm 1,02$	$0,53 \pm 1,02$	18,68	89,22

D'après les tableaux de IV.11 à IV.13, les valeurs de Q ont présenté une diminution tandis que la résistance de transfert de charge a augmenté proportionnelle aux concentrations des extraits. La diminution de Q peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant du remplacement progressif des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbés à la surface de l'acier par des molécules d'inhibiteurs [104]. L'augmentation de  $R_{tc}$  et la diminution de  $C_{dl}$  peuvent résulter de la formation d'un film protecteur à l'interface métal/solution, ce qui a entraîné une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [279].

Les valeurs de  $EI\%$  enregistrées pour la plante *Clinopodium nepeta* étaient meilleurs que celle pour *Daucus crinitus* avec 91,05% pour l'EBCN à 400 ppm, 85,38% pour l'EACN à 800 ppm et 75,56% pour l'EDCN à 600 ppm. Pour la *Daucus crinitus* l'efficacité inhibitrice été de 78,97% avec EBDC à 800 ppm, 70,79% avec EDDC à 900 ppm et 60,27% avec EADC à 600 ppm à 293 K. En outre, dans le cas de l'utilisation des NPs appropriés, les valeurs d'efficacité ont remarquablement augmenté à 89,22% pour les EBDC-NPs à 800 ppm, à 78,98% à 900 ppm pour les EDCN-NPs et à 68,38% à 600 ppm pour les EADC-NPs, ce qui confirme la fiabilité des mesures de polarisations potentiodynamiques obtenues.

#### IV. 2. 4. Relation structure-activité

Selon les résultats fournis dans les différentes méthodes d'évaluation d'inhibition de corrosion précédentes (gravimétriques, électrochimiques stationnaires et non stationnaires), la diminution des dommages résultant de l'attaque de la solution corrosive pourrait être liée à l'ajout de différents extraits contenant les composés majoritaires illustrés dans la figure IV.16.

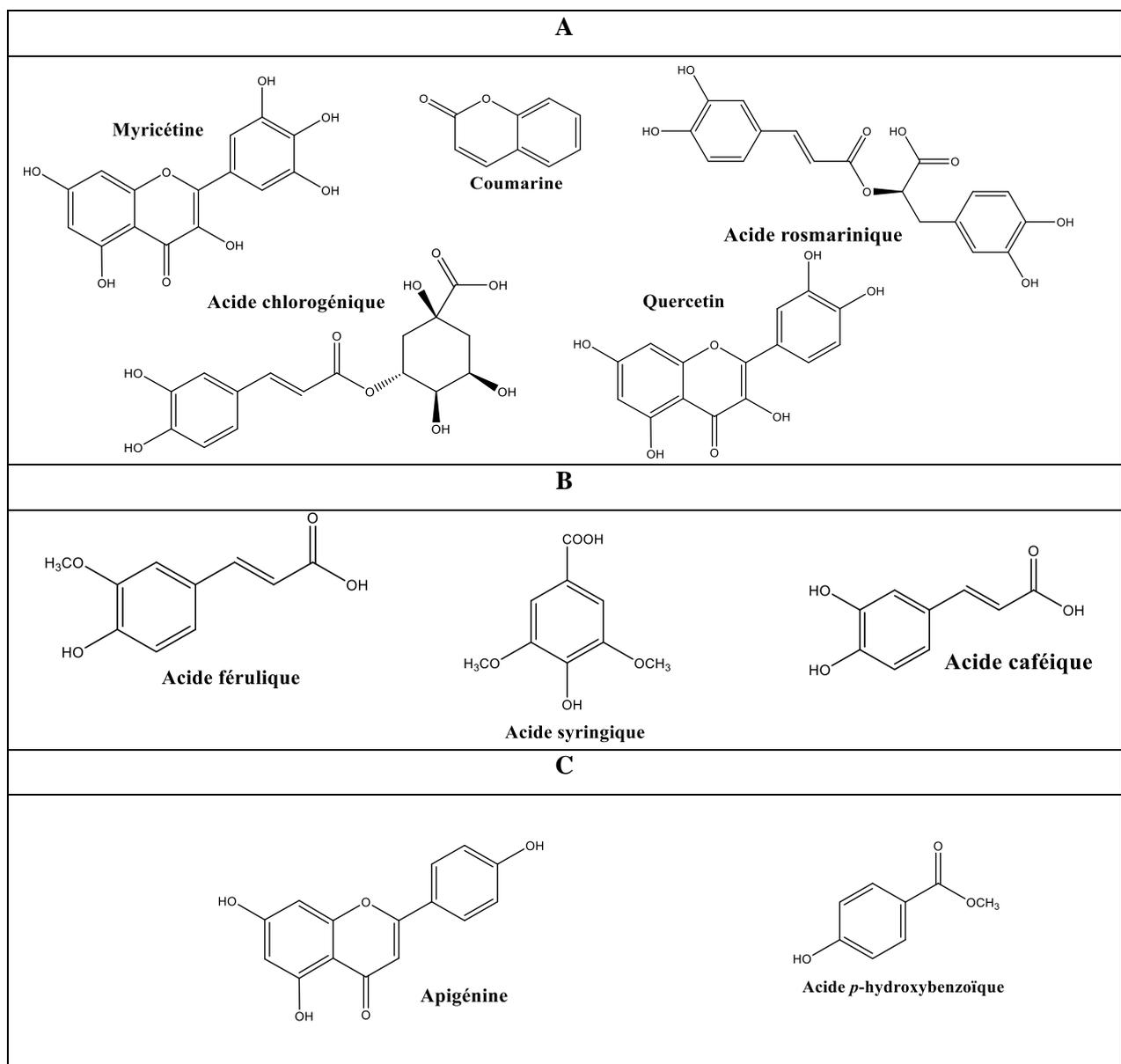
Les études antérieures ont confirmé que l'acide caféique agit en réduisant la surface spécifique de la réaction cathodique disponible et en modifiant l'énergie d'activation de la réaction anodique [280]. Une autre étude utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a également confirmé que l'acide caféique s'adsorbe sur la surface métallique en utilisant son cycle aromatique et sa fonction d'acide carboxylique [281]. Il a également été démontré que la quercétine empêchent la corrosion en se liant physiquement à la surface de l'acier par adsorption, et remplace lentement les molécules d'eau, provoquant le développement d'un revêtement protecteur sur la surface métallique [282]. Les paramètres chimiques quantiques calculés à partir de la méthode de la DFT pour la quercétine ont prouvé une corrélation parfaite entre la structure des inhibiteurs et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion [283]. L'excellent effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait de *Melissa officinalis* est lié à l'adsorption des composés inhibiteurs actifs tels que l'acide chlorogénique et l'acide rosmarinique sur les endroits anodiques/cathodiques de la surface de l'acier doux [284].

De plus, les résultats théoriques dérivés des techniques de Monte Carlo, de dynamique moléculaire et de mécanique quantique ont mis en évidence l'adsorption des inhibiteurs sur le substrat en acier par le biais d'interactions donneur-accepteur au niveau des électrons [284]. Les groupes fonctionnels hydroxyle, carboxyle et carbonyle présents dans les composants phénoliques de l'extrait des coquilles de fruit vert de *Juglans regia* sont capables de s'adsorber de manière électrostatique et/ou covalente sur la surface métallique et de limiter remarquablement la réaction de corrosion. L'efficacité inhibitrice a été évaluée électrochimiquement et a montré l'adsorption réussie de l'acide vanillique, de l'acide syringique, de l'acide férulique et de la myricétine sur la surface de l'acier. Des études théoriques comprenant des simulations de dynamique moléculaire, de



Monte Carlo et de mécanique quantique ont révélé que les sites réactifs des composants phénoliques dotés de capacités d'inhibition de la corrosion ont une grande tendance à s'adsorber à la surface de l'acier doux via les interactions chimiques électroniques donneur-accepteur [285].

Le comportement d'adsorption des dérivés d'apigénine et de l'apigénine isolée de *Hypericum perforatum* à la surface du laiton a été analysé à l'aide de mesures de spectroscopie SEM, AFM, XPS et Raman. Les résultats ont confirmé que les dérivés d'apigénine empêchaient la corrosion du laiton en formant une couche protectrice à sa surface [286]. L'efficacité de l'acide protocatéchuique et de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, comme agents inhibiteurs de corrosion, a été évaluée par des méthodes électrochimiques, ils ont fonctionné comme inhibiteurs de corrosion cathodique par adsorption physique à la surface de l'alliage de cuivre. Les calculs de chimie quantique basés sur la DFT et les simulations de dynamique moléculaire ont révélé des structures électroniques et d'adsorption identiques des inhibiteurs, ce qui pourrait expliquer les similitudes dans les effets inhibiteurs observés expérimentalement [287].



**Figure IV. 16 :** Structures des molécules identifiées ; (A) : présentes dans les deux plantes, (B) : uniquement dans *Clinopodium nepeta* (C) : uniquement dans *Daucus crinitus*.

### IV. 3. Évaluations supplémentaires concernant les extraits de *Daucus crinitus*

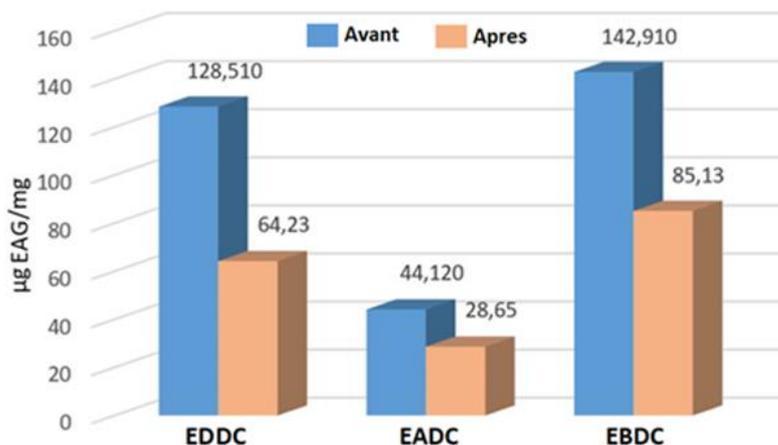
En raison de l'indisponibilité de l'espèce *Clinopodium nepeta* et des limitations d'accessibilité des ressources techniques de caractérisations, seules les techniques suivantes ont pu être réalisées avec des extraits de *Daucus crinitus*.

#### **IV. 3. 1. Évaluation colorimétrique des produits de corrosion**

L'évaluation optique des solutions corrosives a été réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-Visible. Le suivi d'évolution des ions ferreux et des teneurs en composés phénoliques a été effectué pour le blanc et les concentrations optimales avant et après les essais de corrosion.

##### **IV. 3. 1. 1. Évolution de la teneur en composés phénoliques des extraits de *Daucus crinitus*.**

L'évaluation quantitative des solutions d'essai de corrosion des extraits de *Daucus crinitus* dans un milieu acide (HCl 1 M), a montré que la teneur phénolique diminue après 2 heures d'immersion. Les mesures sont effectuées selon la courbe d'étalonnage (voir annexe) préparée à partir de l'acide gallique ( $y = 0,0034x + 0,1044$ ,  $R^2 = 0,997$ ). Les résultats obtenus sont mentionnés dans l'histogramme ci-dessus (Figure IV. 17).



**Figure IV. 17 :** Teneur en composés phénoliques des extraits de *Daucus crinitus* avant et après les tests de corrosion à des concentrations optimales (EDDC à 900 ppm, EADC à 600 ppm et EBDC à 800 ppm) à 293 K.

Les solutions contenant les extraits de *Daucus crinitus* lors de l'évaluation de l'activité anticorrosive, ont présenté une réduction d'environ 50 % de la teneur totale en composés phénoliques pour l'EDDC, de 35 % pour l'EADC et de 40 % pour l'EBDC. Ces réductions sont dues à la contribution des polyphénols au processus d'inhibition de la corrosion, et sont en accord avec les efficacités d'inhibition aux concentrations critiques obtenues par gravimétrie et électrochimie.

### IV. 3. 1. 2. Détermination quantitative des ions ferreux

D'après la courbe d'étalonnage (voir annexe) réalisée à partir des solutions contenant les ions ferreux ( $y = 16,415x + 0,0906$ ,  $R^2 = 0,999$ ), les quantités de  $Fe^{2+}$  dans les solutions de tests de l'activité anti-corrosive, contenant les extraits de *Daucus crinitus* ont diminué par rapport au blanc, ce qui confirme l'inhibition de la corrosion.

D'après les résultats fournis dans le tableau IV. 14, la réduction de la concentration d'ions  $Fe^{2+}$  lors de l'ajout des extraits, encore une réduction a été notée lorsque leurs NPs ont été ajoutées, ce qui est confirmé dans la figure IV. 19.

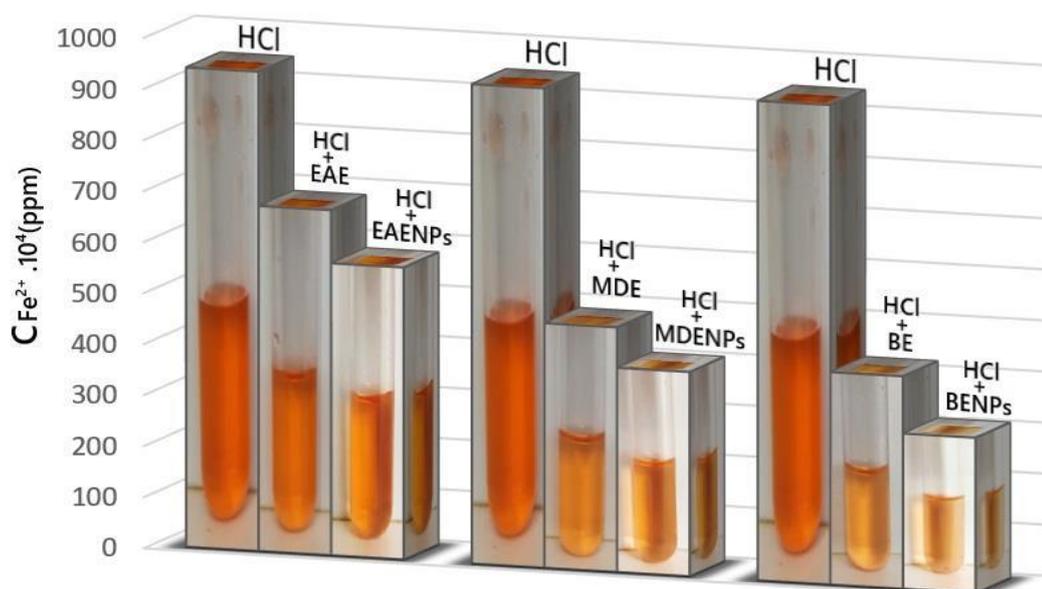


Figure IV. 18 : Effet des extraits de *Daucus crinitus* et de leurs NPs sur les quantités de  $Fe^{2+}$  générées dans des solutions d'acide chlorhydrique 1 M.

Tableau IV. 14 : Concentrations de  $Fe^{2+}$  générées dans les solutions d'essai sans et avec les extraits de *Daucus crinitus* et de leurs NPs.

Solution	$C_{Fe^{2+}} \cdot 10^4$ (ppm)
HCl	$939 \pm 2,86$
HCl + EDDC	$676 \pm 1,63$
HCl + EDDC-NPs	$572 \pm 2,91$
HCl + EADC	$479 \pm 1,12$
HCl + EADC-NPs	$400 \pm 2,06$
HCl + EBDC	$416 \pm 0,98$
HCl + EBDC-NPs	$304 \pm 1,74$

Il est noté que l'EBDC était l'inhibiteur le plus efficace, suivi par l'EDDC et l'EADC, respectivement. Néanmoins, l'utilisation de NPs a montré une diminution supplémentaire de 104

ppm pour l'EDDC-NPs, 79,104 ppm pour l'EADC-NPs et 112 ppm pour l'EBDC-NPs. Il est à souligner qu'il existe une harmonie entre la diminution des quantités des ions de ferreux et le pouvoir d'inhibition des extraits et de leurs NPs contre la corrosion.

### IV. 3. 3. Évaluation morphologique de la surface par MEB-EDS

Pour examiner la morphologie de la surface de l'acier, les échantillons ont été immergés pendant 2 heures à 293 K dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 1 M, avec et sans l'ajout d'une concentration optimale de leurs ZnO-nanoparticules. L'inspection de la figure IV. 19, montre que la surface traitée avec l'HCl était profondément endommagée par rapport aux solutions contenant des inhibiteurs (Figures IV. 20-IV. 25), qui était plus lisses, grâce aux molécules organiques fournies par les inhibiteurs adsorbés sur la surface de l'acier créant une couche protectrice avec des efficacités différentes. En présence de 600 ppm d'EADC, la surface présente moins de trous et de ravines, comme la montre la figure IV. 21. Cependant, d'après la figure IV. 20, la présence de 900 ppm d'EDDC réduit les dommages à la surface de l'acier, et de meilleurs résultats ont été observés avec 800 ppm d'EBDC (Figure IV. 22). En outre, les résultats obtenus avec les NPs appropriées étaient meilleurs en termes d'homogénéité de surface, dans le même ordre que les extraits. De manière surprenante, des meilleures morphologies de surface ont été observées en présence d'EBDC-NPs à 800 ppm, d'EDDC-NPs à 900 ppm, puis d'EADC-NPs à 600 ppm, comme le montrent les figures IV.25, IV. 23 et IV. 24 respectivement. Il convient de souligner que la forme sphérique des NPs confirme la réussite de leur bio-synthèse [288].

L'analyse EDS a révélé la présence de Fe, C, O, Cl et Zn, les résultats sont listés dans les figures IV. 19 à IV. 25, et dans le tableau IV. 15. La composition de la surface de l'échantillon non inhibé a montré le pourcentage en poids de Fe (93,14%), C (2,03%), O (1,61%) et Cl (3,22%). Il convient également de souligner qu'un nouveau pic d'atomes de Zn est apparu dans les spectres des échantillons recouverts de nanoparticules, en raison de l'agglomération de l'oxyde de zinc avec les molécules organiques. De plus, le pourcentage en poids (%wt) de carbone a augmenté pour tous les extraits lorsque les inhibiteurs ont été ajoutés, alors que cette quantité diminue dans les nanoparticules en raison du recouvrement des molécules organiques par le ZnO, ce qui est confirmé par les résultats obtenus par l'EDS. Une fois de plus, lorsque les inhibiteurs sont ajoutés, le Cl wt% diminue, ce qui indique que les inhibiteurs étudiés empêchent d'autres attaques des ions chlorure corrosifs [289-291]. En outre et de manière remarquable, une réduction supplémentaire des quantités de chlorure a été observée dans le cas de l'utilisation de NPs accompagnée d'une amélioration de l'homogénéité de la surface, indiquant ainsi leur capacité à couvrir plus de zones et une plus grande protection contre le milieu corrosif.



Tableau IV. 15 : Quantité des éléments déposés sur de la surface de l'acier API 5L X60 sans et avec l'ajout des extraits de *Daucus crinitus* et leurs NPs obtenus par l'EDS.

Milieu	C. wt. %				
	Fe	C	O	Cl	Zn
HCl	93,14	2,03	1,61	3,22	-
HCl+EDDC	89,17	6,08	3,86	0,89	-
HCl+EADC	90,34	6,04	2,61	1,01	-
HCl+EBDC	86,64	6,78	5,83	0,75	-
HCl+EDDC-NPs	88,78	5,84	4,33	0,76	0,29
HCl+EADC-NPs	90,03	5,30	3,52	0,93	0,22
HCl+EBDC-NPs	86,16	6,91	5,95	0,67	0,31

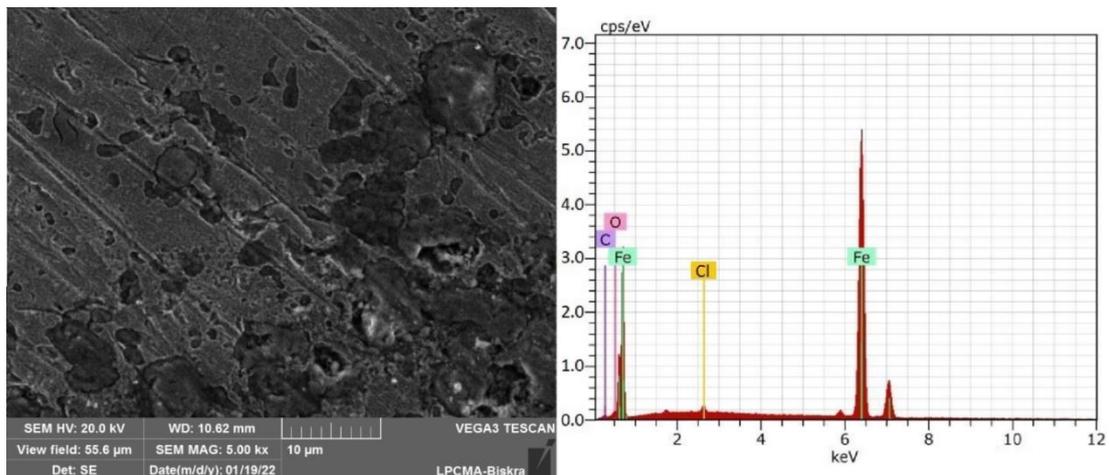


Figure IV. 19 : Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M

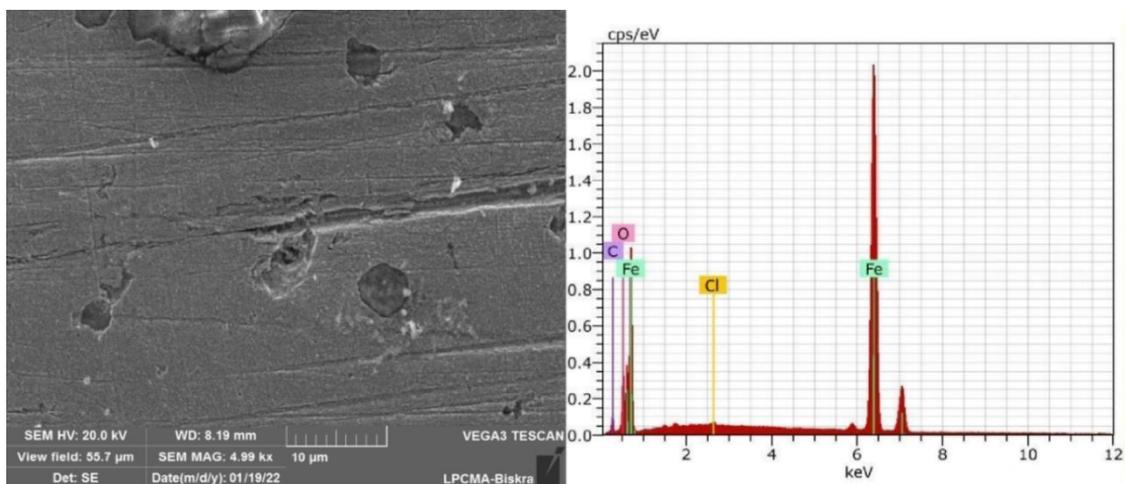
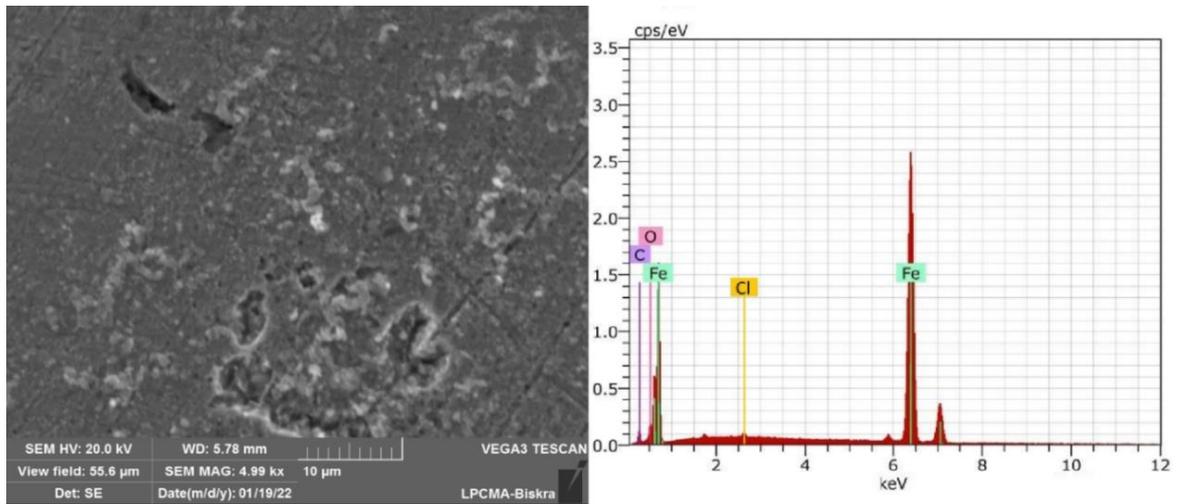
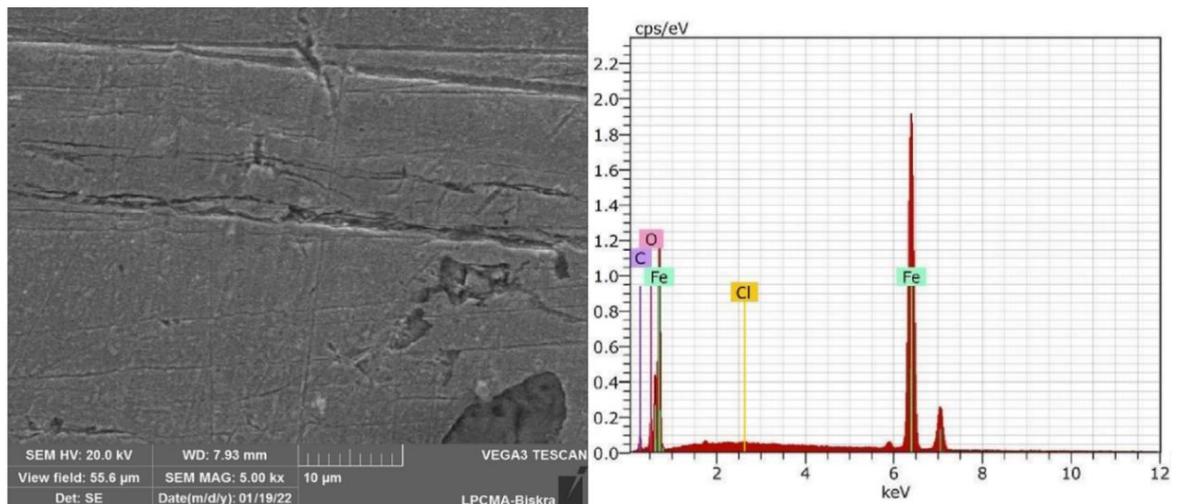


Figure IV. 20 : Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 900 ppm de EDDC.

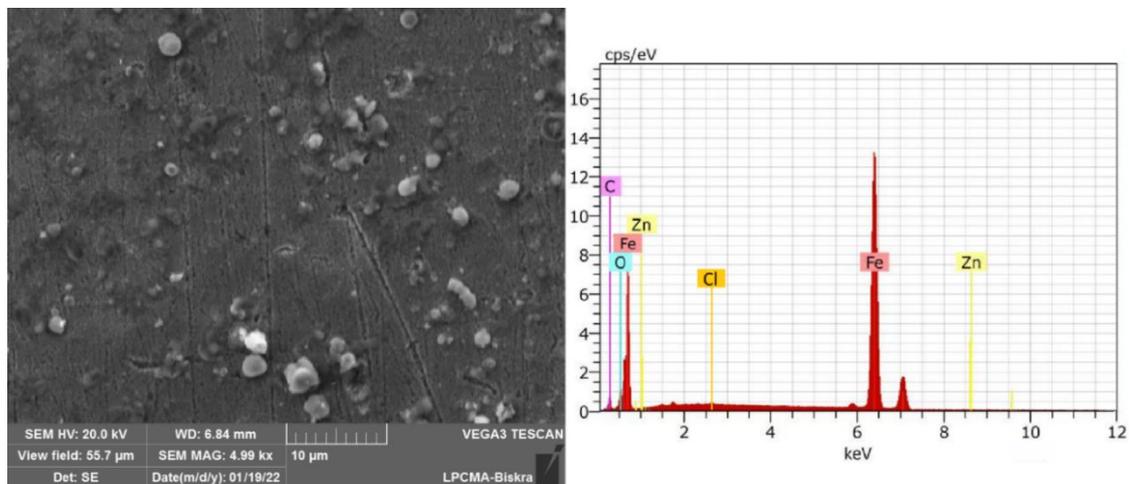




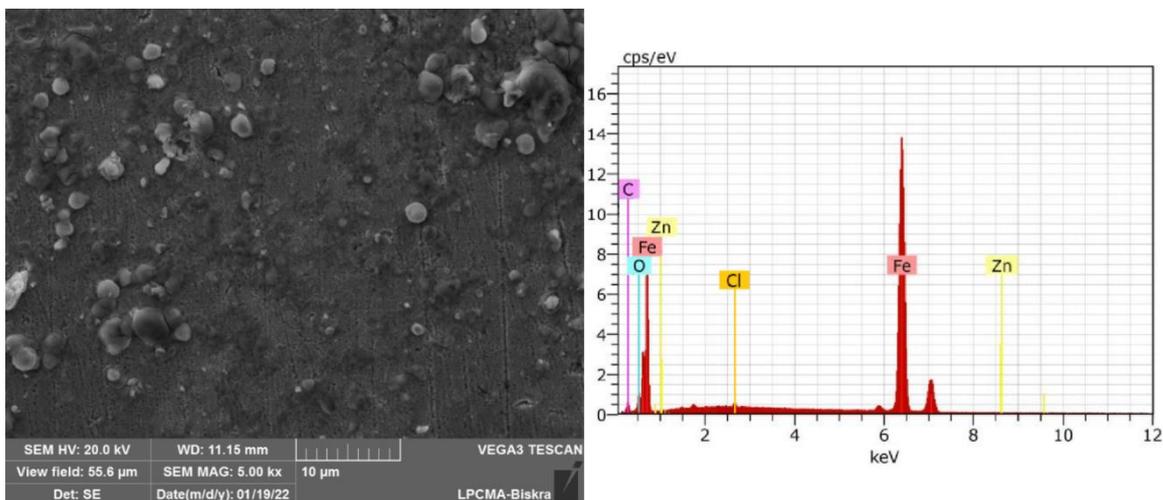
**Figure IV. 21 :** Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 600 ppm de EADC.



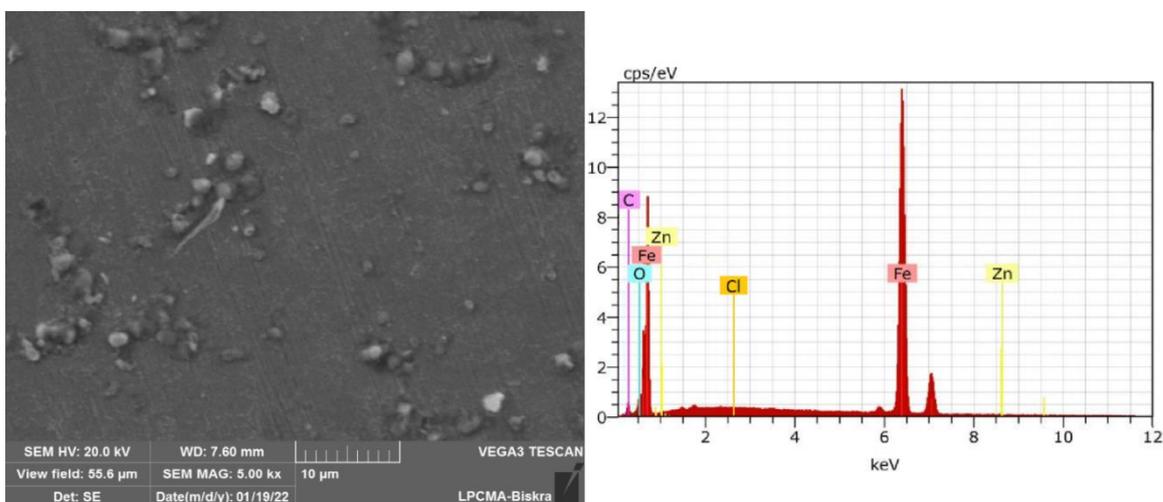
**Figure IV. 22 :** Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 800 ppm de EBDC.



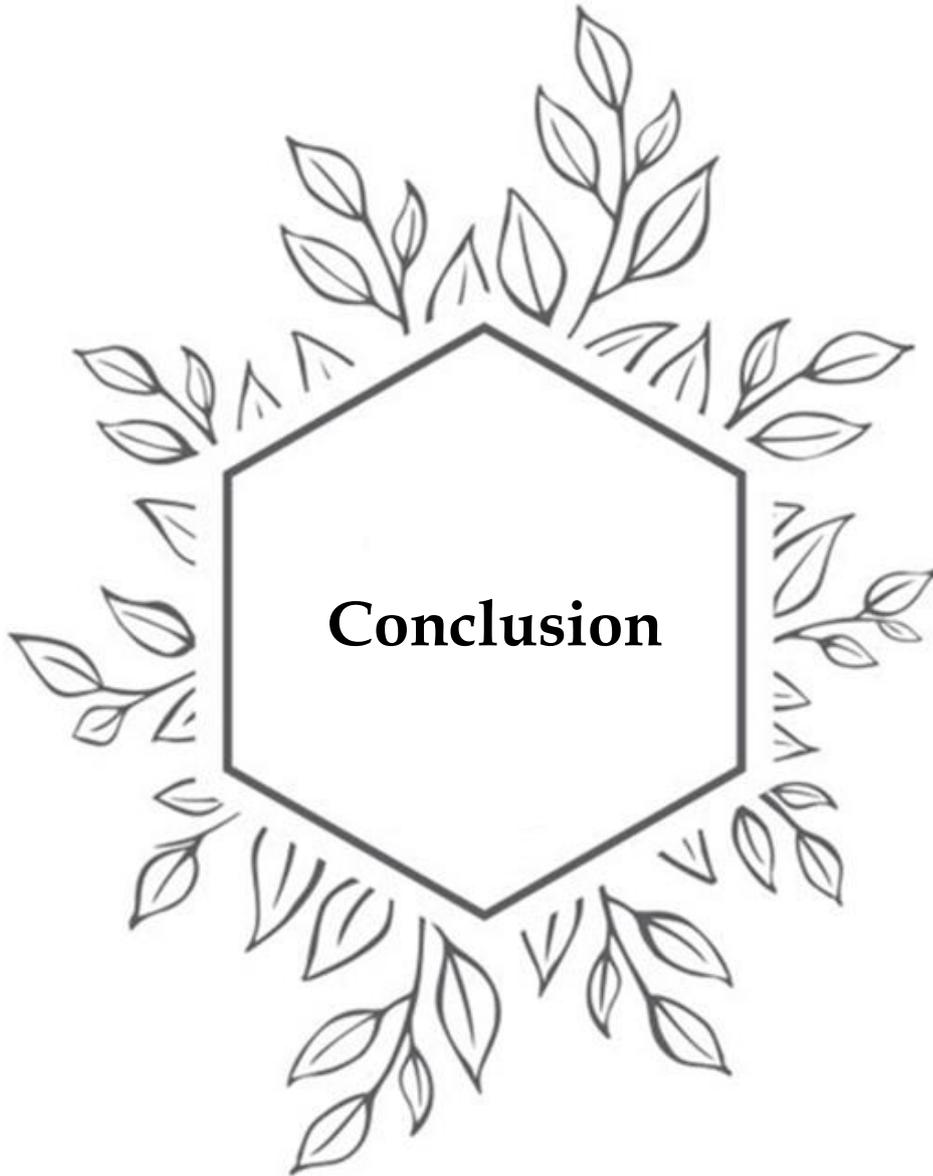
**Figure IV. 23 :** Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 900 ppm de EDDC-NPs.



**Figure IV. 24 :** Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 600 ppm de EADC-NPs.



**Figure IV. 25 :** Représentation MEB et analyse EDS de l'acier API 5L X60 après avoir été immergé dans l'acide chlorhydrique 1 M avec 800 ppm de EBDC-NPs.



Le présent travail est consacré à la valorisation d'extraits de deux espèces végétales, à savoir *Daucus crinitus* (*Apiaceae*) et *Clinopodium nepeta* (*Lamiaceae*). Après la détermination de leurs compositions chimiques par une analyse chromatographique HPLC-DAD, une première évaluation de leurs propriétés antioxydantes, anti-Alzheimer, antidiabétique, anti-tyrosinase, ainsi que celle de l'activité antimicrobienne incluant le blocage des signaux de quorum, la perturbation de la production de violacéine et de l'inhibition de la motilité bactérienne, a été élaborée.

La deuxième évaluation est consacrée à l'étude de l'effet des extraits ainsi que de leurs ZnO-NPs dans l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X60 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M, en utilisant les méthodes gravimétriques et électrochimique. Ces études sont appuyées par des caractérisations de la morphologie des surfaces de l'acier par MEB-EDS et par l'analyse spectroscopiques des produits de corrosion.

Les résultats obtenus à partir des analyses qualitatives et quantitatives des extraits étudiés ont révélé que l'EADC contenait la plus grande quantité de phénols (TPC), alors que l'EBCN exhibait la plus grande quantité en flavonoïdes (TFC) ( $179,69 \pm 1,7 \mu\text{g EAG/mg}$  et  $281,74 \pm 0,74 \mu\text{g/g EQ}$ , respectivement).

L'HPLC-DAD a révélé la présence de 17 composés sur 26 composés phénoliques standards utilisés dans l'analyse des extraits de *Clinopodium nepeta*. Les composés prédominants étaient l'apigénine dans l'EDCN, la myricétine dans l'EACN et l'acide rosmarinique dans l'EBCN. En ce qui concerne les extraits de *Daucus crinitus*, 12 composés ont été présents, l'EADC a révélé la prédominance de la quercétine et de l'acide caféique qui est également le plus abondant dans l'EDDC.

Concernant les activités antioxydantes, les différents extraits ont exhibé des efficacités remarquables avec différents degrés selon diverses méthodes. Dans les essais de piégeage des radicaux libres (DPPH<sup>•</sup>, ABTS<sup>•+</sup> et GOR), les extraits ont montré une activité appréciable. L'EBCN était le plus actif, sauf en ce qui concerne l'ABTS<sup>•+</sup> où l'EDCN était le plus actif, suivi par l'EADC, ce qui prouve la puissance de *Clinopodium nepeta* par rapport à *Daucus crinitus*. Pour l'essai CUPRAC et phénanthroline, l'EADC de la plante *Daucus crinitus* avait l'activité la plus élevée parmi tous les autres extraits, y compris ceux de la plante *Clinopodium nepeta*. Les mesures de FRAP ont indiqué que l'EBDC avait une valeur de  $A_{0.50}$  inférieures à celle des standards, ce qui signifie qu'il est particulièrement plus actif que ces standards. D'un autre côté, et de manière, remarquable, tous les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* sont plus actif que l' $\alpha$ -tocophérol.

Les résultats de l'activité d'inhibition enzymatique confirment que tous les extraits ont présenté de bons potentiels d'inhibition du cholinestérase, de la tyrosinase et de l' $\alpha$ -amylase.



---

L'EDCN a été le plus puissant avec les tests d'AcChE et BuChE, ce qui prouve que l'espèce *Clinopodium nepeta* est plus efficace contre la maladie d'Alzheimer. Pour l'inhibition de tyrosinase, tous les extraits ont montré des valeurs de  $CI_{50} > 200 \mu\text{g/mL}$ , les mêmes résultats ont été observés avec l' $\alpha$ -amylase sauf que pour l'EDDC qui a montré une  $CI_{50}$  remarquablement meilleur que le standard utilisé.

Selon l'étude bibliographique menée, il s'est avéré que cette investigation constitue les premières recherches sur les activités inhibitrices de quorum sensing QS, de la production de violacéine et de la motilité bactérienne de type swarming, pour les plantes sélectionnées. Les extraits étudiés ont montré des pouvoirs d'inhibition remarquables des activités de violacéine et du quorum sensing. Cependant, en plus de sa capacité d'inhibition, l'EBCN a pu réduire la sévérité bactérienne et éliminer leur résistance en perturbant les réseaux de communication entre elles, à des MIC et sous-MIC. En outre, ces extraits ont inhibé la motilité (swarming) sur *P. aeruginosa* à des concentrations de  $100 \mu\text{g/mL}$ ,  $75 \mu\text{g/mL}$  et de  $50 \mu\text{g/mL}$  et de ce fait, ils peuvent être utilisés pour réduire la résistance microbienne et la sévérité des infections.

Concernant l'inhibition de la corrosion, les taux d'inhibition ont augmenté avec la concentration des extraits testés et ont diminué lorsque la température a augmenté. Ces inhibiteurs agissent en tant qu'inhibiteurs de type mixte et adsorbés physiquement à la surface de l'acier au carbone en suivant l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour tous les extraits.

Un volet très important et d'actualité dans les travaux de cette thèse était la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc obtenues avec succès en utilisant les extraits de *Daucus crinitus*. Ces NPs ont été évaluées pour leur effet d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X60 dans un milieu d'acide chlorhydrique, et ont prouvées des progrès significatifs du taux d'inhibition de l'extrait EBDC, qui s'est élevé de 80,20 % à 91,20 % à 293 K et à 800 ppm.

Les analyses par MEB-EDS ont montré une amélioration de l'homogénéité de la surface lors de l'introduction des inhibiteurs testés, en particulier lors de l'ajout des NPs, ainsi qu'une diminution en pourcentage en poids des éléments de *Fe* et de *Cl*, parallèlement à une augmentation du pourcentage d'oxygène et de carbone, indiquant la formation d'une barrière protectrice par les molécules inhibitrices à la surface de l'acier au carbone.

Il est à souligner aussi que l'évaluation spectrophotométrique des produits de corrosion a montré que le processus d'inhibition réduit les quantités de polyphénols. Les intensités de  $\text{Fe}^{2+}$  ont diminué avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur, ce qui met en évidence l'action inhibitrice de la corrosion des extraits étudiés.

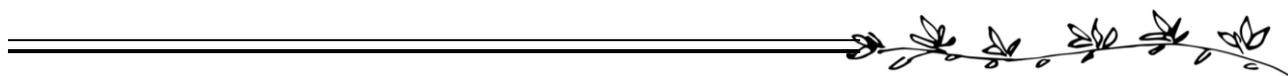
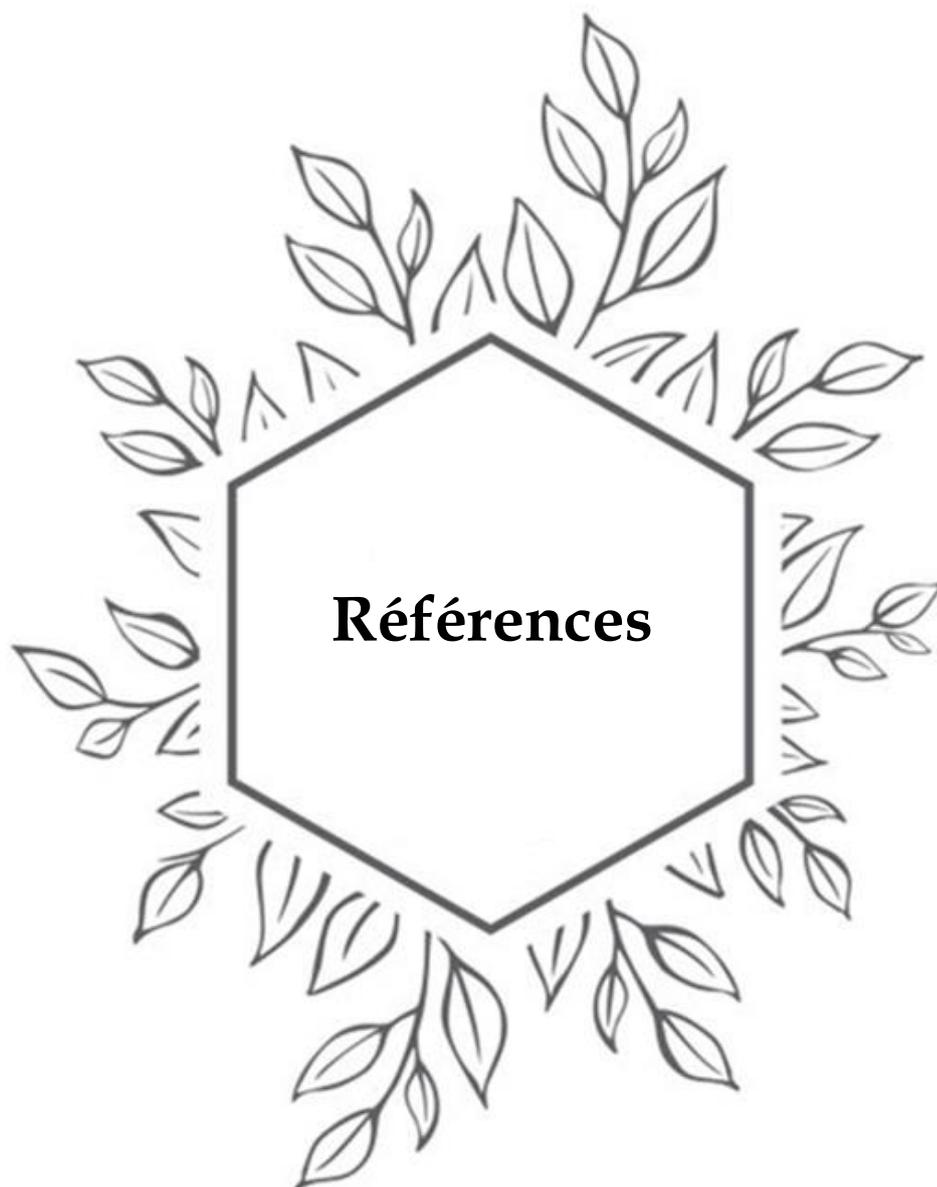




## Perspectives

Afin de mieux comprendre les mécanismes des phénomènes étudiés dans ces travaux, il serait intéressant d'identifier, d'isoler les molécules actives responsables des pouvoirs inhibiteurs remarquables. De plus, des études ultérieures portant sur d'autres tests biologiques sont envisagées.







## Références

1. Arab Y. Study of the biomolecules of plant species from the flora of Semi-Arid and Arid Areas [Thèse de doctorat]. Algerie: oum el bouaghi; 2023.
2. Iserin P. Larousse encyclopédie des plantes médicinales. Londres: Dorling Kindersley Limited; 2001. 241 p.
3. López V, Akerreta S, Casanova E, García-Mina JM, Cavero RY, Calvo MI. In vitro antioxidant and anti-rhizopus activities of Lamiaceae herbal extracts. *Plant foods for human nutrition*. 2007;62:151-5.
4. Attou A. Détermination de la composition chimique des huiles essentielles de quatre plantes aromatiques de l'Ouest algérien (région d'Ain Témouchent): étude de leurs activités antioxydante et antimicrobienne [Thèse de doctorat]. Algérie: Université de Tlemcen; 2017.
5. Hussin MH, Kassim MJ. The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry Physics*. 2011;125(3):461-8.
6. Verma C, Quraishi M, Ebenso E. Electrochemical studies of 2-amino-1, 9-dihydro-9-((2-hydroxyethoxy) methyl)-6H-purin-6-one as green corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M hydrochloric acid solution. *Int J Electrochem Sci*. 2013;8:7401-13.
7. Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion science*. 2008;50(11):2981-92.
8. Mu G, Li X, Qu Q, Zhou J. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. 2006;48(2):445-59.
9. Bastos A, Ferreira M, Simões A. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corrosion Science*. 2006;48(6):1500-12.
10. Broussard G, Bramanti O, Marchese F. Occupational risk and toxicology evaluations of industrial water conditioning. *Occupational medicine*. 1997;47(6):337-40.
11. Sousa CMDM, Silva HR, Ayres MCC, Costa CLSd, Araújo DS, Cavalcante LCD, et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Química nova*. 2007;30:351-5.
12. Wang X, Chen L, Yang F, Xiang Q, Liu J, Technology. Corrosion inhibition mechanism and extraction technology of plant corrosion inhibitors: a review. *Journal of Adhesion Science*. 2023:1-25.
13. Osawa K, Miyazaki K, Shimura S, Okuda J, Matsumoto M, Ooshima T. Identification of cariostatic substances in the cacao bean husk: their anti-glycosyltransferase and antibacterial activities. *Journal of dental research*. 2001;80(11):2000-4.
14. Ferrazzano GF, Amato I, Ingenito A, De Natale A, Pollio A. Anti-cariogenic effects of polyphenols from plant stimulant beverages (cocoa, coffee, tea). *Fitoterapia*. 2009;80(5):255-62.
15. Kale A, Gawande S, Kotwal S. Cancer phytotherapeutics: role for flavonoids at the cellular level. *Phytotherapy Research*. 2008;22(5):567-77.
16. Karlovsky P. Secondary metabolites in soil ecology: Springer; 2008.
17. Martinez KB, Mackert JD, McIntosh MK. Polyphenols and intestinal health. *Nutrition and functional foods for healthy aging*: Elsevier; 2017. p. 191-210.
18. Couplan F. Les plantes et leurs noms: Histoires insolites. Editions Quae; 2012. p. 1-224.
19. Davis P, Mill R, Tan K. Flora of Turkey and the East Aegean Islands: Edinburgh University Press; 1970. 645 p.
20. Naghibi F, Mosaddegh M, Motamed SM, Ghorbani A. Labiatae family in folk medicine in Iran: from ethnobotany to pharmacology. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2022;4(2):63-79.
21. Quezel P, Santa S. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Paris; 1963.
22. Bechkri S, Berrehal D, Alabdul Magid A. Etude phytochimique et évaluation des activités antibactérienne et cytotoxique des espèces *Silene gallica* L.(Caryophyllaceae) et *Salvia argentea* var. *aurasiaca* (Pomel) Batt. et Trab.(Lamiaceae). Constantine: Université Frères Mentouri-Constantine 1; 2020.
23. Meyer S, Reeb C, Bosdeveix R. Botanique. Biologie et physiologie végétales. 3 ed. Paris: Maloine; 2019.
24. Messaili B. Botanique, systématique des spermaphytes. Alger1995. p. 91.
25. Bougandoura N, Bendimerad N. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de *Satureja calamintha* ssp. *Nepeta* (L.) Briq. *Nature Technology*. 2013(9):14.
26. Čavar S, Šolić ME, Maksimović M. Chemical composition and antioxidant activity of two *Satureja* species from Mt. Biokovo. *Botanica serbica*. 2013;37(2):159-65.





27. IoanVÂRBAN D, Duda M, Varban R, Muntean S. Research concerning the organic technology for *Satureja hortensis* L. culture. *Bulletin UASVM Agriculture*. 2009;66:2.
28. Ech-Chahad A, Farah H, Bouyazza L. Composition chimique de l'huile essentielle de *Satureja calamintha* (L.) Scheele du Maroc. *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*. 2013;9(3):77-81.
29. Kerbouche L, Hazzit M, Baaliouamer A. Essential oil of *Satureja calamintha* subsp. *nepeta* (L.) Briq. from Algeria: Analysis, antimicrobial and antioxidant activities. *Journal of Biologically Active Products from Nature*. 2013;3(4):266-72.
30. Baldovini N, Ristorcelli D, Tomi F, Casanova J. Intraspecific variability of the essential oil of *Calamintha nepeta* from Corsica (France). *Flavour fragrance journal*. 2000;15(1):50-4.
31. Monforte MT, Tzakou O, Nostro A, Zimbalatti V, Galati EM. Chemical composition and biological activities of *Calamintha officinalis* Moench essential oil. *Journal of Medicinal Food*. 2011;14(3):297-303.
32. Araniti F, Lupini A, Sorgonà A, Statti GA, Abenavoli MR. Phytotoxic activity of foliar volatiles and essential oils of *Calamintha nepeta* (L.) Savi. *Natural product research*. 2013;27(18):1651-6.
33. Marongiu B, Piras A, Porcedda S, Falconieri D, Maxia A, Gonçalves M, et al. Chemical composition and biological assays of essential oils of *Calamintha nepeta* (L.) Savi subsp. *nepeta* (Lamiaceae). *Natural product research*. 2010;24(18):1734-42.
34. Lazare J-J, Michel B. Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs. In: Doc ÉTa, editor. 51. Paris: Lavoisier; 2010. p. 120.
35. Magee AR, Calviño CI, Liu M, Downie SR, Tilney PM, Wyk B-Ev. New tribal delimitations for the early diverging lineages of Apiaceae subfamily Apioideae. *Taxon*. 2010;59(2):567-80.
36. Rameau J-C, Mansion D, Dumé G. Flore forestière française tome 2, Montagnes: guide écologique illustré. Montagnes: Forêt privée française; 1994.
37. Boulacel ép Berrouhou I, Akkal S. Etude phytochimique et biologique de deux plantes médicinales de la famille des Apiacées. Constantine: Université Frères Mentouri-Constantine 1; 2017.
38. Lazare J-J. M. Botineau, 2010—Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs. Paris, Éditions Tec and Doc, Lavoisier. *Le Journal de Botanique*. 2010;51(1):120-.
39. Jean B. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e éd.): Lavoisier; 2009.
40. Evans FJ, Schmidt RJ. Plants and plant products that induce contact dermatitis. *Planta medica*. 1980;38(04):289-316.
41. Valente J, Zuzarte M, Resende R, Gonçalves M, Cavaleiro C, Pereira C, et al. *Daucus carota* subsp. *gummifer* essential oil as a natural source of antifungal and anti-inflammatory drugs. *Industrial crops products*. 2015;65:361-6.
42. Lamarck Jd, Poiret JLM. *Encyclopédie méthodique Botanique* 1783. 1-344 p.
43. Abdoune MA, Benbelaïd F, Khadir A, Bendahou M. Evaluation of antimicrobial activity of solvent extracts from different parts of *Daucus crinitus* Desf. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2013;3(11):117-21.
44. Bendiabdellah A, Dib MEA, Meliani N, Djabou N, Allali H, Tabti B. Preliminary phytochemical screening and antioxidant activities of solvent extracts from *Daucus crinitus* Desf., from Algeria. *J Appl Pharm Sci*. 2012;2(07):92-5.
45. Dib M, Bendahou M, Bendiabdellah A, Djabou N, Allali H, Tabti B, et al. Partial chemical composition and antimicrobial activity of *Daucus crinitus* Desf. extracts. *Grasas y Aceites*. 2010;61(3):271-8.
46. Graheke HJ. *Traité des Matériaux*. Vol 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993. Preis: SF 118,-. *Materials and Corrosion*. 1994;45(2):146-.
47. Bensabra H, editor. *Cours de corrosion et protection des métaux*. Jijel: Université de JIJEL; 2016.
48. Hbika A, Bouyanzer A, Jalal M, Setti N, Loukili E, Aouniti A, et al. The Inhibiting Effect of Aqueous Extracts of *Artemisia Absinthium* L.(Wormwood) on the Corrosion of Mild Steel in HCl 1 M. *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*. 2023;15(1):17-35.
49. Popov BN. *Corrosion engineering: principles and solved problems*: Elsevier; 2015.
50. Zaabar A. Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0. 5m et NaCl 3%. Béjaia: Université de Béjaia-Abderrahmane Mira; 2010.
51. Hughes AE, Mol JM, Zheludkevich ML, Buchheit RG. *Active protective coatings*. Dordrecht: Springer 2016. 428 p.





52. Fiaud C, Lemaitre C, Pébère NJ. Corrosion et anticorrosion. Paris: Lavoisier; 2002.
53. Aldykewicz A, Isaacs H, Davenport A. The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995;142(10):3342.
54. Afia L, Salghi R, Bammou L, Bazzi E, Hammouti B, Bazzi L, et al. Anti-corrosive properties of Argan oil on C38 steel in molar HCl solution. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(1):19-25.
55. Bouali I. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications. Marrakech: Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad; 2018.
56. Palou RM, Olivares-Xomelt O, Likhanova NV. Environmentally friendly corrosion inhibitors. *Developments in corrosion protection*. 2014;19(1):431-2.
57. Marmi H. Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Biskra: Université Mohamed Khider; 2017.
58. Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. France: PPUR presses polytechniques; 2003.
59. Sahraoui M, Boulkroune M. Etude de l'action des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu acide. *Constantine Université Frères Mentouri-Constantine 1*; 2022.
60. Lebrini M, Robert F, Lecante A, Roos C. Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant. *Corrosion science*. 2011;53(2):687-95.
61. Tebbji K, Faska N, Tounsi A, Oudda H, Benkaddour M, Hammouti B. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Materials Chemistry Physics*. 2007;106(2-3):260-7.
62. Maillet A. Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte in situ: résultats à 10 ans de contact. France: Poitiers; 2012.
63. Amel O. Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Annaba: Université Badji Mokhtar de Annaba; 2019.
64. Zhang X, Xiao K, Dong C, Wu J, Li X, Huang Y. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Engineering Failure Analysis*. 2011;18(8):1981-9.
65. Garverick L. Corrosion in the petrochemical industry. USA: ASM international; 1994.
66. Bentrah H, Chala A. Corrosion des ouvrages pétroliers: Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42. BISKRA: Université Mohamad Khider; 2015.
67. Lacombe P, Baroux B, Beranger G. les aciers inoxydables, les éditions de physiques, les Ulis cedex A. France; 1990.
68. Corrosion EFO, editor European Symposium on Corrosion Inhibitors. 82nd Manifestation of the European Federation of Corrosion; 1975 15th-19th September; Ferrara (Italy): Università degli studi di Ferrara.
69. Din-Stirbu EL. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage. Lyon: INSA Lyon; 2005.
70. Rengamani S, Muralidharan S, Anbu Kulandainathan M, Venkatakrishna Iyer S. Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions. *Journal of applied electrochemistry*. 1994;24:355-60.
71. Pérez Brokate CF. Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires. Paris: Paris 6; 2016.
72. Gonzalez YDA. Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique: exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface. Toulouse: INPT; 1995.
73. Naima A. Etude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale. Béjaia: Université Abderrahmane Mira. Faculté des Sciences et des Sciences ...; 2007.
74. Idrissi MS. Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux. Rabat, Maroc: Université de Mohammed V 2016.
75. Philibert J, Vignes A, Brechet Y, Combrade P. *Métallurgie*. 2 ed. Paris: Dunod; 1998. 398-437 p.
76. Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12. Lausanne; 1997.





77. Abdulwali N. Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles. Rabat: Université Mohammed V; 2016.
78. Talbot J. Métallurgie générale. Paris: Masson; 1969.
79. Landolt D. Traité de matériaux: Presses universitaires et polytechniques romaines; 1993.
80. Lila C. Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique. d'un milieu  $\text{Cl}_3^-$ . Béjaia: Université de Abderrahmane Mira; 2001.
81. Perez N. Electrochemistry and corrosion science: Springer; 2004.
82. Fiaud C. Inhibiteurs de corrosion. 1990(M160):M160. 1-M. 16.
83. Fiaud C. Inhibiteur de corrosion In: Techniques de l'ingénieur Tc-V, editor. 1005. Paris: Université Pierre & Marie curie, ENSC; 2006.
84. Xue G, Ding J, Lu P, Dong J. SERS, XPS, and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper. The Journal of Physical Chemistry. 1991;95(19):7380-4.
85. Abiola OK, Tobun Y. Cocos nucifera L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution. Chinese Chemical Letters. 2010;21(12):1449-52.
86. Uhlig H, Voeltzel J. Corrosion et protection. Paris: Dunod 1970.
87. Magufuli JP. The potential of anacardic acid self-assembled monolayers from cashew nut shell liquid as corrosion protection coatings. Tanzania: University of Dar es Salaam; 2009.
88. Mukherjee D, Berchman J, Rajsekhar A, Sundarsanan N, Mahalingam R, Maruthamuthu S, et al. Plant-based alkaloids inhibit corrosion of marine alloys. Anti-Corrosion Methods Materials and Corrosion. 1997;44(3):186-94.
89. Philip JY, Buchweishaija J, Mkyula LL. Cashew nut shell liquid as an alternative corrosion inhibitor for carbon steels. Tanzania Journal of Science. 2001;27(1):9-19.
90. Bouyanzer A, Hammouti B. A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. Pigment resin technology. 2004;33(5):287-92.
91. Nkonya M, editor. Natural chemicals for disease and insect management. Tanzania: University of Dar es Salaam; 2002.
92. Raja PB, Sethuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review. Materials letters. 2008;62(1):113-6.
93. Constantin F. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Lyon: INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România); 2011.
94. Saleh R, Ismail A, El Hosary A. Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. British Corrosion Journal. 1982;17(3):131-5.
95. Bouyanzer A, Hammouti B. Naturally occurring ginger as corrosion inhibitor for steel in molar hydrochloric acid at 353 K. Bulletin of electrochemistry. 2004;20(2):63-5.
96. Chetouani A, Hammouti B, Benkaddour M. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. Pigment resin technology. 2004;33(1):26-31.
97. Chaieb E, Bouyanzer A, Hammouti B, Benkaddour M. Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives. Applied Surface Science. 2005;246(1-3):199-206.
98. Benabdellah M, Benkaddour M, Hammouti B, Bendahhou M, Aouniti A. Inhibition of steel corrosion in 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  by artemisia oil. Applied surface science. 2006;252(18):6212-7.
99. Bouyanzer A, Hammouti B, Majidi L. Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. Materials Letters. 2006;60(23):2840-3.
100. Martinez S, Štern I. Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. Journal of Applied Electrochemistry. 2001;31:973-8.
101. Anthony N, Malarvizhi E, Maheshwari P, Rajendran S, Palaniswamy N. Corrosion inhibition by caffeine- $\text{Mn}^{2+}$  system. Indian journal of chemical technology. 2004;11(03):346-50.
102. Yee Y. Green inhibitors for corrosion control: a Study on the inhibitive effects of extracts of honey and rosmarinus officinalis L.(Rosemary). Manchester: University of Manchester, Institute of Science and Technology; 2004.
103. James A, Akaranta O. Corrosion inhibition of aluminum in 2.0 M hydrochloric acid solution by the acetone extract of red onion skin. African Journal of Pure Applied Chemistry. 2009;3(12):262-8.





104. Karima H. Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les plantes *taxus baccata* et *cedrus atlantica* et leurs utilisations comme additives dans les bains d'électrodéposition [these de doctorat]. Tébéssa: université Larbi tbeSSI 2020.
105. Hanini K, Benahmed M, Boudiba S, Selatnia I, Laouer H, Akkal S. Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. *J Sustainable Chemistry Pharmacy*. 2019;14:100189.
106. Sameh B, Karima H, Louiza B, Izzeddine S, Merzoug B. Mathematical Relationship Based on Experimental Data, for Corrosion Inhibition Mechanism of Phenolic Compounds Obtained from *Echium italicum* L. *Phenolic Compounds-Chemistry, Synthesis, Diversity, Non-Conventional Industrial, Pharmaceutical and Therapeutic Applications*: IntechOpen; 2021.
107. Boudiba S, Hanini K, Selatnia I, Saouane A, Hioun S, Benahmed M. Experimental, theoretical and mathematical studies of *Echium italicum* L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Materials Research Express*. 2019;6(8):086546.
108. Sameh B, Baya B, Louiza B, Soraya H, Hatem B, Merzoug B. Corrosion inhibition impact of *Pyraecanthia coccinea* M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2021;121:337-48.
109. Pendyala G, Thomas B, Kumari SJJolSoP. The challenge of antioxidants to free radicals in periodontitis. 2008;12(3):79.
110. Trivedi S, Lal N. Antioxidant enzymes in periodontitis. *Journal of oral biology craniofacial research*. 2017;7(1):54-7.
111. Meñaca-Guerrero L, Suarez-Causado A, José Díaz-Caballero A. Reactive species of oxygen, oxidative stress and its relationship with tissular destruction in periodontitis. *CES Odontología*. 2020;33(2).
112. Kasote DM, Katyare SS, Hegde MV, Bae H. Significance of antioxidant potential of plants and its relevance to therapeutic applications. *International journal of biological sciences*. 2015;11(8):982.
113. Williams RJ, Spencer JP, Rice-Evans C. Flavonoids: antioxidants or signalling molecules? *Free radical biology medicine*. 2004;36(7):838-49.
114. Blokhina O, Virolainen E, Fagerstedt KV. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review. *Annals of botany*. 2003;91(2):179-94.
115. Halliwell B, editor *Flavonoids: a Re-Run of the Carotenoids Story? Dietary Supplements and Health: Novartis Foundation Symposium 282*; 2007: Wiley Online Library.
116. SAĞDIÇOĞLU CELEP A, Reza R. Polyphenol consumption and metabolic diseases. *Journal of Nutritional Disorders Therapy*. 2012;3(1).
117. Tsao R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients*. 2010;2(12):1231-46.
118. Trouillas P, Marsal P, Siri D, Lazzaroni R, Duroux J-L. A DFT study of the reactivity of OH groups in quercetin and taxifolin antioxidants: The specificity of the 3-OH site. *Food Chemistry*. 2006;97(4):679-88.
119. Bartus RT, Dean III RL, Beer B, Lippa AS. The cholinergic hypothesis of geriatric memory dysfunction. *Science*. 1982;217(4558):408-14.
120. Wilkinson D. Drugs for treatment of Alzheimer's disease. *International journal of clinical practice*. 2001;55(2):129-34.
121. Holmes C, Wilkinson D. Molecular biology of Alzheimer's disease. *Advances in Psychiatric Treatment*. 2000;6(3):193-200.
122. Kabir MT, Uddin MS, Begum M, Thangapandiyan S, Rahman MS, Aleya L, et al. Cholinesterase inhibitors for Alzheimer's disease: multitargeting strategy based on anti-Alzheimer's drugs repositioning. *Current Pharmaceutical Design*. 2019;25(33):3519-35.
123. Szwajgier D, Baranowska-Wojcik E, Borowiec K. Phenolic acids exert anticholinesterase and cognition-improving effects. *Current Alzheimer Research*. 2018;15(6):531-43.
124. Szwajgier D, Borowiec K, Pustelniak K. The neuroprotective effects of phenolic acids: Molecular mechanism of action. *Nutrients*. 2017;9(5):477.
125. Jabir NR, Khan FR, Tabrez S. Cholinesterase targeting by polyphenols: A therapeutic approach for the treatment of Alzheimer's disease. *CNS neuroscience therapeutics*. 2018;24(9):753-62.
126. Roseiro LB, Rauter AP, Serralheiro MLM. Polyphenols as acetylcholinesterase inhibitors: structural specificity and impact on human disease. *Nutrition Aging*. 2012;1(2):99-111.
127. Khan H, Amin S, Kamal MA, Patel S. Flavonoids as acetylcholinesterase inhibitors: Current therapeutic standing and future prospects. *Biomedicine Pharmacotherapy*. 2018;101:860-70.





128. Briganti S, Camera E, Picardo M. Chemical and instrumental approaches to treat hyperpigmentation. *Pigment cell research*. 2003;16(2):101-10.
129. Kilimnik A, Dembitsky VM. Anti-melanoma agents derived from fungal species. *Mathews Journal of Pharmaceutical Science*. 2016;1(1):1-16.
130. Wang G-H, Chen C-Y, Tsai T-H, Chen C-K, Cheng C-Y, Huang Y-H, et al. Evaluation of tyrosinase inhibitory and antioxidant activities of *Angelica dahurica* root extracts for four different probiotic bacteria fermentations. *Journal of bioscience bioengineering*. 2017;123(6):679-84.
131. Jacob V, Hagai T, Soliman K. Structure-activity relationships of flavonoids. *Current Organic Chemistry*. 2011;15(15):2641-57.
132. Gómez-Cordovés C, Bartolomé B, Vieira W, Virador V. Effects of wine phenolics and sorghum tannins on tyrosinase activity and growth of melanoma cells. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 2001;49(3):1620-4.
133. Kubo I, Yokokawa Y, Kinst-Hori I. Tyrosinase inhibitors from Bolivian medicinal plants. *Journal of natural products*. 1995;58(5):739-43.
134. Prashar A, Locke IC, Evans CS. Cytotoxicity of clove (*Syzygium aromaticum*) oil and its major components to human skin cells. *Cell Proliferation*. 2006;39(4):241-8.
135. Badria F. A new type of tyrosinase inhibitors from natural products as potential treatments for hyperpigmentation. *Bollettino chimico farmaceutico*. 2001;140(4):267-71.
136. Kim Y-J, Uyama H. Tyrosinase inhibitors from natural and synthetic sources: structure, inhibition mechanism and perspective for the future. *Cellular molecular life sciences CMLS*. 2005;62:1707-23.
137. Prabhakar P, Mukesh D. Mechanism of action of medicinal plants towards diabetes mellitus-a review. *Phytopharmacology therapeutic values IV*. 2008:181-204.
138. Prabhakar PK, Doble M. Mechanism of action of natural products used in the treatment of diabetes mellitus. *Chinese journal of integrative medicine*. 2011;17:563-74.
139. Ríos JL, Francini F, Schinella GR. Natural products for the treatment of type 2 diabetes mellitus. *Planta medica*. 2015;81(12/13):975-94.
140. Bahadoran Z, Mirmiran P, Azizi F. Dietary polyphenols as potential nutraceuticals in management of diabetes: a review. *Journal of diabetes metabolic disorders*. 2013;12:1-9.
141. Pandey KB, Rizvi SI. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative medicine cellular longevity*. 2009;2:270-8.
142. Hussain AI, Rathore HA, Sattar MZ, Chatha SA, ud din Ahmad F, Ahmad A, et al. Phenolic profile and antioxidant activity of various extracts from *Citrullus colocynthis* (L.) from the Pakistani flora. *Industrial crops products*. 2013;45:416-22.
143. Wenzel U. Flavonoids as drugs at the small intestinal level. *Current opinion in pharmacology*. 2013;13(6):864-8.
144. Marinelli L, Di Stefano A, Cacciatore I. Carvacrol and its derivatives as antibacterial agents. *Phytochemistry reviews*. 2018;17:903-21.
145. Williams P, Cámara M. Quorum sensing and environmental adaptation in *Pseudomonas aeruginosa*: a tale of regulatory networks and multifunctional signal molecules. *Current opinion in microbiology*. 2009;12(2):182-91.
146. Husain FM, Ahmad I. Doxycycline interferes with quorum sensing-mediated virulence factors and biofilm formation in Gram-negative bacteria. *World Journal of Microbiology Biotechnology*. 2013;29:949-57.
147. Branda SS, Vik Å, Friedman L, Kolter R. Biofilms: the matrix revisited. *Trends in microbiology*. 2005;13(1):20-6.
148. Donlan RM. Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging infectious diseases*. 2002;8(9):881.
149. Davey ME, O'toole GA. Microbial biofilms: from ecology to molecular genetics. *Microbiology molecular biology reviews*. 2000;64(4):847-67.
150. Asfahl KL, Schuster M. Social interactions in bacterial cell-cell signaling. *FEMS Microbiology Reviews*. 2017;41(1):92-107.
151. Kim J, Kang Y, Choi O, Jeong Y, Jeong JE, Lim JY, et al. Regulation of polar flagellum genes is mediated by quorum sensing and FlhDC in *Burkholderia glumae*. *Molecular microbiology*. 2007;64(1):165-79.





152. Waters CM, Bassler BL. Quorum sensing: cell-to-cell communication in bacteria. *Annu Rev Cell Dev Biol.* 2005;21:319-46.
153. Williams P. Quorum sensing, communication and cross-kingdom signalling in the bacterial world. *Microbiology.* 2007;153(12):3923-38.
154. Wu Y, Guo L, She Y. Insight on the corrosion inhibition performance of psidium guajava linn leaves extract. *J Mol Liq.* 2022;346:117858.
155. Packiavathy IASV, Priya S, Pandian SK, Ravi AV. Inhibition of biofilm development of uropathogens by curcumin—an anti-quorum sensing agent from *Curcuma longa*. *Food chemistry.* 2014;148:453-60.
156. Bouhdid S, Abrini J, Amensour M, Zhiri A, Espuny M, Manresa A. Functional and ultrastructural changes in *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* cells induced by *Cinnamomum verum* essential oil. *Journal of applied microbiology.* 2010;109(4):1139-49.
157. Ganin H, Rayo J, Amara N, Levy N, Krief P, Meijler MM. Sulforaphane and erucin, natural isothiocyanates from broccoli, inhibit bacterial quorum sensing. *Med Chem Comm.* 2013;4(1):175-9.
158. Jakobsen TH, Bragason SK, Phipps RK, Christensen LD, van Gennip M, Alhede M, et al. Food as a source for quorum sensing inhibitors: iberin from horseradish revealed as a quorum sensing inhibitor of *Pseudomonas aeruginosa*. *Applied environmental microbiology.* 2012;78(7):2410-21.
159. Kalia VC. Quorum sensing inhibitors: an overview. *Biotechnology advances.* 2013;31(2):224-45.
160. Giménez-Bastida J, Truchado P, Larrosa M, Espín J, Tomás-Barberán F, Allende A, et al. Urolithins, ellagitannin metabolites produced by colon microbiota, inhibit quorum sensing in *Yersinia enterocolitica*: phenotypic response and associated molecular changes. *Food chemistry.* 2012;132(3):1465-74.
161. Al-Shabib NA, Husain FM, Ahmad I, Khan MS, Khan RA, Khan JM. Rutin inhibits mono and multi-species biofilm formation by foodborne drug resistant *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Food control.* 2017;79:325-32.
162. Xu X, Zhou XD, Wu CD. Tea catechin epigallocatechin gallate inhibits *Streptococcus mutans* biofilm formation by suppressing gtf genes. *Archives of oral biology.* 2012;57(6):678-83.
163. Henrichsen J. Bacterial surface translocation: a survey and a classification. *Bacteriological reviews.* 1972;36(4):478-503.
164. Kearns DB. A field guide to bacterial swarming motility. *Nature Reviews Microbiology.* 2010;8(9):634-44.
165. Atkinson S, Williams P. Quorum sensing and social networking in the microbial world. *Journal of the Royal Society Interface.* 2009;6(40):959-78.
166. Ng W-L, Bassler BL. Bacterial quorum-sensing network architectures. *Annual review of genetics.* 2009;43:197-222.
167. Sturgill G, Rather PN. Evidence that putrescine acts as an extracellular signal required for swarming in *Proteus mirabilis*. *Molecular microbiology.* 2004;51(2):437-46.
168. Jean-Pierre F. Caractérisation de la régulation de la motilité bactérienne de type swarming et des différences génétiques associées aux modes de croissance en surface ou en bouillon chez *Pseudomonas aeruginosa*. Canada: Institut National de la Recherche Scientifique 2017.
169. Hamze K, Autret S, Hinc K, Laalami S, Julkowska D, Briandet R, et al. Single-cell analysis in situ in a *Bacillus subtilis* swarming community identifies distinct spatially separated subpopulations differentially expressing hag (flagellin), including specialized swimmers. *Microbiology.* 2011;157(9):2456-69.
170. Lee Y-Y, Belas R. Loss of FlhL alters *Proteus mirabilis* surface sensing and temperature-dependent swarming. *Journal of bacteriology.* 2015;197(1):159-73.
171. Ayachi AA, Boudjadar S. Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires. 2015.
172. Feynman R. There's Plenty of Room at the Bottom. An Invitation to Enter a New Field of Science. California California Institute of Technology; 1959.
173. Rai M, Yadav A, Gade A. CRC 675—current trends in phytosynthesis of metal nanoparticles. *Critical reviews in biotechnology.* 2008;28(4):277-84.
174. Huang J, Li Q, Sun D, Lu Y, Su Y, Yang X, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. *Nanotechnology.* 2007;18(10):105104.
175. Sau TK, Rogach AL. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials.* 2010;22(16):1781-804.





176. Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in colloid interface science*. 2009;145(1-2):83-96.
177. Gunalan S, Sivaraj R, Rajendran V. Green synthesized ZnO nanoparticles against bacterial and fungal pathogens. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012;22(6):693-700.
178. Thakkar KN, Mhatre SS, Parikh RY, medicine. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology*. 2010;6(2):257-62.
179. Sangeetha G, Rajeshwari S, Venckatesh R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(12):2560-6.
180. Sasidharan NP, Chandran P, Khan SS. Interaction of colloidal zinc oxide nanoparticles with bovine serum albumin and its adsorption isotherms and kinetics. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2013;102:195-201.
181. Sosa IO, Noguez C, Barrera RG. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(26):6269-75.
182. Sun Y, Mayers B, Herricks T, Xia Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano letters*. 2003;3(7):955-60.
183. Durán N, Marcato PD, Alves OL, De Souza GI, Esposito E. Mechanistic aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *Fusarium oxysporum* strains. *Journal of nanobiotechnology*. 2005;3:1-7.
184. Ingle A, Gade A, Pierrat S, Sonnichsen C, Rai M. Mycosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium acuminatum* and its activity against some human pathogenic bacteria. *Current nanoscience*. 2008;4(2):141-4.
185. Taylor P, Ussher A, Burrell R. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings: Part I: Chemical and biological properties. *Biomaterials*. 2005;26(35):7221-9.
186. Gordon T, Perlstein B, Houbara O, Felner I, Banin E, Margel S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2011;374(1-3):1-8.
187. Reddy VR. Gold nanoparticles: synthesis and applications. *Synlett*. 2006;2006(11):1791-2.
188. Willner I, Basnar B, Willner B. Nanoparticle–enzyme hybrid systems for nanobiotechnology. *The FEBS journal*. 2007;274(2):302-9.
189. Willard M, Kurihara L, Carpenter E, Calvin S, Harris V. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International materials reviews*. 2004;49(3-4):125-70.
190. Karnan T, Selvakumar SAS. Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye. *Journal of molecular Structure*. 2016;1125:358-65.
191. Huang MH, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *science*. 2001;292(5523):1897-9.
192. Vayssieres L, Keis K, Hagfeldt A, Lindquist S-E. Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes. *Chemistry of Materials*. 2001;13(12):4395-8.
193. Nohavica D, Gladkov P. ZnO nanoparticles and their applications-new achievements. Olomouc, Czech Republic, EU. 2010;10:12-4.
194. Amekura H, Umeda N, Sakuma Y, Plaksin O, Takeda Y, Kishimoto N, et al. Zn and ZnO nanoparticles fabricated by ion implantation combined with thermal oxidation, and the defect-free luminescence. *Applied physics letters*. 2006;88(15).
195. Yu J, Baek M, Chung H, Choi S, editors. Effects of physicochemical properties of zinc oxide nanoparticles on cellular uptake. *Journal of Physics: Conference Series*; 2011: IOP Publishing.
196. Xu M, Fujita D, Kajiwarra S, Minowa T, Li X, Takemura T, et al. Contribution of physicochemical characteristics of nano-oxides to cytotoxicity. *J Biomaterials*. 2010;31(31):8022-31.
197. Krishnan D, Pradeep T. Precursor-controlled synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, using oligoaniline-coated Au nanoparticle seeds. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311(15):3889-97.
198. Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*. 2001;3(7):643-6.
199. Battez AH, González R, Viesca J, Fernández J, Fernández JD, Machado A, et al. CuO, ZrO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear*. 2008;265(3-4):422-8.





200. Salem SS, Fouda A. Green synthesis of metallic nanoparticles and their prospective biotechnological applications: an overview. *Biological trace element research*. 2021;199:344-70.
201. Ramamoorthy S, Surendhiran S, Senthil Kumar D, Murugesan G, Kalaiselvi M, Kavisree S, et al. Evaluation of photocatalytic and corrosion properties of green synthesized zinc oxide nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2022;1-10.
202. Benahmed M, Akkal S, Louaar S, Laouer H, Duddeck H. A new furanocoumarin glycoside from *Carum montanum* (Apiaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*. 2006;34:645-7.
203. Elumalai K, Velmurugan S. Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). *Applied Surface Science*. 2015;345:329-36.
204. Berek S, Rahmoun NM, Aissaoui M, El Hacı IA, Bensouici C, Choukchou-Braham EN. Phenolic contents, antioxidant, and antibacterial activities of the Algerian *Genista saharae* solvent extracts. *Journal of Herbs, Spices Medicinal Plants*. 2020;26(1):1-13.
205. Topçu G, Ay M, Bilici A, Sarıkürkcü C, Öztürk M, Ulubelen A. A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus*. *Food Chemistry*. 2007;103(3):816-22.
206. Çayan F, Deveci E, Tel-Çayan G, Duru ME, Characterization. Identification and quantification of phenolic acid compounds of twenty-six mushrooms by HPLC–DAD. *Journal of Food Measurement*. 2020;14:1690-8.
207. Tamfu AN, Kucukaydin S, Ceylan O, Saraç N, Duru ME. Phenolic composition, enzyme inhibitory and anti-quorum sensing activities of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* Blume) and basil (*Ocimum basilicum* Linn). *Chemistry Africa*. 2021;4(4):759-67.
208. Wahdan M, Hermas A, Morad M, Physics. Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Materials Chemistry*. 2002;76(2):111-8.
209. Arab ST, Noor EA-a. Inhibition of acid corrosion of steel by some S-alkylisothiuronium iodides. *Corrosion Science*. 1993;49(2):122-9.
210. Jiang Z, Wang J, Hu Q, Huang S. The influence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) on the corrosion of titanium in 10 N sulfuric acid solution. *Corrosion science*. 1995;37(8):1245-52.
211. Gabrielli C. *Traité analyse et caractérisation*. Paris: CNRS-Université pierre Marie Curie; 2002. 1-21 p.
212. Fiala A. *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacetal de cetene*. Constantine Université Frères Mentouri-Constantine 1; 2018.
213. Sürme Y, Gürten AA, Bayol E, Ersoy E. Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: dependence of alloy composition. *Journal of alloys compounds*. 2009;485(1-2):98-103.
214. Aghzzaf AA. *Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux*. Nancy: Université de Lorraine; 2014.
215. Normand B. *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique: PPUR presses polytechniques*; 2004.
216. Derfouf-Talbi H. *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M*. Tlemcen: Université Abou-Beker Belkaid; 2019.
217. Audisio S, Béranger G. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels: PPUR Presses polytechniques*; 2010.
218. Hollner S. *Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel: Université Henri Poincaré-Nancy 1*; 2009.
219. Trémillon B. *Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs: Masson*; 1993.
220. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. *Electrochimica acta*. 1964;9(9):1231-45.
221. Scholz F. *Electroanalytical methods: Springer*; 2010.
222. Djermane N, Gali L, Arhab R, Gherraf N, Bensouici C, Erenler R, et al. Chemical composition and in vitro evaluation of antioxidant, antimicrobial, and enzyme inhibitory activities of *Erucaria uncatata* and *Thymeleae hirsuta*. *Biocatalysis Agricultural Biotechnology*. 2020;29:101834.





223. Zaout S, Chafaa S, Hellal A, Boukhemis O, Khattabi L, Merazig H, et al. Hydroxyphenylamine phosphonate derivatives: Synthesis, X-ray crystallographic analysis, and evaluation of their anti-Alzheimer effects and antioxidant activities. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1225:129121.
224. Lekmine S, Boussekine S, Kadi K, Martín-García AI, Kheddouma A, Nagaz K, et al. A comparative study on chemical profile and biological activities of aerial parts (stems, flowers, leaves, pods and seeds) of *Astragalus gombiformis*. *Biocatalysis Agricultural Biotechnology*. 2020;27:101668.
225. Mazouz W, Haouli NEH, Gali L, Vezza T, Bensouici C, Mebrek S, et al. Antioxidant, anti-alzheimer, anti-diabetic, and anti-inflammatory activities of the endemic halophyte *Limonium spathulatum* (Desf.) Kuntze on LPS-stimulated RAW264 macrophages. *South African Journal of Botany*. 2020;135:101-8.
226. Aissaoui M, Rahmoun NM, Barek S, Bensouici C, El Hacı IA. Structural characterization of phenolic content, antioxidant and antibacterial activities of *Coffea arabica* green seeds. *Vegetos*. 2020;33(3):466-74.
227. El Aanachi S, Gali L, Nacer SN, Bensouici C, Dari K, Aassila H. Phenolic contents and in vitro investigation of the antioxidant, enzyme inhibitory, photoprotective, and antimicrobial effects of the organic extracts of *Pelargonium graveolens* growing in Morocco. *Biocatalysis Agricultural Biotechnology*. 2020;29:101819.
228. Tamfu AN, Ceylan O, Kucukaydin S, Duru ME. HPLC-DAD phenolic profiles, antibiofilm, anti-quorum sensing and enzyme inhibitory potentials of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze and *Curcuma longa* L. *LWT*. 2020;133:110150.
229. Tamfu AN, Ceylan O, Kucukaydin S, Ozturk M, Duru ME, Dinica RM. Antibiofilm and enzyme inhibitory potentials of two annonaceous food spices, African pepper (*Xylopiya aethiopica*) and African nutmeg (*Monodora myristica*). *Foods*. 2020;9(12):1768.
230. Asghari B, Zengin G, Bahadori MB, Abbas-Mohammadi M, Dinparast L. Amylase, glucosidase, tyrosinase, and cholinesterases inhibitory, antioxidant effects, and GC-MS analysis of wild mint (*Mentha longifolia* var. *calliantha*) essential oil: a natural remedy. *European Journal of Integrative Medicine*. 2018;22:44-9.
231. Institute CLS. Quality Control Minimal Inhibitory Concentration (MIC) Limits for Broth Microdilution and MIC Interpretive Breakpoints. Supplement M27-S2: CLSI Wayne, PA; 2006.
232. Tamfu AN, Ceylan O, Fru GC, Ozturk M, Duru ME, Shaheen F. Antibiofilm, antiquorum sensing and antioxidant activity of secondary metabolites from seeds of *Annona senegalensis*, Persoon. *Microbial pathogenesis*. 2020;144:104191.
233. Ceylan O, Tamfu AN, Doğaç Yİ, Teke MJB. Antibiofilm and anti-quorum sensing activities of polyethylene imine coated magnetite and nickel ferrite nanoparticles. 2020;10:1-12.
234. Kocak G, Tamfu AN, Bütün V, Ceylan O. Synthesis of quaternary piperazine methacrylate homopolymers and their antibiofilm and anti-quorum sensing effects on pathogenic bacteria. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021;138(21):50466.
235. Çelik G, Kılıç G, Kanbolat Ş, Özlem Şener S, Karaköse M, Yaylı N, et al. Biological activity, and volatile and phenolic compounds from five Lamiaceae species. *Flavour Fragrance Journal*. 2021;36(2):223-32.
236. Ayad R, Akkal S. Phytochemistry and biological activities of algerian *Centaurea* and related genera. *Studies in Natural Products Chemistry*. 63: Elsevier; 2019. p. 357-414.
237. Lanfranchi D-A, Laouer H, El Kollı M, Prado S, Maulay-Bailly C, Baldovini N. Bioactive phenylpropanoids from *Daucus crinitus* Desf. from Algeria. *Journal of agricultural food chemistry*. 2010;58(4):2174-9.
238. Debbabi H, El Mokni R, Chaieb I, Nardoni S, Maggi F, Caprioli G, et al. Chemical Composition, Antifungal and Insecticidal Activities of the Essential Oils from Tunisian *Clinopodium nepeta* subsp. *nepeta* and *Clinopodium nepeta* subsp. *glandulosum*. *Molecules*. 2020;25(9):2137.
239. Cong-Cong X, Bing W, Yi-Qiong P, Jian-Sheng T, Zhang T. Advances in extraction and analysis of phenolic compounds from plant materials. *Chinese journal of natural medicines*. 2017;15(10):721-31.
240. Alu'datt MH, Rababah T, Alhamad MN, Al-Mahasneh MA, Almajwal A, Gammoh S, et al. A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. *Food chemistry*. 2017;218:99-106.
241. Ahmed FA, Baraka D, Abdel-Mawgoud M, Essawy H, Elbadawy H. Phenolic Compounds, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Some Plants Belonging to Family Apiaceae. *Benha Journal of Applied Sciences*. 2021;6(6):299-308.





242. Li A-N, Li S, Zhang Y-J, Xu X-R, Chen Y-M, Li H-B. Resources and biological activities of natural polyphenols. *Nutrients*. 2014;6(12):6020-47.
243. Zengin G, Guler GO, Aktumsek A, Ceylan R, Picot CMN, Mahomoodally MF. Enzyme inhibitory properties, antioxidant activities, and phytochemical profile of three medicinal plants from Turkey. *Advances in pharmacological sciences*. 2015;2015.
244. Tamfu AN, Kucukaydin S, Yeskaliyeva B, Ozturk M, Dinica RM. Non-alkaloid cholinesterase inhibitory compounds from natural sources. *Molecules*. 2021;26(18):5582.
245. Orhan N, Gökbulut A, Orhan DD. In Vitro Enzyme Inhibitory Properties, Antioxidant Activities, and Phytochemical Profiles of *Moltkia aurea* and *Moltkia coerulea*. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021;18(2):204.
246. Tamfu AN, Tagatsing F, Talla E, Ozturk M, Mbafor JT, Duru ME, et al. Chemical composition and evaluation of anticholinesterase activity of essential oil from Cameroonian propolis. *J Issues Biol Sci*. 2019;7(3):58-63.
247. Beddiar H, Boudiba S, Benahmed M, Tamfu AN, Ceylan Ö, Hanini K, et al. Chemical composition, anti-quorum sensing, enzyme inhibitory, and antioxidant properties of phenolic extracts of *clinopodium nepeta* L. Kuntze. *Plants*. 2021;10(9):1955.
248. Tamfu AN, Sawalda M, Fotsing MT, Kouipou RMT, Talla E, Chi GF, et al. A new isoflavonol and other constituents from Cameroonian propolis and evaluation of their anti-inflammatory, antifungal and antioxidant potential. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2020;27(6):1659-66.
249. Talla E, Tamfu AN, Gade IS, Yanda L, Mbafor JT, Laurent S, et al. New mono-ether of glycerol and triterpenes with DPPH radical scavenging activity from Cameroonian propolis. *Natural product research*. 2017;31(12):1379-89.
250. Ceylan O, Tamfu AN, Doğaç Yİ, Teke M. Antibiofilm and anti-quorum sensing activities of polyethylene imine coated magnetite and nickel ferrite nanoparticles. *3 Biotech*. 2020;10(12):1-12.
251. Popova M, Gerginova D, Trusheva B, Simova S, Tamfu AN, Ceylan O, et al. A preliminary study of chemical profiles of honey, cerumen, and propolis of the african stingless bee *meliponula ferruginea*. *Foods*. 2021;10(5):997.
252. Bendiabdellah A, Dib MEA, Meliani N, Muselli A, Nassim D, Tabti B, et al. Research Article Antibacterial Activity of *Daucus crinitus* Essential Oils along the Vegetative Life of the Plant. *J Chem*. 2013.
253. Boudiba S, Tamfu AN, Berka B, Hanini K, Hioun S, Allaf K, et al. Anti-Quorum Sensing and Antioxidant Activity of Essential Oils Extracted From *Juniperus* Species, Growing Spontaneously in Tebessa Region (East of Algeria). *Natural Product Communications*. 2021;16(6):1934578X211024039.
254. Ngenge A, Ceylan O, Fru G, Arab Y, Emin D, Ozturk M. Antimicrobial, antibiofilm, anti-quorum sensing and motility inhibition activities of essential oil from seeds of food spice *Xylopiya aethiopica* (Dunal) A. Rich. on some pathogenic bacteria. *Research Journal of Biotechnology*. 2021;16(6):68-76.
255. Ugurlu A, Yagci AK, Ulusoy S, Aksu B, Bosgelmez-Tinaz G. Phenolic compounds affect production of pyocyanin, swarming motility and biofilm formation of *Pseudomonas aeruginosa*. *Asian Pacific journal of tropical biomedicine*. 2016;6(8):698-701.
256. Hanini K, Benahmed M, Boudiba S, Selatnia I, Laouer H, Akkal S. Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. *Sustain Chem Pharm*. 2019;14:100189.
257. Li D, Zhang P, Guo X, Zhao X, Xu Y. The inhibition of mild steel corrosion in 0.5 MH 2 SO 4 solution by radish leaf extract. *RSC Adv*. 2019;9(70):40997-1009.
258. Sawalha MF, Peralta-Videa JR, Romero-González J, Duarte-Gardea M, Gardea-Torresdey JL. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2007;39(3):488-92.
259. Johnson RD, Arnold FH. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta -Protein Structure Molecular Enzymology*. 1995;1247(2):293-7.
260. Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*. 2012;3(1):38-45.
261. Donahue FM, Nobe K. Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships. *Journal of the Electrochemical Society*. 1965;112(9):886.





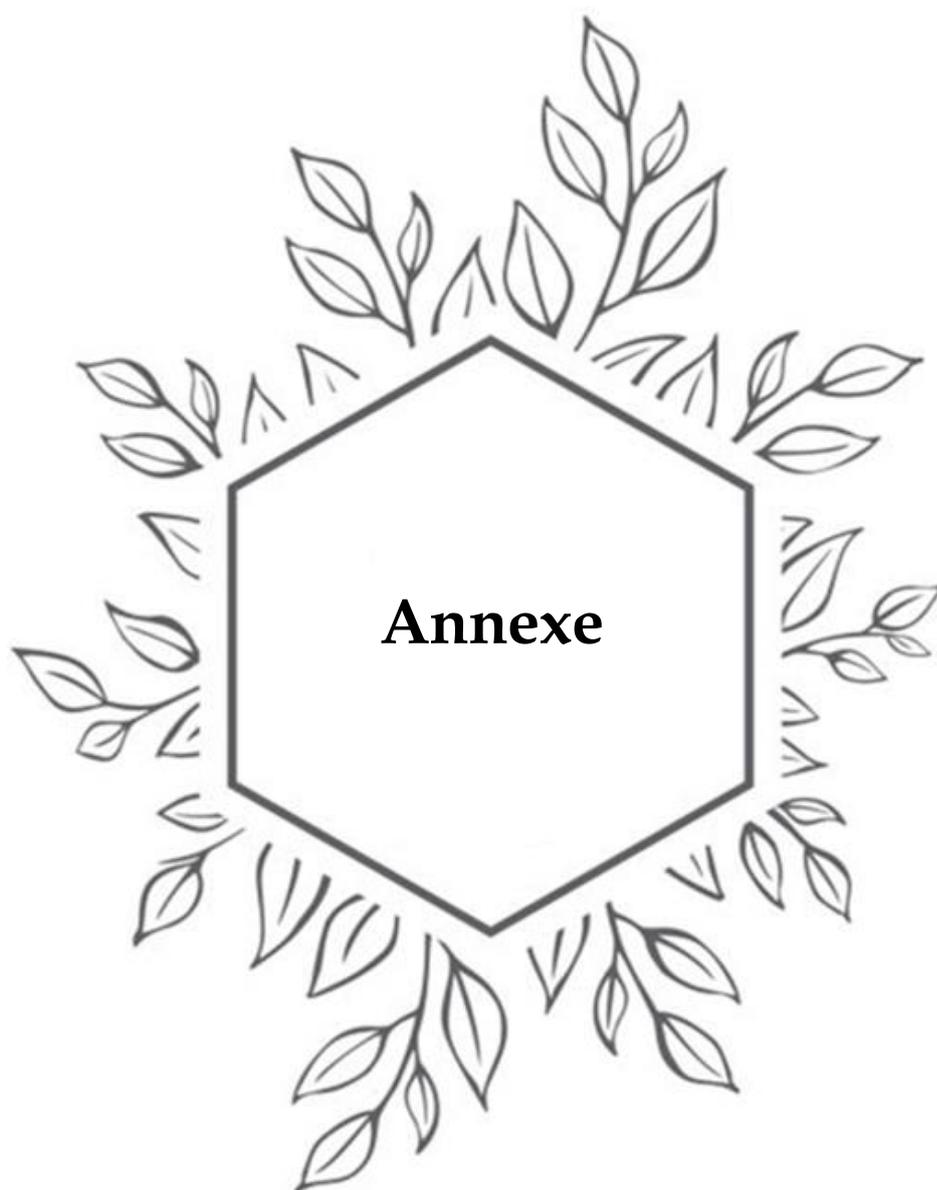
262. Wang X, Jiang H, Zhang D-x, Hou L, Zhou W-j. Solanum lasiocarpum l. extract as green corrosion inhibitor for A3 steel in 1 M HCl solution. *Int J Electrochem Sci.* 2019;14:1178-96.
263. Bommersbach P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Villeurbanne: Institute of Applied Sciences Lyon; 2005.
264. Putilova IN, Balezin SAe, Barannik VP. *Metallic corrosion inhibitors*: Pergamon Press; 1960.
265. Noureddine D. Propriétés Inhibitrice Des Extraits De Deux Plantes De La Famille Des Apiaceae Vis-A-Vis De La Corrosion De L'acier A283 Gr-C Destiné Pour La Fabrication Des Réservoirs De Stockage Des Hydrocarbures: Tébéssa; 2017.
266. Abdel-Gaber A, Rahal H, Beqai F. Eucalyptus leaf extract as a eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric and phosphoric acid solutions. *Int J Ind Chem.* 2020;11(2):123-32.
267. Abdel Hameed RS, Al-Bagawi A, Shehata HA, Shamroukh AH, Abdallah M. Corrosion inhibition and adsorption properties of some heterocyclic derivatives on C-steel surface in HCl. *J Bio Tribo Corros.* 2020;6(2):1-11.
268. Hameed RA. Schiff'bases as corrosion inhibitor for aluminum alloy in hydrochloric acid medium. *Tenside Surf Det.* 2019;56(3):209-15.
269. Benahmed M, Lafhal M, Laouer H, Akkal S. Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of Limonium thouinii (Plumbaginaceae). *Advances in Environmental Biology.* 2012:4052-7.
270. Liu X, Shan D, Song Y, Chen R, Han E. Influences of the quantity of Mg<sub>2</sub>Sn phase on the corrosion behavior of Mg-7Sn magnesium alloy. *Electrochimica acta.* 2011;56(5):2582-90.
271. Miao H, Huang H, Shi Y, Zhang H, Pei J, Yuan G. Effects of solution treatment before extrusion on the microstructure, mechanical properties and corrosion of Mg-Zn-Gd alloy in vitro. *Corrosion Science.* 2017;122:90-9.
272. Wang Q, Tan B, Bao H, Xie Y, Mou Y, Li P, et al. Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media. *Bioelectrochemistry.* 2019;128:49-55.
273. Iroha NB, Akaranta O. Experimental and surface morphological study of corrosion inhibition of N80 carbon steel in HCl stimulated acidizing solution using gum exudate from Terminalia Mentaly. *SN Appl Sci.* 2020;2(9):1-11.
274. Chaudhary S, Tak RK. Natural corrosion inhibition and adsorption characteristics of Tribulus terrestris plant extract on aluminium in hydrochloric acid environment. *Biointerface Res Appl Chem.* 2022;12:2603-17.
275. Derfouf H, Harek Y, Larabi L, Basirun WJ, Ladan M. Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using Hammada scoparia extract: gravimetric and electrochemical study. *J Adhes Sci Technol.* 2019;33(8):808-33.
276. Maduelosi NJ, Iroha NB. Insight into the adsorption and inhibitive effect of spironolactone drug on C38 carbon steel corrosion in hydrochloric acid environment. *J Bio Tribo Corros.* 2021;7(1):1-14.
277. Guo L, Tan J, Kaya S, Leng S, Li Q, Zhang F. Multidimensional insights into the corrosion inhibition of 3, 3-dithiodipropionic acid on Q235 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium: a combined experimental and in silico investigation. *J Colloid Interface Sci.* 2020;570:116-24.
278. Idress A, Ibrahim DM. Research Article Inhibition Effect of Benzylpenicillin Drug Towards Corrosion of Carbon Steel in Acidic Solutions. *Curr Res Chem.* 2020.
279. Tan J, Guo L, Wu D, Wang S, Yu R, Zhang F, et al. Electrochemical and computational studies on the corrosion inhibition of mild steel by 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide in HCl medium. *Int J Electrochem Sci.* 2020;15:1893-903.
280. De Souza FS, Spinelli A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion science.* 2009;51(3):642-9.
281. Aquino-Torres E, Camacho-Mendoza RL, Gutierrez E, Rodriguez JA, Feria L, Thangarasu P, et al. The influence of iodide in corrosion inhibition by organic compounds on carbon steel: Theoretical and experimental studies. *Applied Surface Science.* 2020;514:145928.
282. Hijazi K, Abdel-Gaber A, Younes G, Habchi R. Comparative study of the effect of an acidic anion on the mild steel corrosion inhibition using Rhus coriaria plant extract and its quercetin component. *Port Electrochim Acta.* 2021;39:237-52.

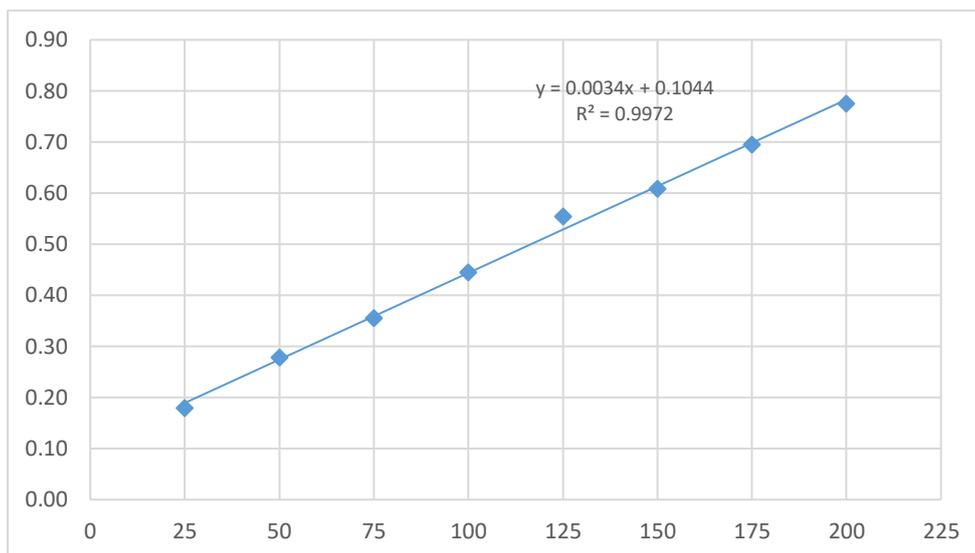




283. Kumari D, Venugopal PP, PD RK, Chakraborty D. Exploring the potential role of quercetin in corrosion inhibition of aluminium alloy 6063 in hydrochloric acid solution by experimental and theoretical studies. *Journal of Adhesion Science Technology*. 2022;36(18):2020-45.
284. Asadi N, Ramezanzadeh M, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019;95:252-72.
285. Haddadi SA, Alibakhshi E, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of molecular liquids*. 2019;284:682-99.
286. Zhang X, Jiang W-F, Wang H-L, Hao C. Adsorption and inhibitive properties of Apigenin derivatives as eco-friendly corrosion inhibitors for brass in nitric acid solution. *Journal of Adhesion Science Technology*. 2019;33(7):736-60.
287. Vrsalović L, Oguzie E, Kliškić M, Gudić S. Corrosion inhibition of CuNi10Fe alloy with phenolic acids. *Chemical Engineering Communications*. 2011;198(11):1380-93.
288. Guerram A. Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications. Biskra: Faculté des Sciences et de la technologie; 2022.
289. Verma DK, Kaya S, Ech-chihbi E, El-Hajjaji F, Phukan MM, Alnashiri HM. Investigations on some coumarin based corrosion inhibitors for mild steel in aqueous acidic medium: Electrochemical, surface morphological, density functional theory and Monte Carlo simulation approach. *J Mol Liq*. 2021;329:115531.
290. Benhiba F, Benzekri Z, Guenbour A, Tabyaoui M, Bellaouchou A, Boukhris S, et al. Combined electronic/atomic level computational, surface (SEM/EDS), chemical and electrochemical studies of the mild steel surface by quinoxalines derivatives anti-corrosion properties in 1 mol· L<sup>-1</sup> HCl solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020;28(5):1436-58.
291. James AO, Iroha NB. New green inhibitor of Olax subscorpioidea root for J55 carbon steel corrosion in 15% HCl: theoretical, electrochemical, and surface morphological investigation. *Emergent Materials*. 2022;5(4):1119-31.

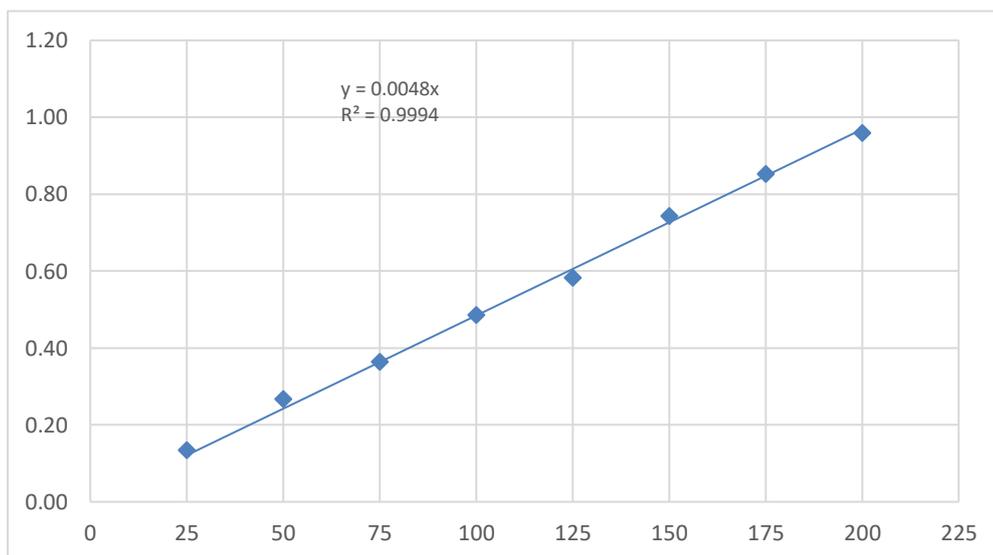






[C] ug/ml	200	175	150	125	100	75	50	25
Absorbance	0.78	0.70	0.61	0.55	0.45	0.36	0.28	0.18

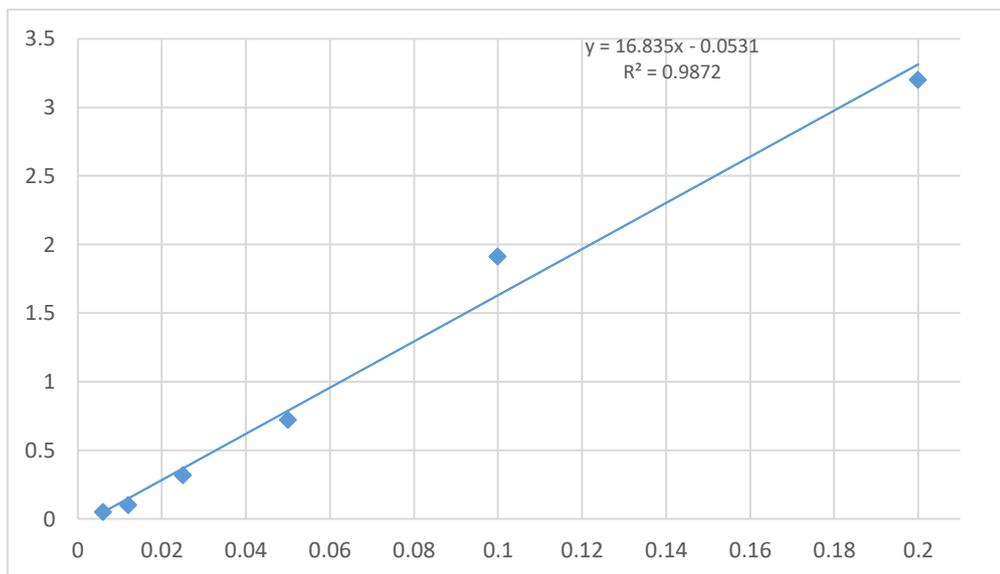
### 1. Courbe d'étalonnage d'acide gallique



[C] ug/ml	200	175	150	125	100	75	50	25
Absorbance	0.96	0.85	0.74	0.58	0.49	0.36	0.27	0.13

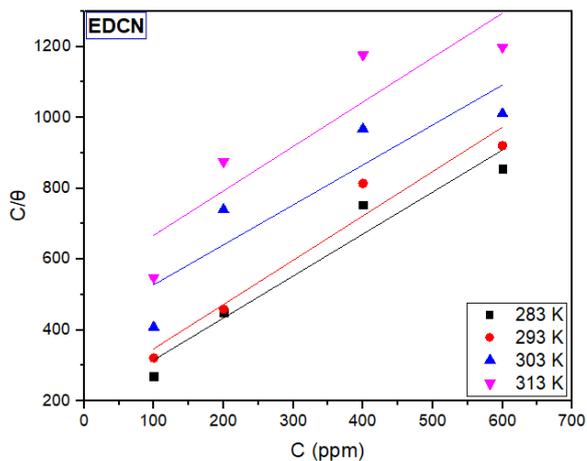
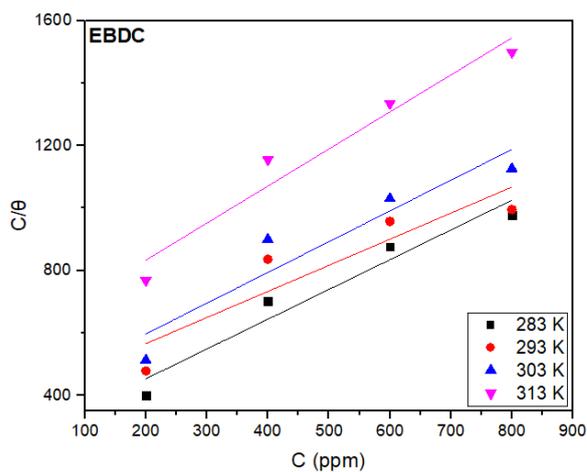
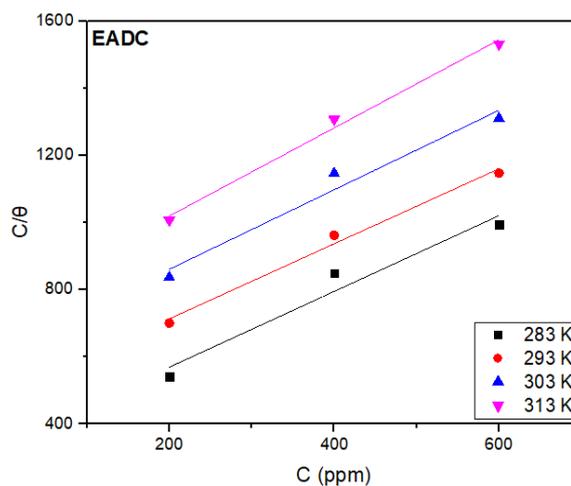
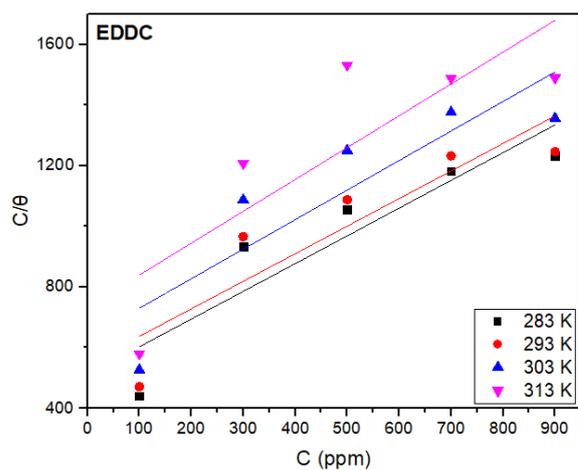
### 2. Courbe d'étalonnage de quercetine

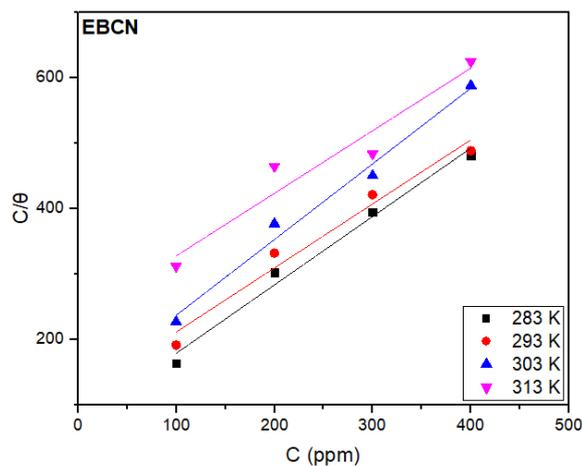
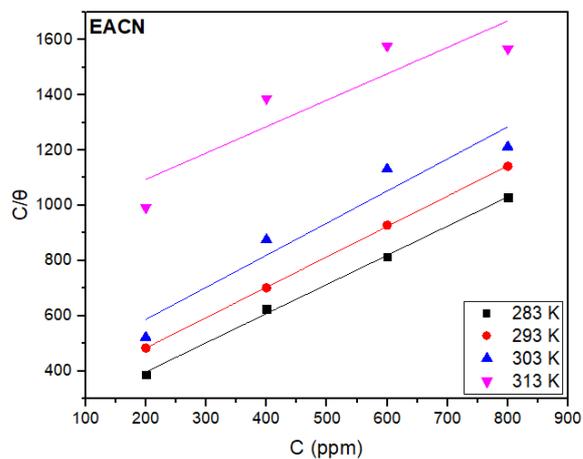




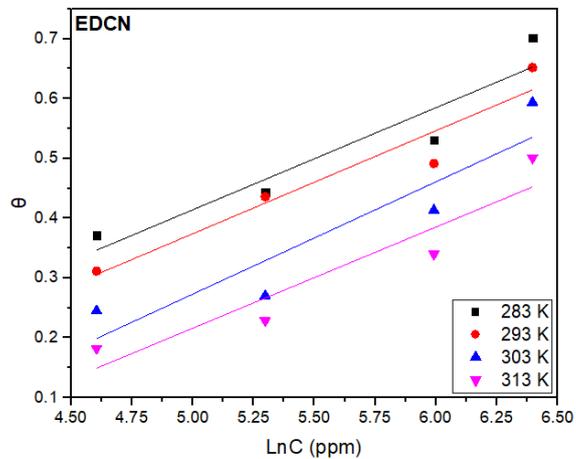
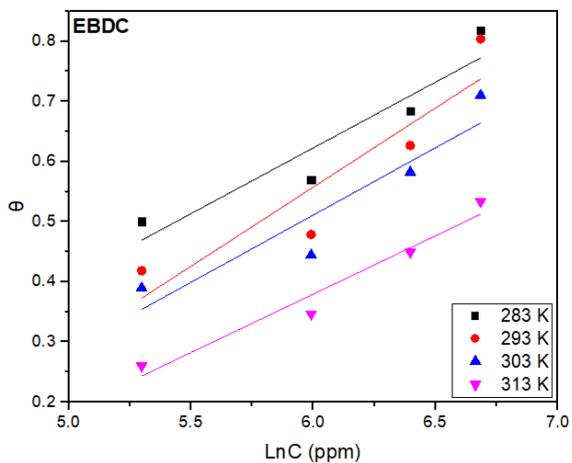
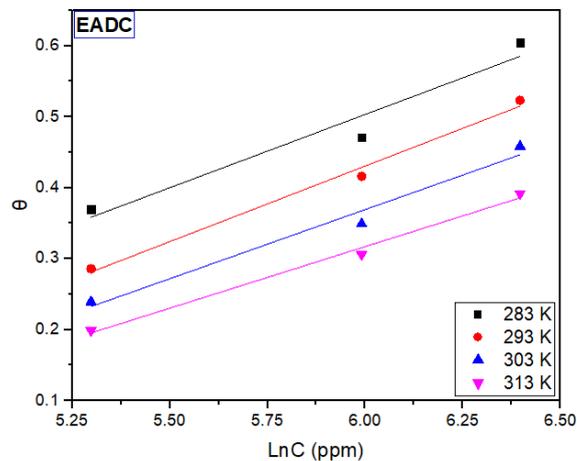
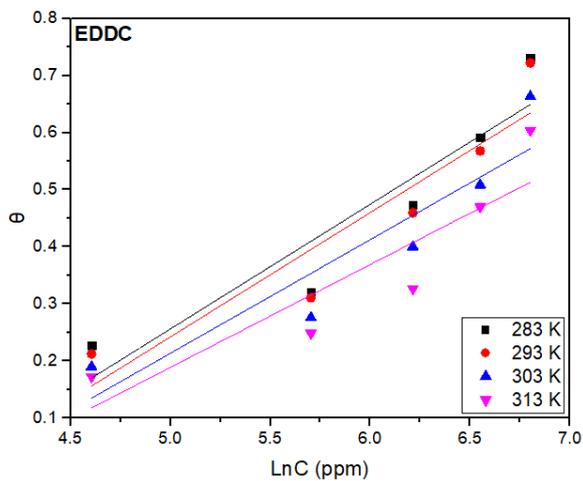
[C] ppm	0.2	0.1	0.05	0.025	0.012	0.006
Absorbance	3.1999	1.9111	0.7202	0.3168	0.0983	0.0512

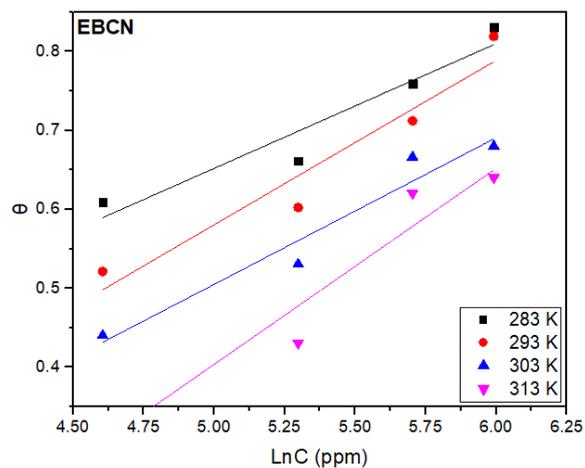
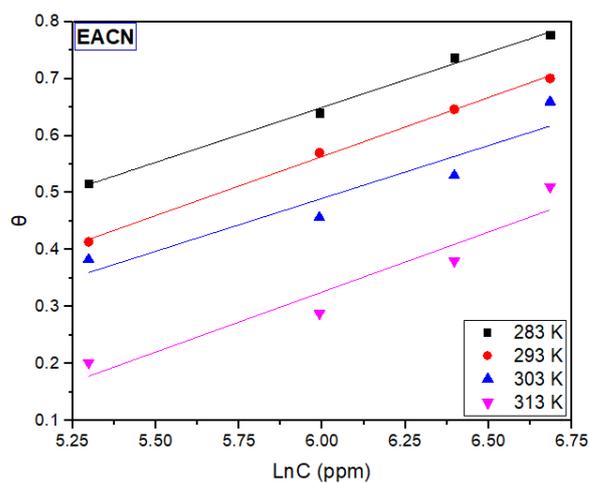
### 3. Courbe d'étalonnage des ions de fer (Fe<sup>2+</sup>)





4. Isothermes d'adsorption de Langmuir des extraits de *Daucus crinitus* et *Clinopodium nepeta*





5. Isothermes d'adsorption de Temkin des extraits de *Daucus crinitus* et *Clinopodium nepeta*