



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

Université Echahid Echeikh Larbi Tebessi -Tébessa-
*Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la
Nature et de la Vie*
Département : Sciences de la Matière

N d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en LMD

Option : Chimie

Thème

Etude de l'activité biologique et l'effet inhibiteur de corrosion
de l'acier X70 par l'emploi des extraits de plante.

Présenté par

SOUDANI Asma

Devant le jury

HARKATI Brahim	Professeur	Université de Tébessa	Président
BENHADJ Mabrouka	MCA	Université de Tébessa	Directeur de thèse
		Université de	Co-directeur
		Université de	Examineur
		Université de	Examineur
		Université de	Examineur

REMERCIEMENT

En préambule à ce projet, de remercier

« ALLAH » qui m'aide et ma donnée la patience est le courage durant ces longues années d'études.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrant le professeur « HARKATI Brahim » à qui j'exprime toutes ma reconnaissances de m'avoir encadré et encouragé tout le long de mon étude, merci pour sa bonne volonté, sa patience et ces précieux conseils ainsi que pour la patience de ces remarques.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur « GOUASMIA Abdelkrim » pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Ma profonde gratitude va à "Benhadj Mabrouka", mon co-directeur de thèse, dont les pensées, les écrits, les conseils et les critiques ont influencé mes réflexions.

J'exprime aussi mes remerciements aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir pour leurs remarques.

Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à tout l'ensemble du laboratoire de chimie.

Enfin, je remercie mes amies « Boutarfif wided, Saigaa Narimane, » qui ont toujours été là pour moi, leurs soutiens inconditionnels et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

DÉDICACE

A ma mère :

Vous avez supporté pour nous les soins et consentir vos efforts, aucune dédicace ne saurait exprimer tout le respect et l'amour que nous vous portons veuillez trouver en ce travail la consolation et le témoin de la patience.

Je dédie ce travail

A ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour à fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

A l'aime de mon père :

Nul dédicace n'est susceptible de lui exprimer mes profondes affections et mes immenses gratitudees pour tous les principes qui ma appris « je pris pour dieu que vous soyez fière de moi ».

C'est un moment de plaisir de dédier cet œuvre à mes chères sœurs (Chahra, kaouthar, Bassouma et Sara) et mon frère « Mohamed » qui n'ont pas cessée de ne conseiller, en courage et soutenir tous au long de mes études.

A mon marie « Abdelouahab » qui soit toujours comment procurer la joie et le bonheur pour moi et bien sur le soutient. A mes beaux-frères (Kheireddine, Mourad et Abdou).

A mes petites filles (Sabsouba, Malouka, Mayoussa, Jarjoura, Sajouta et Janjouna).

A mes très chers « Adoula et Karouma » que dieu te protège et n'oublie pas mon fils qui viendra à bientôt inshallah.

Résumé

Les scientifiques sont confrontés à la tâche difficile de préserver l'écosystème. La finalité de cette analyse est de procéder à une évaluation la capacité de la *Scorzonera Undulata* à agir à la fois comme antioxydant et comme agent restricteur de corrosion. Les quantités totales de phénols, flavonoïdes et tanins présents dans les extraits de *Scorzonera Undulata* sont mesurés. Une herbe algérienne, a été mise en relation avec l'activité antioxydante. Le meilleur outil pour réaliser un criblage virtuel est le docking moléculaire. Dans notre recherche, Nous envisageons d'appliquer cette méthodologie afin d'examiner l'une des enzymes identifiées dans les extraits végétaux. Les extraits de *Scorzonera Undulata* ont été analysés par LCMS/MS. Parallèlement, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été utilisées pour étudier les propriétés anticorrosion des extraits de *Scorzonera Undulata*. En outre, des calculs ont été entrepris pour déterminer les paramètres d'activation et thermodynamiques. Cette étude se clôturera par l'utilisation de la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) et de la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser la conformation de la surface du métal. Les résultats vérifient qu'une couche protectrice s'est développée à la surface de l'acier au carbone. La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et la microscopie électronique à balayage (MEB) seront utilisées pour analyser la conformation de la surface du métal à la fin de l'enquête. Les résultats montrent qu'une couche résistante s'est formée à la surface de l'échantillon.

Mots clés : Polarisation, inhibiteur, Acide, acier, Impédance, MEB, XPS.

Abstract

Scientists are faced with the difficult task of preserving the ecosystem. The aim of this analysis is to assess the ability of *Scorzonera Undulata* to act as both an antioxidant and a corrosion restrictor. The total quantities of phenols, flavonoids and tannins present in *Scorzonera Undulata* extracts are measured. An Algerian herb has been linked to antioxidant activity. The total quantities of phenols, flavonoids and tannins present in *Scorzonera Undulata* extracts are measured. An Algerian herb has been linked to antioxidant activity. The best tool for virtual screening is molecular docking. In our research, we plan to apply this methodology to examine one of the enzymes identified in plant extracts. Extracts of *Scorzonera Undulata* were analyzed by LCMS/MS. The effects of concentration, immersion time and temperature on the corrosion process of X70 steel in a 1 M HCl solution in the presence of a restraining agent were investigated using electrochemical studies. In parallel, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the anticorrosion properties of *Scorzonera Undulata* extracts. In addition, calculations were undertaken to determine the activation and thermodynamic parameters. The study will conclude with the use of X-ray photoelectron spectrometry (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the metal surface conformation. The findings confirm the presence of a protective film formed on the surface of the carbon steel. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) will be used to analyze the conformation of the metal surface at the end of the investigation. The results show that a resistant layer has formed on the surface of the carbon steel.

Key words: Polarization, SEM, XPS, Acid, inhibitor, steel, impedance.

الملخص

يواجه العلماء مهمة صعبة تتمثل في الحفاظ على النظام البيئي. الغرض من هذا التحليل هو تقييم قدرة *Scorzonera Undulata* على العمل كمضاد للأكسدة وكعامل مقيد للتآكل. يتم قياس الكميات الإجمالية للفينولات والفلافونويدات والعفص الموجودة في مستخلص السكورزونيرا أوندولاتا. تم ربط عشبة جزائرية بنشاط مضاد للأكسدة. أفضل أداة لإجراء الفحص الافتراضي هي الالتحام الجزيئي. في بحثنا، نخطط لتطبيق هذه المنهجية لفحص أي من الإنزيمات المحددة في المستخلصات النباتية. مستخلصات السكورزونيرا. تم تحليل *Undulata* بواسطة LCMS/MS. تمت دراسة تأثير التركيز وزمن الغمر ودرجة الحرارة على عملية تآكل الفولاذ X70 في محلول 1 مولار من حمض الهيدروكلوريك في وجود عامل مقيد باستخدام الدراسات الكهروكيميائية. بالتوازي، سمح لنا الاستقطاب الديناميكي والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) بدراسة خصائص مقاومة التآكل لمستخلص *scorzonera undulata*. كمرجع بيظري، بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء حسابات لتحديد معاملات التنشيط والديناميكية الحرارية. ستختتم هذه الدراسة باستخدام مطياف الإلكترون الضوئي للأشعة السينية (XPS) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لتوصيف شكل السطح المعدني. تؤكد النتائج وجود طبقة واقية تتشكل على سطح الفولاذ الكربوني. سيتم استخدام التحليل الطيفي الضوئي للأشعة السينية (XPS) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لتحليل شكل سطح المعدن في نهاية التحقيق. بينت النتائج أن طبقة قوية تكونت على سطح الفولاذ الكربوني.

الكلمات المفتاحية: الاستقطاب، المانع، الحمض، الفولاذ ، MEB ، XPS.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Chapitre 01 : Synthèse bibliographie

Synthèse bibliographie.....	02
I.1. Généralité sur L'activité antioxydant.....	02
I.1.1. Introduction.....	02
I.1.2. Les effets du stress oxydatif.....	02
I.2. Les antioxydants.....	02
I.3. Classification des antioxydants.....	03
I.3.1. antioxygène de synthèses.....	03
I.3.2. Substances synergiques.....	04
I.3.3. Antioxygènes d'origine végétale.....	04
I.4. Activités biologiques.....	04
I.4.1. Source alimentaire.....	04
I.4.2. L'acide ascorbique.....	04
I.4.3. Médicaments.....	05
I.4.4. La vitamine E ou tocophérol.....	05
I.4.5. Le B-carotène.....	05
I.5. Antioxydants présents dans la nature.....	05
I.5.1. Les flavonoïdes.....	05
I.5.2. Les tanins.....	05
I.5.3. Les coumarines.....	06
I.5.4. Les phénols.....	06
I.5.5. Les xanthones.....	06
Partie 02 : Inhibiteurs de corrosion.....	06
I.2. Généralité	07
I.2.1. La corrosion : Généralité	07
I.2.2.répercussions sociales et environnementales de la corrosion	08
I.2.3. Facteur économique de la corrosion.....	09
I.3. Prévention et lutte contre la corrosion.....	09

SOMMAIRE

I.3.1. Introduction.....	09
I.3.2. Inhibiteurs de corrosion.....	09
I.3.2.1. Définition.....	09
I.3.2.2. Caractéristiques.....	10
I.3.2.3. Classification d'inhibiteurs.....	10
I.3.2.3.1. Inhibiteurs de corrosion dans milieux acide: Comportement.....	12
I.4. Méthodologie d'étude d'inhibiteurs de corrosion.....	13
I.4.1. Courbes de polarisation.....	13
I.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	15
I.5. Approches d'analyse de la surface.....	15
I.5.1. Microscopie électronique à balayage.....	15
I.5.2. Spectrométrie photo électronique X.....	16
I.5.3. Spectroscopie de Masse LCMS/MS.....	17
I.5.3.1. Performance du couplage LCMS/MS.....	17

Chapitre 02 : Techniques expérimentales et matériaux

II.1. Présentation de genre scorzonera.....	19
II.1.1. Répartition géographique.....	19
II.1.2. Description botanique.....	20
II.2. Classification botanique.....	20
II.3. Utilisation traditionnelles.....	21
II.4. Techniques expérimentales & Matériaux.....	21
II.4.1. Méthode d'extraction.....	21
II.4.2. Screening phytochimique.....	22
II.4.3. Dosage des flavonoïdes.....	22
II.4.4. Dosage des polyphénols.....	23
II.4.5. Etude de l'activité antioxydante et antibactérienne à l'aide de tests comme le DPPH, ABTS, GOR, Phenantroline, CUPRAC, le pouvoir réducteur et l'activité antibactérienne.....	24
II.4.5.1. L'activité antioxydante Par test DPPH.....	24
II.4.5.2. Activité de piégeage ABTS.....	25
II.4.5.3. Essai de piégeage Galvinoxyl radical (GOR).....	26
II.4.5.4. Phenanthroline.....	27
II.4.5.5. Capacité antioxydante réductrice du cuivre (CUPRAC).....	27

SOMMAIRE

II.4.5.6. Réduction de la puissance.....	28
II.5.7. Techniques de caractérisations électrochimiques.....	28
II.5.7.1. Méthode stationnaire.....	29
II.5.7.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	29
II.5.7.1.2. Courbes de polarisation.....	29
II.5.7.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	31
II.6. Isothermes d'adsorption.....	32
II.6.1. Isotherme de Langmuir.....	32
II.6.2. Isotherme de Temkin.....	32
II.6.3. Isotherme de Freundlich.....	33
II.7. Paramètres thermodynamiques.....	33
II.7.1. Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}	34
II.7.2. Enthalpie libre ΔG_{ads}	34
II.8. Techniques d'analyse de la surface.....	34
II.8.1. Microscopie électronique à balayage MEB.....	34
II.8.2. Spectrométrie photo électronique X.....	34
II.9. Modélisation moléculaire.....	35
II.9.1. Docking moléculaire avec MOE 2015.10.....	35
II.9.2. Représentation des différents ligands de référence.....	36
II.10. Analyse LCMS/MS.....	37
Chapitre III : Résultats & Discussions	
III.1. Procèdes d'extraction.....	39
III.2. Dosage des polyphénols.....	39
III.3. Dosage des flavonoïdes.....	40
III.4. Tannins.....	40
III.5. Activités antioxydantes DPPH, ABTS, FRAP, GOR, et l'activité antibactérienne	40
III.5.1. Essai DPPH.....	40
III.5.2. Essai ABTS.....	40
III.5.3. Test FRAP (le pouvoir réducteur).....	41
III.5.4. GOR.....	41
III.5.5. Activité antibactérienne.....	42
III.5.5.1. concentration minimale inhibitrice (CMI).....	44
III.5.5.2. concentration minimum bactéricide (CMB).....	44

SOMMAIRE

III.6. Résultats d'analyse LCMS/MS.....	45
III.6.1. Analyse de l'extrait SUAc de <i>Scorzonera Undulata</i>	45
III.6.2. Analyse de l'extrait SUB de <i>Scorzonera Undulata</i>	50
III.7. Méthodes électrochimiques	60
III.7.1. Courbes de polarisation	60
III.7.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	63
III.8. Effet de la température.....	65
III.9. Isotherme d'adsorption des extraits SUB, SUAc, SUDI	72
III.10. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption	75
III.11. Paramètres d'activation	78
III.12. Etude de la morphologie de la surface	80
III.12.1. Microscopie à balayage électronique	80
III.12.2. spectrométrie photo électronique	82
III.13. Résultats de dockings moléculaires	87
Conclusion générale	98
Référence	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Composant de la cellule électrochimique concernant la corrosion.

Figure I.2: Représentation schématique des interactions électron-matière.

Figure II.1: Distribution géographique de *scorzonera Undulata*

Figure II.2: Photos de *scorzonera Undulata* dans la région de la récolte.

Figure II.3: DPPH

Figure II.4: Galvinoxyl

Figure II.5: Photo du dispositif de mesures électrochimiques.

Figure II.6: l'application de la méthode des droites de Tafel.

Figure II.7: feed-back en courant à une stimulation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel autour d'une valeur stationnaire E_c .

Figure III.1: Chromatogramme HPLC-ESI-MS de l'extrait acétate d'éthyle de *scorzonera undulata*.

Figure III.2: Structure chimique des composés 29, 31, 32, 35 et 37 identifiés dans SUB par LCMS/MS.

Figure III.3: Chromatogramme HPLC-ESI-MS de l'extrait butanolique de *Scorzonera Undulata*.

Figure III.4: Diagramme de polarisation de l'acier X70 dans la solution à HCl 1 M et à différentes concentrations des extraits SUB, SUAc, SUDI de *Scorzonera Undulata*.

Figure III.5: Impédance électrochimique de l'acier X70 dans la solution à HCl 1 M et à différents extraits de SUB, SUAc et SUDI (Représentation dans le plan de Nyquist)

Figure III.6: Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 400 mg.l^{-1} de SUAc, à différentes températures.

Figure III.7: Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 400 mg.l^{-1} de SUB à différentes températures.

Figure III.8: Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 300 mg.l^{-1} de SUDI à différentes températures.

Figure III.9: Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 400 mg.l^{-1} de SUAc.

LISTE DES FIGURES

Figure III.10: Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 400 mg l⁻¹ de SUB.

Figure III.11: Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 300 mg l⁻¹ de SUDI.

Figure III.12: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X70 dans en présence du SUAc à différentes température.

Figure III.13: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X70 dans en présence du SUB à différentes température.

Figure III.14: À différentes températures, l'isotherme d'adsorption de Langmuir SUDI a été observée à la surface de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M.

Figure III.15: Variation de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) en fonction de la température des SUAc, SUB et SUDI.

Figure III.16: Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 en milieu 1 M HCl sans et avec l'addition des différentes concentrations des SUAc, SUB et SUDI.

Figure III.17: Images MEB de l'acier au carbone dans une solution acide : (a) en l'absence de SUAc et (b) en présence de SUAc (c) en présence de SUB, (d) en présence de SUDI.

Figure III.18: Spectres XPS (a) sans et (b) avec SUAc.

Figure III.19: Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc.

Figure III.20: Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

Figure III.21: Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

Figure III.22: Spectres XPS O1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc

Figure III.23: Spectres XPS O 1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

Figure III.24: Spectres XPS O1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

LISTE DES FIGURES

Figure III.25: Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc.

Figure III.26: Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

Figure III.26: Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

Figure III.27: Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Quelques exemples d'utilisation contrôlée d'antioxydants artificiels.

Tableau I.2: Effet de la combinaison de plusieurs antioxydants en synergie.

Tableau III.1: Résultats de l'analyse phytochimique des extraits végétaux de *Scorzonera Undulata*.

Tableau III.2: l'activité antioxydante des extraits de *Scorzonera Undulata*

Tableau III.3: Activité antibactérienne des extraits de *Scorzonera Undulata*.

Tableau III.4: Photo de l'activité antibactérienne des extraits de *Scorzonera Undulata*.

Tableau III.5: concentration minimale inhibitrice des extraits (SUAc, SUB, SUDI).

Tableau III.6: concentration minimum bactéricide des extraits (SUAc, SUB, SUDI).

Tableau III.7: Identification des métabolites de *Scorzonera Undulata* SUAc par LCMS/MS.

Tableau III.8: Identification des métabolites dans le SUB de *Scorzonera Undulata* par LCMS/MS.

Tableau III.9: Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits de *Scorzonera Undulata* à températures 20 °C.

Tableau III.10: Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier X70 dans HCl 1 M à différents extraits.

Tableau III.11: Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 mg l⁻¹ de SUAc, SUB et 300 mg l⁻¹ de SUDI

Tableau III.12: Résultats des essais d'impédance électrochimique dans HCl 1M à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 mg l⁻¹ de SUB, SUAc et 300 mg l⁻¹ de SUDI

Tableau III.13: Les valeurs de coefficient de corrélation (R²) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin des SUAc, SUB, SUDI à différentes températures.

Tableau III.14: Paramètre thermodynamique des SUAc, SUB et SUDI en milieu HCl 1M pour différentes températures.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.15: présente les énergies d'activation E_a pour la dissolution de l'acier dans une solution acide en absence et en présence des SUAc, SUB et SUDI à différentes concentrations.

Tableau III.16: Liens d'interactions probables des composés C50 avec différentes enzymes ciblent.

LISTE DES SYMBOLES

CRF: Folin-Ciocalteu.

TPC: Phénols totaux.

TFC: Total des flavonoïdes.

DPPH: 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle.

ABTS: L'acide 2,2'-azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique).

FRAP: Réducteur ferrique.

GOR: Galvinoxyl.

BHT: butylhydroxytoluène.

BHA: l'acide butylhydroxyanisole.

IC50: concentration inhibitrice de 50%.

SUDI: extrait d'éthylique

SUB: extrait butanolique

SUAc: extrait acétate d'éthyle

C: capacité (F)

C_{inh}: concentration de l'inhibiteur (mg/mol)

CE: contre-électrode

C_{ac}: capacité de la double couche électrochimique (F)

D.C: double couche

E_a: énergie d'activation (kJ.mol⁻¹)

E_{corr}: potentiel de corrosion (V)

EI: L'efficacité inhibitrice (%)

ECS: électrode de calomel saturée

ET: électrode de travail

I_{corr}: densité de courant de corrosion (A.cm⁻²)

I_{inh}: densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur (A.cm⁻²)

K_{ads}: constante d'adsorption

LISTE DES SYMBOLES

MEB: microscopie électronique à balayage

R: constante des gaz parfait ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

R_p: résistance de polarisation (Ω)

R_{tc}: résistance de transfert de charge (Ω)

SIE: spectroscopie d'impédance électrochimique

T: température (K)

Introduction Générale

La corrosion des métaux est reconnue comme l'un des problèmes les plus graves ayant répercussions indésirables portant préjudice tant à l'économie qu'à l'environnement. Ce problème a un impact non seulement sur les industriels, mais aussi sur l'ensemble de la population humaine, ce qui nécessite des tentatives concertées pour inciter les chercheurs à redoubler l'effort afin d'apporter des solutions efficaces à ce grave fléau. A ce propos, diverses thérapies, telles que les inhibiteurs de corrosion, sont désormais reconnues et disponibles pour les systèmes actuels.

Quand les éléments constitutifs des végétaux sont utilisés directement comme agents thérapeutiques, en qualité de substances premières pour la fabrication de médicaments ou en tant que prototypes de composés chimiques présentant une activité pharmaceutique, les plantes thérapeutiques revêtent une importance primordiale dans la recherche pharmacologique et dans l'élaboration de médicaments [1].

De nombreux composés actifs sont présents dans ces plantes médicinales, dont certains proviennent du métabolisme secondaire. Multiples recherches ont été effectuées sur les métabolites secondaires. Les polyphénols de source végétal, en particulier les flavonoïdes, qui sont souvent employés en thérapeutique comme préventifs pour de multiples affections associées au stress oxydatif, en illustrent un exemple [2].

Il est pertinent d'utiliser ces plantes comme source d'inhibiteurs de la dégradation en sus de leurs capacités antioxydantes. Ces agents inhibiteurs sont employés afin de stopper ou retarder la corrosion des métaux [3]. Cette condition est un problème persistant qu'il est souvent difficile d'éradiquer totalement. Les inhibiteurs sont des substances organiques qui peuvent être soit des produits chimiques purs, soit des mélanges de composés chimiques, utilisés à différentes finalités. D'après plusieurs études, le recours à des extraits de plantes pour la protection contre la corrosion des métaux présente des taux d'efficacité notables [3]. Après avoir découvert et identifié correctement la plante *scorzonera undulata*. Grâce à l'analyse LCMS-MS, nous avons commencé une étude sur les extraits de *Scorzonera undulata*, et nous avons noté la présence des molécules principales.

L'étude vise à évaluer les activités antibactériennes et antioxydantes d'une série de flavonoïdes et à appréhender les mécanismes impliqués dans les interactions entre les flavonoïdes et les activités au moyen de la méthode de docking moléculaire. Il nous a semblé important de développer cet aspect afin d'évaluer l'énergie d'interaction de ces composés et également de visualiser les liaisons qu'ils impliquent avec le locus actif de cette enzyme.

Notre objectif est de montrer la richesse en polyphénols de la plante : ainsi de déterminer leurs qualités biologiques et d'inhibition de la corrosion dans les racines de *Scorzonera Undulata* [4-5] : Les objectifs primordiaux de cette étude consistent à investiguer les propriétés antioxydantes des extraits de *Scorzonera Undulata* et d'améliorer nos connaissances sur les effets inhibiteurs des extraits de plantes. Des recherches additionnelles sont requises pour élucidée complètement comment la température affecte les qualités inhibitrices de ces inhibiteurs verts en utilisant la polarisation potentiostatique, l'impédance, le MEB et XPS, et d'autres techniques. On peut définir le docking comme l'ensemble des mécanismes et des interactions qui interviennent lors de la formation de complexes moléculaires. Il trouve des applications pratiques dans le domaine de l'ingénierie des protéines et dans la conception de nouveaux médicaments. Le docking se présente sous différentes formes, notamment le docking ADN-protéine, protéine-protéine, ligand-protéine et hydrate de glucide-protéine.

Cette recherche se compose comme suit :

Le chapitre d'ouverture propose une analyse documentaire portant sur les plantes médicinales en élaborant leurs principales substances chimiques, La littérature examinée dans ce chapitre aborde différentes composantes, telles que les polyphénols, qui sont présentés en détail, ainsi que les flavonoïdes et leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques. De plus, une attention particulière est accordée au stress oxydatif, aux antioxydants, ainsi qu'aux mécanismes impliqués dans leur action pour inhiber la dégradation Le deuxième chapitre, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisés dans cette analyse sont énumérés. Le dernier chapitre détaille les résultats préliminaires du travail expérimental, l'analyse de la surface et les résultats de l'étude théorique.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 01: Synthèse bibliographie

Partie 01: Activité biologique

I.1. Généralité sur L'activité antioxydant

I.1.1. Introduction

Dans les systèmes biologiques, la chaîne respiratoire mitochondriale transforme typiquement l'oxygène en molécules d'eau. Cette réaction joue un rôle essentiel en fournissant à la cellule une portion considérable de l'énergie requise pour ses diverses fonctions, sous la forme d'adénosine triphosphate (ATP) (Favier, 2003). Cependant, Il est pertinent de remarquer que L'emploi de l'oxygène entraîne la création des substances réactives de l'oxygène (ERO) à partir d'une fraction limitée de celui-ci (2-5%), ce qui entraîne un processus imparfait (Pincemail et al., 2003). Les recherches menées par Halliwell et Aruoma (1993), Azzi et al. (2004), Soares (2005), Valavanidis et al. (2006), ainsi que França et al. (2007) ont mis en évidence que : Un déséquilibre connu sous le nom de stress oxydatif privilégie les espèces réactives de l'oxygène pro-oxydantes par rapport aux antioxydants qui les contrôlent.

I.1.2. Les effets du stress oxydatif

Le stress oxydatif se caractérise par un désaccord entre la production excessive d'espèces réactives de l'oxygène et la capacité de l'organisme à réparer et à neutraliser les dommages résultant de l'activité oxydative. Les substances actives de l'oxygène sont produites lorsque les pro-oxydants et les antioxydants sont en déséquilibre (ROS) [1-2-3]. Ce sont les radicaux libres qui se forment lorsque la molécule d'oxygène acquiert un électron supplémentaire. Les radicaux libres sont caractérisés par la présence d'électrons non appariés au sein de leurs structures moléculaires [4]. Cette molécule réagit rapidement avec d'autres substances dans le but d'obtenir l'électron dont elle a besoin pour devenir stable, car elle est très instable. Ainsi, lorsqu'un radical libre s'approprie un électron d'une molécule stable adjacente, cette réaction convertit la molécule en un radical libre à son tour, amorçant ainsi une réaction en chaîne [5]. Le monoxyde d'azote NO, Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), le radical hydroxyle (OH°) et l'anion superoxyde (O₂⁻) sont largement reconnus comme étant parmi les principales espèces réactives de l'oxygène [6-7].

I.2. Les antioxydants

L'oxydation catalytique et le rancissement sont des processus auxquels les antioxydants font obstacle en ralentissant ou en stoppant leur progression ils sont naturels ou causés par l'action de différents facteurs (air, lumière, chaleur) [8]. Ces caractéristiques expliquent pourquoi ils sont si populaires comme additifs alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Les radicaux libres et ces molécules peuvent interagir en toute sécurité, limitant ainsi les dommages que la réaction en chaîne pourrait causer aux composants vitaux. Un apport fréquent en antioxydants est essentiel pour maintenir un équilibre favorable, car chaque molécule d'antioxydant ne peut répondre qu'à un seul radical libre [9]. On les trouve couramment dans nos repas, soit comme ingrédients naturels, soit comme additifs alimentaires [10].

I.3. Classification des antioxydants

Trois classifications différentes sont utilisées pour regrouper les antioxydants [11]:

- 1- L'antioxygène synthétique
- 2- Les substances à synergie
- 3- Les antioxygènes végétaux

I.3.1. antioxygène de synthèses

Dans toutes les formulations contenant des graisses insaturées, on trouve des antioxydants synthétiques qui sont parfois combinés avec des extraits de plantes riches en oxydases pour être incorporés dans les phases aqueuses. Ils sont généralement utilisés à des concentrations de 0,02 à 0,05 %, soit dix fois moins que les conservateurs. Ils représentent:

- le butyl-hydroxy-toluène (BHT)
- le butyl-hydroxy-anisole (BHA)
- Gallates de propyle, dodécyle et de octyle.

Tableau I. 1: Quelques exemples d'utilisation contrôlée d'antioxydants artificiels [11].

l'aliment (Sa nature)	L'antioxydant	Maximum concentration (ppm)
Huile de poisson, graisse de volaille, de bœuf, et de mouton, saindoux.	Gallates / BHA individuellement ou en combinaison	200
	BHT	100
Additif alimentaires	Gallates, BHT avec BHA	400
Lait en poudre, soupes, viandes séchée.	Gallate /BHA seuls ou en mélange	200

I.3.2. Substances synergiques

Les effets de certains antioxydants sont renforcés par des molécules qui prolongent souvent la durée de protection, notamment l'acide tartrique, lactique, orthophosphorique et leurs dérivés sodiques, de potassium ou de calcium. Ces composés présentent des propriétés chélatantes vis-à-vis les métaux; cas du fer et du cuivre, connus pour avoir des effets pro-oxydants à faible dose. Cependant, certains de ces produits sont de mauvais chélateurs, ce qui n'est donc peut-être pas la seule explication [12].

Tableau I. 2 : Effet de la combinaison de plusieurs antioxydants en synergie [12].

Concentration des antioxygènes et synergistes dans le saindoux (mg/kg)				
Echelle	Palmitate d'ascorbyte	dl- α -tocophérol	Lécithine	Temp (jours)
Témoin	0	0	0	1
1	250	0	0	4
2	0	50	0	4
3	0	0	700	1
4	250	50	0	17
5	250	50	700	30

I.3.3. Antioxygènes d'origine végétale

Les antioxydants se trouvent principalement dans les plantes. Les tocophérols, les caroténoïdes et les polyphénols sont parmi les antioxydants naturels les plus fréquemment employés dans le secteur alimentaire et pour exploiter leurs bienfaits sur la santé humaine.

I.4. Activités biologiques

Outre les molécules propres à l'organisme, les antioxydants sont également présents dans certains aliments, médicaments et plantes. Ces aliments contiennent également des antioxydants.

I.4.1. Source alimentaire

Certaines substances chimiques ingérées agissent comme des antioxydants dans l'organisme. Les vitamines les plus utilisées sont le sélénium, la vitamine C, E et les carotènes B.

I.4.2. L'acide ascorbique

Aussi nommée vitamine C présente une efficacité notable en tant que réducteur, nécessitant une régénération adéquate de ses propriétés. C'est exact. Les agrumes, les choux, les poivrons et d'autres légumes en contiennent [13].

I.4.3. Médicaments

Les antioxydants s'y trouvent en abondance. Actuellement, des recherches sont menées pour étudier les caractéristiques antioxydantes de classes thérapeutiques particulières, telles que les anti-inflammatoires non stéroïdiens, les bêta-bloquants et d'autres médicaments antihypertenseurs, dans un cadre scientifique et médical.

I.4.4. La vitamine E ou tocophérol

Il piège les radicaux peroxydes et inhibe la peroxydation des lipides membranaires in vivo. On le trouve dans le lait, les œufs, les graines comme : amandes et noix et dans quelque légumes possédant les feuilles vertes [14].

I.4.5. Le B-carotène

A un effet pro-vitamine A, ainsi qu'une capacité à piéger l'oxygène. On la trouve dans la papaye, l'abricot, le melon, les carottes, les épinards et d'autres fruits jaunes [14].

I.5. Antioxydants présents dans la nature

I.5.1. Les flavonoïdes

Les fruits et les fleurs tirent leur couleur principalement des flavonoïdes, des pigments polyphénoliques présents dans la plupart des plantes. Elles présentent de nombreux avantages thérapeutiques, en maintenant une bonne circulation sanguine. Certains sont antiviraux et anti-inflammatoires, d'autres protègent des organismes tels que le foie [15].

I.5.2. Les tanins

On les trouve à des degrés divers dans toutes les plantes. Les substances polyphénoliques présentes dans on attribue à ces plantes une action dans l'arrêt des saignements et la lutte contre les infections. Les végétaux contenant une concentration élevée de tanins sont utilisés pour favoriser la guérison des tissus altérés tels que ceux affectés par l'eczéma ou les brûlures. Elles contribuent également à la contraction des tissus mous, comme dans le cas des varices, et à la régulation des sécrétions excessives, notamment en cas de diarrhée. Durant la fermentation, les tanins jouent un rôle en tant que donneurs de protons envers les radicaux lipidiques libres qui se forment. Ainsi, la peroxydation des lipides génère des radicaux qui, à leur tour, réagissent avec les tanins pour former des structures plus stables, arrêtant ainsi l'oxydation des tanins. Cela crée une réaction en chaîne d'auto-oxydation des lipides [16].

I.5.3. Les coumarines

Les coumarines se présentent sous diverses formes et sont présentes dans un large éventail d'espèces végétales. Les tanins suppriment l'oxydation des lipides membranaires et peuvent absorber les radicaux tels que l'hydroxyle, le superoxyde et le peroxyde. Comme pour les flavonoïdes, l'activité anti-péroxydante des coumarines dépend de certaines exigences structurelles [15].

I.5.4. Les phénols

Une multitude de composés phénoliques est présente allant de molécules de base telles que l'acide salicylique à des composés plus complexes comme le phénol. Une telle molécule est utilisée dans la production synthétique de composés phénoliques, d'aspirine et d'autres produits chimiques plus sophistiqués, avec des glucosides attachés. Les phénols possèdent des qualités antibactériennes et anti-inflammatoires. Les plantes tentent de se défendre contre les maladies et les insectes qui les consomment en les produisant. Antioxydants et anti-inflammatoires, les acides phénoliques en particulier l'acide rosmarinique peuvent également posséder des vertus antivirales. Le dérivé phénolique le plus étudié est le resvératrol, un stilbène de raisin aux puissantes propriétés anti-inflammatoires [15].

I.5.5. Les xanthones

Les activités antibactériennes des xanthones sont les plus connues de leurs caractéristiques pharmacologiques. Ces substances présentent des propriétés antibactériennes, une cytotoxicité ainsi qu'une inhibition spécifique de la monoamine oxydase [17]. La mangiférine, une xanthone, exerce une inhibition de la peroxydation lipidique et possède des propriétés anti-inflammatoires. De surcroît, elle démontre des capacités de rétention des radicaux libres y compris les anions superoxydes, ainsi que l'inhibition de la peroxydation lipidique.

Partie 02 : Inhibiteurs de corrosion

I.2. Généralité

I.2.1. La corrosion : Généralité

Concernant la production de biens et de systèmes dans les industries et les unités de productions emploient tous des métaux. Notre civilisation technologique a toujours été fortement influencée par les équipements que nous utilisons [18]. La plupart des machines, des équipements, des véhicules, des centrales électriques et d'autres structures sont fabriqués à

partir de matériaux métalliques. Cela inclut les composants électriques durables qui contiennent de nombreux éléments métalliques et sont utilisés dans la fabrication de connecteurs. Les connecteurs sont créés à partir de pièces métalliques. En outre, la résistance des objets métalliques à la corrosion et à l'usure a un impact significatif sur leur durabilité [19]. De manière générale, la corrosion se réfère à une réaction chimique entre un matériau métallique et son environnement, conduisant à une détérioration ou à une attaque du matériau. Différents termes sont utilisés pour définir la corrosion. Il existe de nombreuses utilisations du concept de corrosion, notamment en ce qui concerne les matériaux non métalliques en général [20]. Elle entraîne une perte de matière ou la dissolution d'un des éléments de la substance environnementale. Par ce concept, on entend les conséquences, à la fois favorables et défavorables, de la corrosion, comprenant la détérioration des matériaux causée par l'absorption des éléments présents dans l'environnement. Par exemple, lorsque l'acier absorbe de l'hydrogène, ce qui entraîne une corrosion et une fragilisation. En conséquence, le matériau se fragilise, ce qui modifie ses caractéristiques mécaniques [21]. En fonction de l'environnement, un métal peut commencer à se décomposer en raison de corrosion chimique, biochimique ou même électrochimique. La corrosion chimique, comme l'oxydation de l'acier, est une réaction entièrement chimique qui se produit à l'interface où la surface d'un matériau rencontre un gaz ou un liquide. Elle se produit généralement à des températures élevées, sans transfert d'électrons. Acier inoxydable. En revanche, concernant la détérioration électrochimique elle représente un ensemble unique de défis. Un électrolyte doit être présent. Bien que les causes engendrant la corrosion varient, les réactions électrochimiques sont les plus courantes. En raison de la présence simultanée de deux métaux, une réaction électrochimique est presque toujours impliquée. Un métal qui se corrode et un liquide oxydant qui joue le rôle de catalyseur. La corrosion des métaux en milieu aquatique est un processus électrochimique qui implique la survenue de deux réactions électrochimiques ou plus à la surface du métal. Il existe deux types de dégradation : les produits de corrosion solides et les espèces dissoutes dans le milieu. Dans les deux scénarios, la transformation du métal résulte à une réduction de la force du système. Un exemple couramment cité de ce phénomène est la formation de rouille sur l'acier, qui correspond à un état de basse énergie. Cet exemple illustre la transformation d'un métal, à titre d'exemple, le fer se convertit en un produit non métallique de corrosion, comme la rouille. En général, La corrosion des métaux est souvent causée par un processus d'oxydoréduction non réversible impliquant une substance oxydante présente dans l'environnement et le métal [22].

La figure I.1 démontre la représentation sous forme schématique de ces trois composants [23].

- ❖ Anode (site de corrosion),
- ❖ Electrolyte (H₂O, sol, acide, etc.)
- ❖ Connexions électriques entre l'anode et la cathode du processus de corrosion, la solution électrolytique relie l'anode et la cathode, créant ainsi une voie pour le flux ionique. En même temps, il y a un chemin électronique à travers le métal. Une réaction électrochimique se produit, impliquant l'échange d'électrons entre ces deux points. Ce transfert d'électrons conduit à l'apparition d'un courant continu dans la cellule de corrosion.

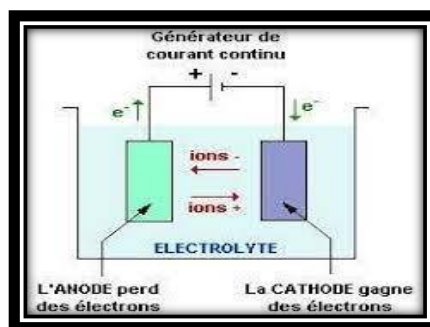


Figure I.1. Composants d'une cellule électrochimique qui provoque la corrosion.

De nombreux problèmes se posent lorsque des processus électrochimiques primaires se produisent simultanément sur les parties cathodique et anodique du matériau, différentes problématiques se manifestent.

Voici quelques exemples d'altérations engendrées par la corrosion [24] :

1. Réaction anode : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
2. la Réaction cathode : selon le type de milieu on a :
 - a) milieu type acide : $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \nearrow$
 - b) Environnement acide aéré : $4e^{-} + O_2 + 4H^{+} \rightarrow 2H_2O$
 - c) Environnement neutre ou basique : $4e^{-} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4OH^{-}$

I.2.2. Répercussions sociales et environnementales de la corrosion

Les problèmes à résoudre englobent des questions telles que la réduction de la sécurité publique, les dangers pour les travailleurs, la destruction des forêts nationales, la sécurité nationale et la sécurité énergétique. Tous ces éléments illustrent les répercussions néfastes de la corrosion et son impact sur la vie en société.

I.2.3. Facteur économique de la corrosion

Pour une longue durée, les experts en science de corrosion font des progrès considérables dans la création de technologies de corrosion améliorées. Des avancées dans le développement de technologies sophistiquées, des techniques de gestion efficaces et une compréhension approfondie sur l'aspect critique des bonnes pratiques de gestion. Il existe un besoin urgent de contrôle de la corrosion au niveau mondial, La recherche a cependant montré que des changements significatifs dans la gestion industrielle, des restrictions gouvernementales et l'incorporation de nouvelles technologies sont encore nécessaires pour l'application des stratégies de contrôle de la corrosion les plus récentes [25].

I.3. Prévention et lutte contre la corrosion

I.3.1. Introduction

Tous les matériaux sont soumis à diverses contraintes quotidiennes qui les rendent vulnérables à la corrosion, il est donc nécessaire de les protéger efficacement. Dès que l'on parle des métaux ferreux (fonte, acier,...) ou non ferreux (zinc, aluminium,...) des problèmes de corrosion apparaissent à partir du premier traitement. Il est réalisable de protéger le matériau en lui-même (via une sélection soignée, des formes appropriées, etc.), sa surface (au moyen de revêtements ou d'autres traitements de surface) et l'environnement auquel il est exposé.

I.3.2. Inhibiteurs de corrosion

I.3.2.1. Définition

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [26-27], un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est utilisée à faible concentration dans un environnement peu corrosif. De manière similaire, la norme ISO 8044 donne une définition d'un inhibiteur comme une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration déterminée pour être efficace et qui aussi réduit la vitesse de corrosion sans affecter la qualité du produit ou modifier radicalement la concentration de tout agent corrosif présent dans le milieu agressif" [19]. On réfère à une approche novatrice dans la prévention de la corrosion. Les agents de protection contre la corrosion sont des substances incorporées en petites quantités dans les environnements corrosifs, ils ont la particularité d'influencer les processus électrochimiques de corrosion sans participer directement à ces réactions [28].

I.3.2.2. Caractéristiques

Un inhibiteur de corrosion doit présenter certaines qualités fondamentales. Tout d'abord, il doit être capable de réduire la corrosion des métaux tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il faut également qu'il maintienne la stabilité des espèces présentes dans le milieu tout en exprimant une stabilité dans la gamme de température utilisée et en présence d'autres composants du milieu. L'efficacité à basse concentration est également cruciale. Enfin, l'inhibiteur doit être inerte dans la plage de température particulière prise en compte.

I.3.2.3. Classification d'inhibiteurs

Ce sont des substances ajoutées en petites quantités à des milieux corrosifs afin d'influencer les processus électrochimiques sans y participer directement. Ils se distinguent par une vaste gamme de propriétés et de méthodes d'inhibition; ce qui permet de les classer en plusieurs catégories distinctes [29] :

Il existe deux types des inhibiteurs, en fonction de leur nature [30] :

- Les inhibiteurs organiques sont largement utilisés dans divers domaines, et sont reconnus pour être respectueux de l'environnement. Ils sont actuellement les plus utilisés pour des raisons environnementales [30].
- Les inhibiteurs minéraux ou anions inorganiques peuvent être des cations ou des anions, tel que l'ion chrome CrO_4^{2-} qu'est l'un des inhibiteurs anioniques, ainsi que les ions nitrites passivant NO_2^- . Cependant, il convient de noter que les anticorrosifs organiques sont à être employés avec extrême précaution et uniquement en cas d'urgence, car ils peuvent être extrêmement toxiques [19].
- ❖ **Il existe quatre scénarios en fonction du processus électrochimique à inhiber**
 - Cathodique, qui réduit la diffusion ou la concentration de l' O_2 ou du proton H^+ dans l'eau pour ralentir les réactions de réduction de ces espèces,
 - Les inhibiteurs anodiques agissent en ralentissant la vitesse respective des réactions anodiques sur la localisation anodique.
 - Réduire la rapidité de formation d'oxydes métalliques, entraînant ainsi un ralentissement de la dégradation. Optimiser le potentiel de corrosion en intensifiant la dissolution du métal, ce qui favorise la création d'un revêtement protecteur à partir de produits de corrosion insolubles. De cette manière, ils contribuent à réduire le potentiel de corrosion induit par des éléments qui favorisent la corrosion [31-32].

❖ **Un troisième type de classification pourrait être possible, en fonction du mécanisme de réaction impliqué**

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption et ceux qui agissent par osmose sont généralement les mêmes. Les agents d'étouffement organiques interrompent l'activité du milieu corrosif à la surface du métal. Ils se fixent principalement grâce à leurs groupes fonctionnels actifs, comme les groupes polaires (-COOH, -PO₃H₂, SO₃H) ou les doublets électroniques des (O, N, S...) sont également significatifs [33].

Ces différents centres réactifs ont la capacité d'engager des échanges d'électrons avec le métal, ce qui peut mener à la formation d'oxydes métalliques [34]. Les métaux réagissent entre eux pour produire des complexes. Parmi les inhibiteurs de cette catégorie, ceux qui se lient par adsorption chimique sont généralement plus efficaces que ceux qui se lient par adsorption physique. Lorsqu'il y a chimisorption, la molécule inhibitrice agit en tant que donneuse d'électrons tandis que le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons. Cela entraîne une augmentation de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal et/ou la formation de complexes. Cette réaction contribue à la création d'une couche protectrice, essentielle pour prévenir la corrosion.

- ❖ Les matériaux connus sous le nom d'inhibiteurs de minéraux oxydants empêchent les minéraux de s'oxyder. Les produits anti-corrosion contribuent au renforcement de la pellicule d'oxyde/hydroxyde se formant naturellement à la surface du métal, ou augmentent le potentiel de corrosion du matériau jusqu'à la construction d'une couche protectrice passive. Cela favorise la passivation spontanée du métal, conduisant à la formation d'une couche protectrice. Parmi ces inhibiteurs, l'ion chromate CrO₄⁻² est reconnu comme plus efficace, Cependant, son utilisation est restreinte en raison de son potentiel cancérigène et de sa toxicité. Parmi les inhibiteurs figurent également les molybdates et le tungstate, ainsi que les nitrates et les nitrites. Il est important de vérifier continuellement la concentration lors utilisation. De ces ions a absorbance lente.
- ❖ Les inhibiteurs agissent en provoquant la formation d'une couche de sels insolubles ou de composés métalliques à la face du matériau par précipitation ou par réaction chimique. Par exemple, lorsque les silicates, phosphates et polyphosphates entrent en contact avec des cations métalliques, ils précipitent souvent sous forme de couche. Cette couche formée agit comme une barrière physique et chimique qui protège le métal de la corrosion. D'autres inhibiteurs de type cation métallique tels que les ions Ca²⁺ ou Zn²⁺, et du fait d'une réduction de la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau, une hausse du pH

local peut entraîner la précipitation de ces substances à la surface du métal. Aucun des trois groupes n'est cependant entièrement suffisant, car chaque groupe de catégorisation peut avoir son propre ensemble de caractéristiques, même si le même inhibiteur est utilisé dans chaque catégorie de catégorisation. Actuellement, les études de recherche se concentrent sur l'exploration des propriétés des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tanins et les acides aminés. Ces composés ont suscité un intérêt particulier [35].

I.3.2.3.1. Inhibiteurs de corrosion dans milieux acide: Comportement

Dans le secteur industriel, les milieux acides sont fréquemment utilisés, notamment pour le dégraissage chimique du titane, de l'acier inoxydable et de l'échantillon. Des solutions aqueuses d'acides inorganiques et organiques sont utilisées dans ces processus de nettoyage. Dans ces situations, le choix d'un inhibiteur ou d'une composition d'inhibiteur est d'une importance primordiale, car il dépend des circonstances spécifiques liées au type d'acide utilisé et au mécanisme de corrosion en jeu. Divers éléments, notamment la composition chimique, la température et l'environnement, interviennent dans le mécanisme de corrosion ainsi que la présence de matières organiques ou inorganiques dissoutes dans la solution. Ces différents éléments doivent être pris en compte que Le choix adéquat de l'inhibiteur est essentiel pour garantir une protection efficace contre la corrosion [36]. Généralement, trois types de composés différents sont utilisés lorsqu'il s'agit d'acide. Dont, on cite les composés azotés qui sont des molécules contenant un centre actif azoté [36]. Généralement, trois types de composés différents sont utilisés lorsqu'il s'agit d'acide. Dont, on cite les composés azotés qui sont des molécules contenant un centre actif azoté [36]. Les composés soufrés sont des molécules contenant un centre actif soufré, comme les amines. Les composés soufrés et les alcools acétyléniques sont deux types de composés soufrés. En général, l'industrie utilise des mélanges de divers matériaux comme inhibiteurs de décapage. Parmi ces inhibiteurs, on trouve fréquemment des amines de haut poids moléculaire. Les inhibiteurs de décapage sont des substances qui empêchent ou réduisent le processus de décapage des aliments. Certains des inhibiteurs utilisés dans les mélanges peuvent agir comme des inhibiteurs cathodiques. Ils ralentissent le processus d'oxydation en retardant la réduction cathodique des cations d'hydrogène. D'autres inhibiteurs agissent en formant des films protecteurs qui empêchent les cations d'hydrogène de pénétrer et de provoquer des réactions corrosives. Ces mécanismes contribuent à ralentir la corrosion et à protéger les matériaux contre les dommages causés par les agents décapants [37].

I.4. Méthodologie d'étude d'inhibiteurs de corrosion

I.4.1. Courbes de polarisation

Grâce à des courbes courant-tension stationnaires, nous avons pu évaluer la rapidité de la corrosion et expliquer la formation de la couche inhibitrice. En réalité, la constance du courant électrique sur une large plage de températures suggère que la surface du matériau possède une couche protectrice qui le protège de la corrosion. La couche en question agit comme une barrière, empêchant de manière notable la réaction de corrosion de se dérouler de façon significative, assurant ainsi la stabilité du courant électrique à travers le matériau.

La gamme dynamique de la tension de choc appliquée fait référence à la plage de tensions utilisées pour générer les courbes de polarisation. Une force électromotrice est appliquée dans ces graphiques entre une électrode de référence et une électrode de travail. Un courant persistant finit par trouver un équilibre. Un aspect à prendre en compte lors de l'estimation du courant permanent est la distance physique entre l'électrode de travail et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

En fonction de l'étape qui constitue le facteur limitant de la réaction, deux modes de contrôle cinétique peuvent être identifiés. Ces modes de contrôle déterminent la manière dont la réaction électrochimique progresse [38]. Le transport de matière et le transfert de charge à travers l'interface métal/électrolyte constituent des aspects essentiels de l'activation dans la corrosion. Lorsque la corrosion est un processus hétérogène, la règle de Butler-Volmer est observée dans les courbes de polarisation des réactions activées.

$$i = i_{corr} \cdot e^{\alpha_A \cdot n \cdot F / RT \eta} - e^{(1-\alpha_C) \cdot n \cdot F / RT \eta}$$

Où:

i_{corr} : La densité de courant d'échange,

i : La densité de courant,

α_A et $\alpha_B = (1 - \alpha_C)$: Les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique,

η : La surtension de l'électrode ($E - E_{corr}$).

Leur tracé semi-logarithmique révèle l'existence de deux branches linéaires, appelées lignes de Tafel, d'équation éloignée de l'équilibre.

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$$

Les inclinaisons des lignes, exprimées par les coefficients de Tafel, ainsi que la densité de courant d'échange i_0 , sont des paramètres importants liés aux vitesses des réactions partielles anodiques et cathodiques à l'équilibre. Ils sont utilisés pour caractériser le mécanisme de

réaction et la vitesse de dissolution [19]. La loi de Tafel est observée dans les courbes de polarisation des réactions à diffusion contrôlée pour les faibles surtensions. Par contre et pour des surtensions élevées, le courant devient saturé et la diffusion des espèces électroactives est limitée. La cinétique de la réduction de l'oxygène dissous dans un milieu aqueux aéré, qui constitue généralement l'étape limitant, est contrôlée par le flux de diffusion des espèces à l'interface électrode/solution. Ce flux de diffusion joue un rôle essentiel dans la détermination de la vitesse de la réaction chimique et de l'intensité du courant.

Détermination d' I_{corr} par la méthode d'extrapolation des lignes de Tafel.

Avec cette approche, seule une polarisation d'activation pure est possible. L'équilibre entre les taux d'oxydation et de réduction est rompu lorsqu'une électrode est exposée à un potentiel autre que celui de sa capacité de corrosion.

Voici les effets de ce déséquilibre :

$$I = i_a - i_c$$

Lorsque le potentiel imposé dépasse le potentiel de corrosion ($E > E_{\text{corr}}$), le courant résultant (I) prend une nature anodique et une augmentation de i_a par rapport à i_c favorise l'oxydation du métal. Cela crée un déséquilibre en faveur du potentiel de corrosion. En revanche, en cas de potentiel imposé inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{\text{corr}}$), le courant résultant (I) demeure cathodique, le potentiel de corrosion est réduit. Lorsque $i_c > i_a$, I est donc cathodique, et dans cette situation il y a un déséquilibre en faveur du potentiel cathodique ($E < E_{\text{corr}}$). La réaction de réduction est en faveur. Les deux mécanismes sont actifs à faible polarisation. Seul l'anodique est affecté lorsque la polarisation est forte. Nous avons une ligne de Tafel cathodique lorsque seul le processus cathodique intervient à des surtensions élevées ($I = i_c$). Le potentiel de corrosion est extrapolé pour déterminer la valeur d' I_{corr} , qui est ensuite calculée visuellement en projetant les lignes de Tafel - anodiques ou cathodiques sur la valeur d' I_{corr} .

➤ Corrélation d' i_{corr} et vitesse de corrosion

La loi de Faraday peut être employée pour démontrer la liaison entre la quantité de matière réduite ou oxydée à chaque électrode lors de l'électrolyse et la quantité d'énergie qui circule à travers la cellule de corrosion, ainsi que la quantité de corrosion qui se produit. Soit m la masse de l'électrode pendant le processus d'évaporation ou de dépôt.

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

La masse molaire (M) est exprimée en grammes par mole (g/mol) pour l'espèce dissoute ou dissociée. Pendant une période de temps t (s), le courant de corrosion (i) traverse la cellule, et la constante de Faraday (F) est égale à 96 500 coulombs par mole. Le nombre d'électrons participant au processus d'oxydation est désigné par la lettre n . Ces approches stationnaires sont toutefois insuffisantes pour décrire des systèmes complexes.

I.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Permet d'étudier la réaction d'une électrode à différentes fréquences de modulation sinusoïdale de faible amplitude. En utilisant la courbe stationnaire $I=f(E)$ pour analyser l'action de l'inhibiteur, cette approche temporelle offre une opportunité de mieux comprendre son mode d'action. Même en présence d'une couche protectrice sur le métal, il est envisageable d'étudier la fonction de l'inhibiteur dans divers processus se déroulant à l'électrode, comme le transfert de charge, la diffusion et l'adsorption. Les résistances de transfert et de polarisation obtenues via cette méthode permettent d'évaluer la vitesse de dégradation [39].

I.5. Approches d'analyse de la surface

Cette corrosion peut résulter d'interaction de matériaux avec leur environnement, qui se manifeste à leur surface. Il est essentiel de comprendre la structure et la composition de cette surface dans les moindres détails pour comprendre les processus chimiques ou électrochimiques qui conduisent à la corrosion. Pour que l'analyse proposée soit couronnée de succès, il faut choisir l'instrument analytique optimal parmi les possibilités offertes.

I.5.1. Microscopie électronique à balayage

L'utilisation simultanée de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) constitue une approche polyvalente pour l'analyse de divers matériaux inorganiques, ce qui en fait à la fois un outil de contrôle régulier et une démarche d'investigation forte. En outre, cette approche permet l'examen quantitatif d'échantillons de grande taille ainsi que de pièces dont une surface qui ne dépasse pas quelques centimètres carrés. Cette approche offre la possibilité d'analyser les échantillons à des résolutions élevées, permettant ainsi une observation fine de leur structure et une identification précise de leur composition chimique. Cette technique offre la possibilité d'examiner l'infra-structure chimique des échantillons, ce qui permet une meilleure compréhension de leurs propriétés et de leurs caractéristiques à l'aide d'une lentille électromagnétique, ce faisceau est focalisé sur l'échantillon (figure I.2). L'amplitude des

électrons réémis est influencée par l'orientation et la composition de la surface. La capacité de résolution du microscope électronique à balayage (MEB) est déterminée par la taille de la zone à partir de laquelle le signal est utilisé pour générer l'image. Avec les électrons secondaires, la résolution est d'environ 5 nm, tandis qu'avec les électrons rétrodiffusés et les rayons X, elle peut aller de 1 à 4 μm . Cela permet un grossissement pratique allant jusqu'à 50 000 fois. De plus, la profondeur de champ du MEB, qui est la distance sur l'axe optique où l'image est nette, est environ 100 fois supérieure à celle d'un microscope optique. À un grossissement de 100 x, tandis qu'à un grossissement de 2000 x, elle est d'environ 30 μm , ce qui permet des observations plus approfondies. Les surfaces de rupture sont un exemple de surfaces surélevées [40].

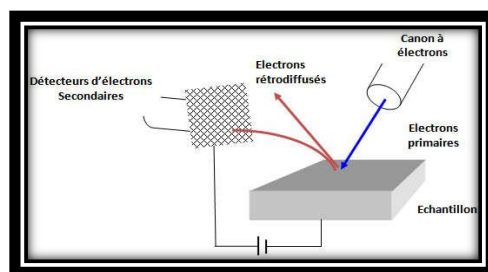


Figure I.2. Représentation schématique des interactions électron-matière.

Les échantillons ne nécessitent aucune préparation particulière pour l'observation par MEB, à condition qu'ils soient électriquement conducteurs. Cet instrument est unique ce qu'il permet une observation directe de la surface des échantillons. Le MEB, lorsqu'il est utilisé conjointement avec un spectromètre à rayons X, peut effectuer des études chimiques sur des quantités extrêmement minuscules de matériau, obtenir des photos du matériau, ou encore générer des images qui indiquent la distribution spatiale du matériau.

I.5.2. Spectrométrie photo électronique X

Méthode Spectroscopie photoélectronique rayons X (XPS) très essentielle pour examiner en profondeur la surface et déterminer le niveau d'oxydation du matériau. Un générateur de rayons X émet des photons mono-énergétiques d'une énergie de $h\nu$ qui sont dirigés vers la surface analysée. À l'aide d'un spectromètre, il est possible de mesurer les atomes qui sont émis du matériau solide après que les photons l'ont traversé et provoqué leur ionisation [41]. La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique de caractérisation qui permet d'explorer la composition chimique de la surface d'un matériau. À des profondeurs variables, tous les éléments, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, peuvent être identifiés dans la

composition chimique de la surface, généralement entre 1 nm et 100 nm. La résolution spatiale typique de la technique est de l'ordre de 1 à 10 nanomètres. Le traitement des données permet d'obtenir les fractions atomiques et le type de liaisons chimiques. Cette méthode d'analyse ne comporte aucune intrusion.

I.5.3. Spectroscopie de Masse LCMS/MS

Pour identifier et/ou quantifier avec précision une gamme de produits chimiques, la chromatographie liquide-spectrométrie de masse est une méthode analytique qui associe les capacités de la spectrométrie de masse et de la chromatographie liquide. Le système HPLC utilisé par la LCMS-MS vaporise l'échantillon en minuscules gouttelettes lorsque les phases mobiles du liquide sortent de la colonne. Ces gouttelettes s'évaporent rapidement et libèrent les molécules ionisées de l'analyste, qui sont ensuite distinguées par spectrométrie de masse.

I.5.3.1. Performance du couplage LCMS/MS

Le processus de séparation d'un mélange pour identifier la majorité de ses composants

- Présenter le plus haut degré de sensibilité
- Fournir autant d'informations structurales que possible
- Être sélectif (identification d'un constituant particulier)
- Être universel, c'est-à-dire détecter toutes les substances chimiques éluées Permettre une recherche quantitative.

Chapitre II

Techniques expérimentales & Matériaux

Chapitre 02 : méthodes expérimentales et matériaux

II.1. Présentation de genre scorzonera

La plupart des scorsonères (Asteraceae) se trouvent dans les régions sèches d'Asie et d'Europe. Elle comprend 23 espèces chinoises, 90 espèces européennes dispersées sur le continent et des espèces algériennes. Les espèces de *Scorzonera undulata* comprennent : *Scorzonera lacinata* L, *Scorzonera fasciata* Pomel, *Scorzonera pygmaea* S. et Sm, *Scorzonera alexandrina* Boiss, *Scorzonera caespitosa* Pomel, *Scorzonera coronopifolia* Desf, Vahl et Ball. Cependant, les buissons Guiss ne font pas partie de l'espèce *Scorzonera undulata*, à l'exception de *Scorzonera deliciosa* (SSP Vahl) et *Scorzonera alexandrina* Boiss (SSP *Alexandrina* Boiss) [1] poussent dans les collines, les déserts et le Sahara. Le genre scorsonère a été utilisé dans la cuisine et comme source de médicaments à travers l'Europe et l'Asie [2].

II.1.1. Répartition géographique

Cette espèce vit dans les zones arides, les montagnes (Algérie) et le nord du Sahara.

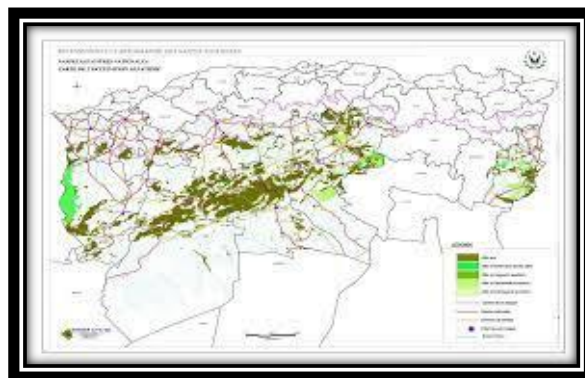


Figure II.1. Distribution géographique de *scorzonera Undulata*.



Figure II.2. Photos de *scorzonera Undulata* dans la région de la récolte.

II.1.2. Description botanique

C'est une plante vivace qui peut atteindre une hauteur maximale de 20 cm. Les feuilles de la rosette sont longues et minces, de couleur gris verdâtre, avec des bords ondulés. L'involucre présente des bractées vertes lancéolées, les bractées internes étant plus longues que les externes. Les bractées sont également vertes, lancéolées, avec des bords membraneux et des pointes recourbées. Fleurs en capitules pédonculés, tous ligulés. Les ligules ont une base plus foncée et sont coniques, rose rougeâtre, dentées au sommet. Les deux branches du style sont entourées d'un tube composé de cinq étamines aux anthères violettes. Les fruits ont de nombreuses gouttières et de longues rênes. Cinq d'entre elles sont plus grandes que les autres soies [3].

II.2. Classification botanique

Sous-embranchement : Angiosperme.

Classe : Dicotylédones.

Sous-classe : Gamopétales.

Ordre : Asterales.

Famille : Asteraceae.

Genre : *Scorzonera Undulata* Vahl.

Sous espèce : *Deliciosa*.

Nom Douiri : Alemen.

Nom Arabe : Guiz.

Nom Français : Scorzonère à feuilles ondulées.

II.3. Utilisation traditionnelles

Le symbole de guérison italien connu sous le nom de scorsonère, censé de protéger contre les morsures de serpent, est à l'origine du nom "scorsonera". Le mot scorsonère signifie "guérison" en italien [3].

II.4. Techniques expérimentales & Matériaux

II.4.1. Méthode d'extraction

Les flavonoïdes sont extraits à l'aide de la méthode de Markham (1982), modifiée en fonction de Bruneton (1993) méthode. Basée sur la capacité des flavonoïdes à se dissoudre dans les solvants organiques. La première étape de cette procédure d'extraction implique l'utilisation du méthanol comme solvant afin de dissoudre les flavonoïdes. Dans la seconde étape suivante, on emploie de l'éther diéthylique pour extraire les génines non liées, l'utilisation de l'acétate d'éthyle permet d'extraire les monoglycosides, quant au n-butanol, il est utilisé pour extraire les di- et triglycosides. Le méthanol est utilisé pour extraire les flavonoïdes du matériel sec et finement broyé. Sous pression réduite, le macérât subit une filtration sur un Büchner, ensuite il est chauffé à 38 °C et évaporé à basse pression (Rota Vapor, Büchi 461, Allemagne). Ensuite, trois lavages séquentiels à l'éther de pétrole (v/v) éliminent les cires, les lipides et la chlorophylle du filtrat pour produire une phase aqueuse. Au cours de cette méthode expérimentale, la phase aqueuse est combinée avec de l'éther diéthylique selon un rapport volumique spécifique, conduisant ainsi à la formation d'une phase organique renfermant des flavonoïdes aglycones ainsi que des aglycones méthoxylés. Cette fraction organique est ensuite utilisée pour séparer les flavonoïdes en différentes phases, à savoir les aglycones, les monoglycosides, et les di- et triglycosides. Dans un troisième traitement, la fraction aqueuse résultante subira une extraction au méthanol pour extraire les flavonoïdes de la matière sèche préalablement broyée. Le macérât résultant est soumis à l'appareil de Büchner sous vide et la fraction est ensuite évaporée à basse pression à une température de 38 °C pour sa concentration, afin d'éliminer les cires, les lipides et la chlorophylle. Trois lavages consécutifs sont effectués en utilisant de l'éther de pétrole afin d'obtenir une phase aqueuse pure. Cette phase aqueuse est ensuite combinée a de l'éther diéthylique dans un rapport volumique, formant une nouvelle phase organique ; et ce résulte en la présence des flavonoïdes aglycones et des aglycones méthoxylés. Ces composés sont ensuite utilisés pour séparer les flavonoïdes en différentes phases, incluant les aglycones, les monoglycosides, et les di- triglycosides. À la dernière étape, on retrouve principalement la

majorité des flavonoïdes glycosylés les plus polaires. Les quatre phases obtenues auparavant sont ensuite concentrées par évaporation à basse pression.

II.4.2. Screening phytochimique

Un ensemble d'approches et de processus appelés criblage phytochimique est utilisé pour examiner les parties organiques d'une plante qui sont présentes à l'état naturel. À l'aide de réactions de caractérisation qualitative, le criblage phytochimique permet l'identification et la localisation de divers métabolites bioactifs présents dans les tissus végétaux de la zone étudiée de la plante. Ce processus repose sur des réactions basées sur des tests de solubilité des composants, sa précipitation et sa turbidité, de virement de couleur à l'aide de réactifs selon la spécificité de famille chimique, en plus de l'observation sous rayons ultraviolets (UV).

II.4.3. Dosage des flavonoïdes

1) Principe

La méthode utilisée pour déterminer le taux de flavonoïdes actuelle dans les extraits; cela repose sur la création de liaison entre l'ion aluminium (Al^{+3}) et ces flavonoïdes. En adaptant l'approche décrite par Topçu et al. (2007), il est possible de réaliser la détermination des flavonoïdes sur une microplaque à 96 puits en effectuant quelques ajustements.

2) Instrument

Lecteur microplaque (**Perkin Elmer, Enspire**) mesure l'absorbance de la solution

3) Réactifs utilisés

- 1- 1 M Potassium acétate (CH_3COOK)
- 2- 10% nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3, 9H_2O$)
- 3- Extrait de plante
- 4- Eau distillée
- 5- Quercétine (Flavonoïde)
- 6- Méthanol

4) Processus

A- L'extrait

- 1- 50 μ l (S_2) d'extrait de plante est couplée à 130 μ l méthanol (MeOH).
- 2- 10 μ l (S_1) de CH_3COOK (potassium acétate) est Combinez a 10 μ l de ($Al(NO_3)_2, 9H_2O$) (nitrate d'aluminium)
- 3- Temp de réaction approximativement 40 minutes.

- 4- Effectuez une lecture à 415 nm.
- 5- Préparez un blanc échantillon à base de méthanol : Mélangez 50 µl d'extrait avec 150 µl de méthanol.

B- Pour l'étalon

➤ Préparation de la gamme d'étalon de la Quercétine

- 1- 1 mg de Quercétine est dissoudre dans 5 ml de méthanol, Concentration 0,2 mg/ml (Sm).
- 2- Transférer 50 µl de chaque dilution a la microplaque (96 puits).
- 3- Additionnée 130 µl du méthanol (MeOH).
- 4- Additionnée 10 µl de potassium acétate (S₁) et 10 µl du nitrate d'aluminium.
- 5- Temp de réaction approximativement 40 minutes.
- 6- .Effectuer une lecture à une longueur d'onde de 415 nm.

II.4.4. Dosage des polyphénols

1) Principe

La quantité totale de polyphénols sera évaluée selon la méthode de Folin-Ciocalteu (Singleton et Rossi, 1965), en utilisant un protocole en microplaque détaillé par **Muller et ses collaborateurs (2010)**. Le réactif FCR, composé d'un mélange d'acide phosphotungstique (H₃PW₁₂O₄₀) et d'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀), subit une réduction lors de l'oxydation des phénols, engendrant un mélange d'oxydes de tungstène (W₈O₂₃) et de molybdène (Mo₈O₂₃). La formation d'une teinte bleue est en relation directe avec la concentration totale de phénols dans l'échantillon, et une absorption maximale est observée autour de 750-765 nm.

2) Instrument

Réactifs

- 1- Na₂CO₃ de 7,5% (Carbonate de sodium)
- 2- FCR (Folin-Ciocalteu réactif)
- 3- Acide Gallique
- 4- Eau distillé, Méthanol

Mode opératoire

1- Élaboration d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 7,5%.

On dissout 7,5 grammes de Na_2CO_3 dans un volume d'eau distillée de 100 ml.

2- élaboration de l'extrait de plante

On dissout une masse de 1 mg d'extrait dans 1 ml d'eau distillée (ou de méthanol).

3- Préparation de solution Folin Ciocalteu (FCR) (dilution 1:10)

En ajoutant 9 ml d'eau distillée à 1 ml de la solution concentrée de FCR (2M), on obtient la solution finale.

➤ Procédure

Pour obtenir la solution de test, on mélange 20 μl d'extrait de plante avec 100 μl de FCR dilué (1/10), puis on ajoute 75 μl de la solution de carbonate de sodium à 7,5%. Après une incubation de 2 heures à l'obscurité, la lecture est effectuée à une longueur d'onde de 765 nm. Un blanc est préparé de manière semblable en substituant l'extrait par du méthanol.

➤ Gamme d'étalonnage

Préparation de gamme de l'acide gallique :

La solution S_1 est obtenue en dissolvant 0,5 mg d'acide gallique dans 5 ml de méthanol, ce qui donne une concentration de 0,2 mg/ml. Ensuite, 20 μl de chaque dilution sont transférés dans une microplaque, suivis de l'ajout de 100 μl de FCR dilué (1:10) et 75 μl de solution de carbonate de sodium à 7,5%. Après une incubation de 2 heures, la lecture est effectuée à une longueur d'onde de 765 nm.

II.4.5. Étude de l'activité antioxydante et antibactérienne à l'aide de tests comme le DPPH, ABTS, GOR, Phenantroline, CUPRAC, le pouvoir réducteur et l'activité antibactérienne.

II.4.5.1. L'activité antioxydante Par test DPPH

1) Principe

La méthode de spectrophotométrie est mise en œuvre pour évaluer l'activité anti-radicalaire libre avec le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle) conformément à la description de Blois en 1958. Le α -tocophérol, l'acide butylhydroxyanisole (BHA) et l'acide butylhydroxytoluène (BHT) sont utilisés comme standards.

2) Instrumentation

Pour effectuer la mesure, un lecteur de microplaque à 96 puits doté d'une capacité de 200 µl par puits est utilisé.

3) Réactifs utilisés

- 1- DPPH
- 2- α-tocopherol
- 3- Ethanol
- 4- BHT
- 5- BHA
- 6- Catéchine ou Quercetine
- 7- Extrait testé

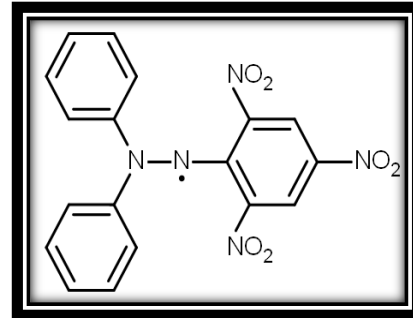


Figure II.3. DPPH

4) Préparation du DPPH

La préparation de la solution du radical DPPH nécessite la dissolution de 6 mg de DPPH dans 100 ml de méthanol. Cette solution de DPPH sera conservée à une température de -20°C dans l'obscurité. La mesure de l'absorbance de cette solution est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre, en utilisant une longueur d'onde de 517 nm avec une tolérance de 0,5 nm.

5) Procédure

DPPH + extrait respectivement (160 µl + 40 µl) /révélation a 517.

II.4.5.2. Activité de piégeage ABTS

1) Principe de la réaction

La méthode de Bishnu P. Marasini et al. (1999) est utilisée pour déterminer l'activité de l'α-Chymotrypsine.

2) Instrument

Le choix du dispositif de mesure comprend un spectrophotomètre avec une cuve de 3 ml ou un lecteur de microplaque.

3) Réactifs

- 1- CaCl₂
- 2- α-chymotrypsin (bovine pancreas).
- 3- Tris-HCl.

4- N-succinyl-L-phenylalanine-p-nitroanilide.

5- α -Tocophérol, BHA.

4) Procédure

Pour évaluer l'activité d'inhibition de l' α -chymotrypsine, le tampon Tris-HCl à 50 mM, pH 7,6, contenant 10 mM de CaCl_2 a été utilisé. Les composés testés ont été préparés à différentes concentrations et incubés avec la α -chymotrypsine (pancréas bovin) à concentration finale: 12 unités/ml (préparée dans le tampon susmentionné) pendant 25 minutes à 30°C. La réaction a été initiée en utilisant le N-succinyl-L-phénylalanine-p-nitroanilide à concentration finale : 0,4 mM préparée dans le même tampon. Le changement d'absorbance par la p-nitroaniline libérée a été surveillé en continu à 410 nm [4]. Les expériences ont été effectuées en triplicata, dans un volume final de 200 μl , en utilisant le lecteur de microplaques. (Spectra Max M₂, Molecular Devices, CA, USA).

II.4.5.3. Essai de piégeage Galvinoxyl radical (GOR)

1) Principe

Le Galvinoxyl radical (GOR) est calculée selon la méthode de Shi et al (2001)

2) Instrument utilisés

Lecteur de microplaque

3) Réactifs utilisés : Galvinoxyl, free radical

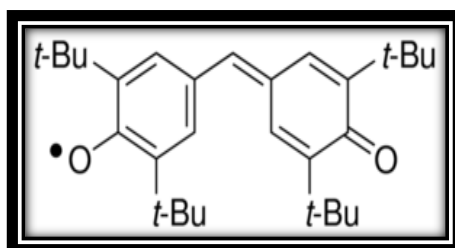


Figure II.4. Galvinoxyl

4) Mode opératoire

160 μl (0,1 mM Galvinoxyl) + 40 μl (extrait) + (4 mg dans 100 ml MeOH) après une incubation 120 mn et lecture 428 nm

II.4.5.4. Phenanthroline

1) Principe

Selon la méthode décrite par Szydłowska-Czerniak (2008), l'activité de la Phenanthroline a été évaluée.

2) Instrument utilisés

Lecteur de microplaque à 96 puits.

3) Réactifs utilisés

1- Phenanthroline

2- trichlorure de fer FeCl_3

3- MeOH, Eau distillée

4- BHT

4) Préparation

- Phenanthroline (0.5%)

Dans 10ml de MeOH on dissous 0.05g de 1,10-Phenanthroline

- Trichlorure de fer FeCl_3 (0.2%)

Dans 10 ml de H_2O on dissous 0.02g de FeCl_3

- Procédure

Une combinaison de 10 μl de l'extrait, 30 μl de Phénanthroline (0,5%) et 50 μl de FeCl_3 (0,2%) est préparée, complétée par l'ajout de 110 μl de méthanol. Après une incubation de 20 minutes à l'obscurité à une température de 30°C, La longueur d'onde à laquelle la mesure est prise est de 510 nm. Le BHT est employé comme référence.

II.4.5.5. Capacité antioxydante réductrice du cuivre (CUPRAC)

1) Principe

L'évaluation de la capacité antioxydante réductrice du cuivre (CUPRAC) est réalisée en se conformant à la méthode décrite par Apak et ses collaborateurs (2004).

2) Instrument : lecteur de microplaque

3) Préparation

Un poids de 1,927 g d'acétate d'ammonium (ACNH_4) a été dissous dans 25 ml d'eau, produisant la solution S_1 qui était transparente et possédait un pH de 7,0. Un poids de 0,042625 g de chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) a été dissous dans 25 ml d'eau,

généralant la solution S₂ qui présentait une couleur bleue. Un poids de 0,039 g de néocupronine a été dissous dans 25 ml de méthanol, donnant la solution S₃. Pour l'expérience, 40 µl d'extrait ont été mélangés avec 60 µl de la solution S₁, 50 µl de la solution S₃ et 50 µl de la solution S₂. Le mélange a été laissé reposer pendant 1 heure, puis la lecture a été effectuée à une longueur d'onde de 450 nm ($\text{Cu Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) = 170, 50 g/mol.

$M(\text{ACNH}_4) = 77 \text{ g/mol}$

$M(\text{Neocupronin}) = 208, 27 \text{ g/mol}$

II.4.5.6. Réduction de la puissance

1) Principe

La Réduction de la puissance est évaluée selon la méthode décrite par Oyaizu (1986) légèrement modifié.

2) Instrument utilisés

Lecteur de microplaque

3) Réactifs utilisés

- 1- TCA
- 2- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
- 3- FeCl_3
- 4- phosphate buffer
- 5- Eau distillée

4) Procédure

Préparez un mélange composé de 10 µl d'extrait, 40 µl de tampon phosphate (pH 6,6) et 50 µl de ferricyanure de potassium (1%) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$). (1 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ est dissous dans 100 ml d'eau.) Incubez le mélange à 50 °C pendant 20 minutes. Ajoutez 50 µl d'acide trichloracétique (TCA) (10%) (1 g de TCA est dissous dans 10 ml d'eau). Ajoutez 40 µl d'eau. Introduisez ensuite 10 µl de chlorure de fer (FeCl_3) (0,1%) (0,1 g de FeCl_3 est dissous dans 100 ml d'eau). Effectuez la lecture de l'absorbance à 700 nm.

II.5.7. Techniques de caractérisations électrochimiques

Deux catégories de méthodes électrochimiques sont couramment utilisées : les techniques électrochimiques stationnaires et non-stationnaires dite transitoires. Ces deux approches fournissent des informations précieuses sur le mécanisme d'action du répresseur et, lorsqu'elles sont proprement interprétées, concernant la vitesse de corrosion au moment du

test. Les aspects quantitatifs de ces méthodes permettent d'obtenir aisément des valeurs et des paramètres physiques qui caractérisent l'état diagnostique du système, tels que le courant de corrosion, le degré d'inhibition, le potentiel de la double couche et la résistance de transfert de charge. Le dispositif de mesure électrochimique le plus pratique est le potentiostat, comportant une cellule constituée de trois électrodes :

- La contre-électrode et le courant circule entre elles : nommée l'électrode de travail.
- (également appelée électrode non polarisable: nommée l'électrode de référence: est utilisée pour déterminer le contraste de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte.

II.5.7.1. Méthode stationnaire

II.5.7.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

La mesure la plus récente en termes de quantité électrochimique est le potentiel de circuit ouvert (OCP), également nommée potentiel spontané, pouvoir de chute, potentiel libre. C'est la seule mesure qui ne nécessite pas de changement d'état du système étudié ; La méthode est fondée sur la surveillance du développement concernant le potentiel via le temps au moment d'immersion dans le milieu et à le comparer à un potentiel de référence, en utilisant notamment l'électrode de calomel saturée en $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Dans ce contexte, deux électrodes sont généralement utilisées pour la mesure. La surveillance du potentiel de circuit ouvert peut donner un aperçu préliminaire de la nature des processus tels que la corrosion et la passivation qui ont lieu à l'interface métal/électrolyte. Les données obtenues grâce à cette méthode peuvent également permettre de déterminer période d'immersion obligatoire pour atteindre le régime stationnaire et ainsi utiliser d'autres méthodes électrochimiques comme la polarisation linéaire et l'impédance électrochimique. Lorsque le potentiel reste constant dans le temps, le système électrochimique a atteint l'équilibre. Dans notre situation, il faut 3 heures pour établir cet équilibre. Le potentiel de corrosion E_{corr} représente la valeur du potentiel libre, cependant, il ne fournit aucune information sur la cinétique électrochimique, ce qui limite l'obtention de la vitesse de corrosion.

II.5.7.1.2. Courbes de polarisation

L'étude de la cinétique électrochimique est largement influencée par les courbes de polarisation de l'interface entre le métal et la solution. Cependant, elles permettent de comprendre de manière approfondie uniquement l'étape la plus lente du processus global, telle que le transport de matière ou l'adsorption d'espèces sur l'électrode. Un système standard à

trois électrodes est employé pour générer ces courbes de polarisation, et il est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel dédié qui facilitent la réalisation automatique des scans. (Figure II.5). Par conséquent, En appliquant un protocole de balayage avec un pas fixe, on fait varier les potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence afin de générer les courbes de polarisation. La quantification du courant stationnaire se formant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode est effectuée... L'analyse des courbes de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion en identifiant l'étape la plus lente, qui détermine la vitesse globale de corrosion. Ainsi, les courbes de polarisation offrent une méthode d'évaluation de la vitesse de corrosion. En outre, d'autres paramètres électrochimiques tels que le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p) peuvent être déduits de ces courbes. Cela permet des mesures rapides, relativement simples à mettre en œuvre.

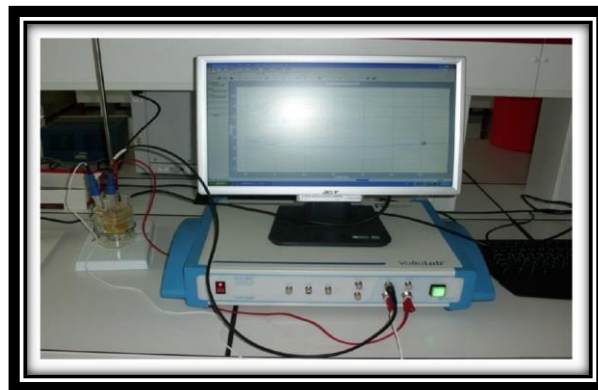


Figure II.5. Photo du dispositif de mesures électrochimiques

En utilisant la technique de polarisation Tafel, on peut déterminer l'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI en pourcentage) en établissant une corrélation entre les valeurs mesurées du courant de corrosion (I_{corr}) et l'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI %).

I_{corr} et I_{inh} représente les densités du courant relative à la corrosion : cas absence /présence d'un inhibiteur, respectivement.

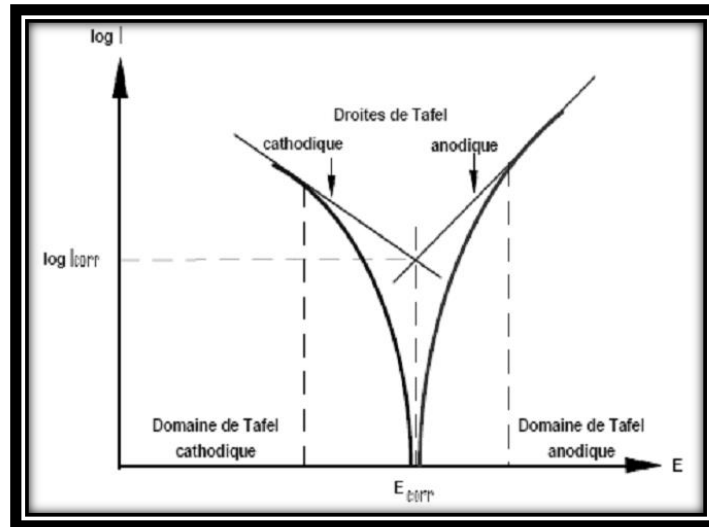


Figure II.6. L'application de la méthode des droites de Tafel.

II.5.7.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Méthode étudier les mécanismes de base d'une réaction électrochimique au contact entre l'électrode et l'électrolyte.

1) Principe

L'essence de cette approche repose sur l'usage d'un signal sinusoïdal de faible amplitude, sous la forme d'un potentiel ou d'un courant, appliqué à un mécanisme électrochimique. On observe par la suite la réponse sinusoïdale en courant ou en potentiel à diverses fréquences de perturbation. Ce courant présente un décalage par rapport au potentiel, donnant lieu à une réponse en impédance. La perturbation potentiostatique en régime stationnaire est régie par une équation (II.1) [5].

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \dots \dots \dots \text{II. 1}$$

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

La réponse courante s'écrit (équation II.2), si l'amplitude E reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité.

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi) \dots \dots \dots \text{II. 2}$$

Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir des informations précises sur la vitesse de corrosion et le mécanisme d'action du produit [6]. Ces informations permettent de déterminer s'il y a une simple adsorption du produit sur le substrat ou la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

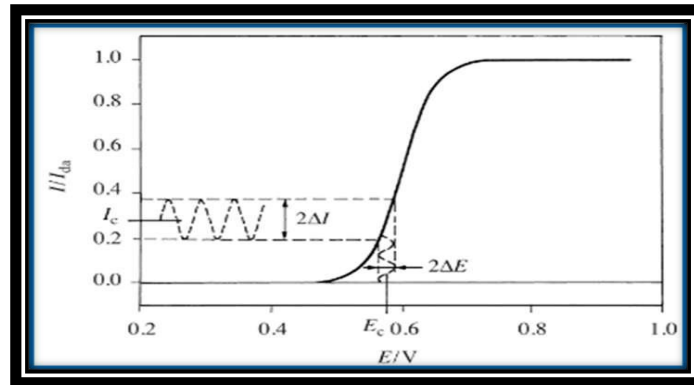


Figure II.7. feed-back en courant à une stimulation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel autour d'une valeur stationnaire E_c .

II.6. Isothermes d'adsorption

Les fluctuations de la quantité adsorbée selon la concentration en inhibiteur peuvent être généralement définies par différents types d'isothermes. [7].

II.6.1. Isotherme de Langmuir

Repose sur le concept selon lequel la surface d'adsorption comporte un nombre déterminé de sites, chacun capable de retenir une seule particule. De plus, en supposant que les interactions entre les particules adsorbées sont insignifiantes, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Par conséquent, la vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$, où θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur $(0 < \theta < 1)$ [8].

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} \dots \dots \text{II. 3}$$

II.6.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est considérée comme une fonction linéaire du θ , et les constantes de vitesse chimiques dépendent également de θ . En outre, des interactions d'attraction ou de répulsion peuvent se produire entre les espèces adsorbées à la surface. L'isotherme de Temkin est employée pour modéliser cette relation. Est:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln KC \dots \dots \text{II. 4}$$

D'où:

α : reflète l'hétérogénéité de la surface et les interactions intermoléculaires au sein de la couche adsorbée.

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

K : la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Il est souvent délicat de déterminer avec certitude quel type d'isotherme correspond au comportement d'un inhibiteur dans un système donné. Toutefois, il est fréquent de constater que l'adsorption sur une surface hétérogène est généralement corrélée à l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, il est crucial d'exercer une grande prudence lors de l'interprétation des taux de recouvrement afin d'éviter des conclusions erronées.

II.6.3. Isotherme de Freundlich

L'équation s'avère pertinente à expliquer l'équilibre en phase aqueuse. Sa formulation est la suivante :

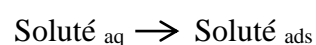
$$\ln \theta = \ln K + \alpha \ln C \dots \dots \text{II. 5}$$

La loi de Freundlich est couramment utilisée pour décrire la relation entre les adsorbants et les substances organiques dans l'eau. Cependant, il est crucial de souligner que ces lois s'appliquent exclusivement à l'état d'équilibre. Il est également essentiel de comprendre les cinétiques de l'adsorption. La cinétique de l'adsorption est influencée par plusieurs facteurs, notamment :

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber à travers le liquide incluent des aspects tels que la vitesse de diffusion de la molécule et les effets de turbulence à proximité de l'adsorbant.
- La concentration du soluté adsorbable.
- La superficie disponible, qui dépend de la quantification d'adsorbant et de la superficie spécifique de l'adsorbant.
- L'énumération de composés à adsorber.

II.7. Paramètres thermodynamiques

La phénoménologie de l'adsorption d'un composé chimique sur la surface d'un solide peut être conceptualisée comme un processus d'équilibre thermodynamique, selon la formulation suivante :



L'équilibre en question est caractérisé selon les paramètres thermodynamiques.

II.7.1. Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}

Est déterminée par l'extrapolation des droites des isothermes d'adsorption pertinentes. Les observations résultantes permettent de formuler des conclusions quant à la nature des forces intermoléculaires agissant entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier.

II.7.2. Enthalpie libre ΔG_{ads}

Les isothermes d'adsorption fournissent les données nécessaires pour calculer l'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption K_{ads} (II.6) [9].

$$\Delta G = - RT \ln (K_{ads}) \dots \dots \text{II. 6}$$

Dans cette équation, T correspond à la température en kelvins (K), et la constante 999 représentent la concentration d'eau présente dans la solution en grammes par litre (g/L).

II.8. Techniques d'analyse de la surface

Différentes méthodes d'analyse de surface ont été employées afin d'étudier la composition et les caractéristiques du film formé sur la surface métallique [10].

II.8.1. Microscopie électronique à balayage MEB

Pour examiner l'état de la superficie après le contact avec le milieu étudié, Le choix de microscope pour l'observation était un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB, équipé du modèle Hitachi SU8220 Ultimate Cold Field (figure II.6), offre une meilleure visibilité et résolution pour visualiser la morphologie de surface des échantillons d'acier au carbone. Une solution de HCl 1 M a été utilisée pour exposer les échantillons pendant 3 heures, en présence et en absence d'extraits végétaux (SUB, SUAc, SUDI). En plus de ses fonctionnalités de microscope, cet appareil est également équipé d'un dispositif d'analyse chimique élémentaire (EDX) basé sur la spectrométrie de dispersion d'énergie, permettant ainsi de caractériser la composition chimique des produits de corrosion présents à la surface de l'acier de manière qualitative.

II.8.2. Spectrométrie photo électronique X

L'utilisation de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) permet d'investiguer la structure chimique et électrique des matériaux à l'interface avec leur environnement. Cette technique offre une capacité de résolution en profondeur extrêmement précise, atteignant seulement 5 à 10 nm.), est l'une des méthodes les plus directes et les moins nocives pour le faire. Il donne des informations uniques sur les environnements chimiques des atomes, les

états d'oxydation et les transferts électroniques à petite échelle, ainsi que des données quantitatives (composition Surface élémentaire). La méthode XPS offre des capacités d'analyses basées à la fois sur la détection des pics principaux et de leurs satellites, ainsi que sur l'étude des bandes de valence. Elle facilite l'analyse de la totalité des éléments, à partir du lithium et au-delà.

II.9. Modélisation moléculaire

L'instrument est configuré avec le modèle Hitachi SU8220 Ultimate Cold Field, ce qui améliore la clarté et la résolution, offrant une observation plus précise de la morphologie de surface des échantillons d'acier au carbone. Une exposition de 3 heures des échantillons à une solution de HCl 1 M a été réalisée, en présence et en l'absence d'extraits végétaux (SUB, SUAc, SUDI). L'équipement est également pourvu d'un dispositif d'analyse chimique élémentaire (EDX) basé sur la méthode de spectrométrie de dispersion d'énergie, ce qui autorise une analyse qualitative de la composition chimique des produits de corrosion à la surface de l'acier.

II.9.1. Docking moléculaire avec MOE 2015.10

➤ La modélisation moléculaire nécessite les coordonnées spatiales des molécules étudiées, disponibles dans la Protein Data Bank (PDB), une base de données regroupant les structures tridimensionnelles de protéines biologiques obtenues par différentes techniques.

➤ Le docking moléculaire est une méthode couramment utilisée pour prédire l'affinité entre deux molécules, notamment pour évaluer l'interaction d'un ligand avec une protéine cible en déterminant la meilleure position et orientation.

➤ Cette méthode est précieuse dans la découverte de nouvelles molécules thérapeutiques, permettant un criblage rapide et économique pour identifier des molécules actives sur une protéine cible ou pour identifier la cible d'une molécule d'intérêt.

➤ Lorsque la structure tridimensionnelle de la protéine cible est connue, le docking permet de repérer les régions et les résidus pertinents pour optimiser l'affinité du ligand avec la cible, et même améliorer la sélectivité entre différentes protéines.

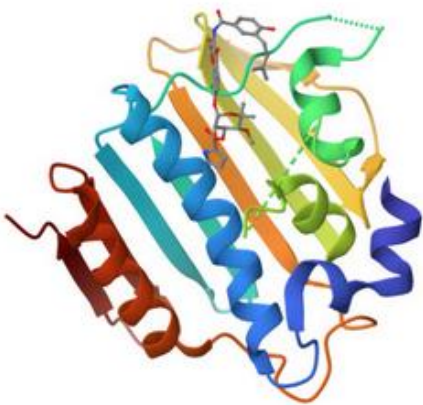
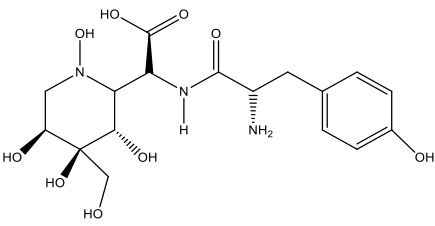
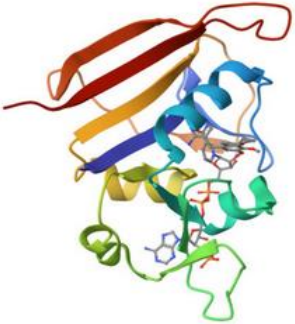
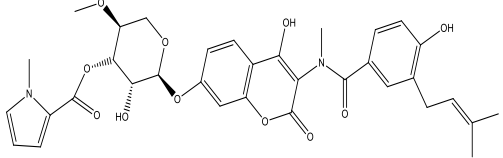
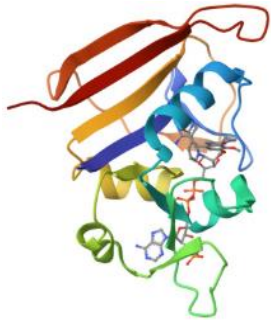
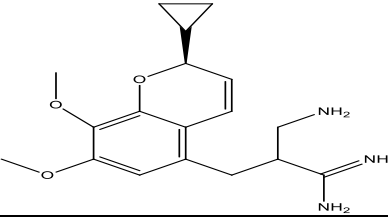
➤ Le docking se déroule généralement avec la protéine cible figée et une certaine flexibilité attribuée au ligand, tel que les angles de torsion.


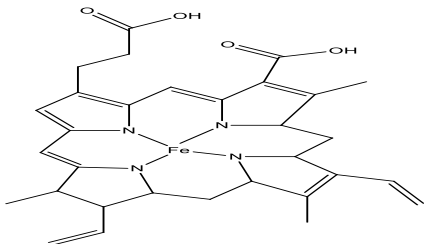
➤ Il existe différents logiciels de docking qui peut être classés en deux catégories : simulation de trajectoire et ajustement de fragments. La simulation de trajectoire explore différentes positions et conformations du ligand en évaluant l'énergie d'interaction ligand-

protéine, tandis que l'ajustement de fragments se concentre sur la complémentarité des formes et des fonctions chimiques.

Il existe des avantages et des inconvénients propres à chaque méthode : la simulation de trajectoire est plus lente mais tient mieux compte de la flexibilité du ligand, tandis que l'ajustement de fragments est plus rapide et adapté au criblage de vastes bibliothèques de molécules. Dans cette thèse, le logiciel utilisé est le MOE 2015.10, choisi en considérant les avantages et inconvénients des différentes méthodes.

II.9.2. Représentation des différents ligands de référence

Code	1jjj	
Méthodes	X-RAY DIFFRACTION	
Résolution	3.20 Å	
R-Value	3.20	
P	205	
Co-crystallized ligand		
Code	1KZN	
Méthodes	X-RAY DIFFRACTION	
Résolution	2.2 Å	
R-Value	0.305	
Residues number	158	
Co-crystallized ligand		
Code	3FYV	
Méthodes	X-RAY DIFFRACTION	
Résolution	2.20 Å	
R-Value	0.289	
Residues number	158	
Co-crystallized ligand		

Code	1m8d	
Méthodes	X-RAY DIFFRACTION	
Résolution	2.35 Å	
R-Value	0.268	
Residues number	434	
Co-crystallized ligand		

II.10. Analyse LCMS/MS

La procédure a été réalisée à l'aide d'une HPLC Vanquish connectée à un spectromètre de masse Thermo q-Exertive orbitrap. La colonne utilisée était une Kinetex XB-C18 (Phenomenex) avec une taille de 2,6 microns, une longueur de 100 mm et de 2,1 mm de diamètre. Les phases mobiles utilisées étaient l'acétonitrile (B) et une solution aqueuse formique à 0,1% (A). Le gradient d'élution appliqué était le suivant : (0,00, 50), (20,00, 100) et (25,00, 100). (26.00, 50). L'injection a été effectuée avec un volume de 10 L, tandis que le débit de la phase mobile était maintenu constant à 0,200 ml/min. On a opté pour l'ionisation par électron nébulisation négative. La tension d'électrospray était de 3,8 kV, le débit de gaz de gaine était de 30 g/s, le débit de l'unité de gaz auxiliaire était de 10, la température du gaz de séchage était de 310 C, la température du capillaire était de 320 C, et la lentille S et le niveau RF étaient de 55. La gamme de masse utilisée pour l'acquisition était de 100 à 1000 AM. La tension de fragmentation a été fixée à 30 et un programme MS2 automatique a été utilisé.

Chapitre III

Résultats & Discussions

III.1. Procèdes d'extraction

L'extraction des flavonoïdes est effectuée selon la méthode de Markham (1982) [1], avec des ajustements issus de la méthode de Bruneton (1993) [2]. Elle repose sur la solubilité variable des flavonoïdes dans les solvants organiques. Cette méthode comprend deux grandes étapes : la première étape d'extraction utilise le méthanol pour solubiliser les polyphénols et les flavonoïdes, tandis que la deuxième étape est effectuée avec l'éther de pétrole et le diéthylique (pour extraire les génines libres), l'acétate d'éthyle (pour extraire les monoglycosides) et le n-butanol (pour solubiliser les di et les triglycosides). Après le séchage, la plante est coupée en petites morceaux, puis macérée dans le méthanol pendant 24h ; cette méthode répète trois fois. Après la filtration et la concentration par évaporation sous vide à une température de 38 °C, l'eau distillée chaude est introduite pour mener des extractions successives en utilisant différents solvants. Ces solvants ont été spécifiquement choisis pour leurs rôles respectifs dans le processus :

- L'éther de pétrole a été employé pour obtenir une phase aqueuse purifiée.
- L'éther diéthylique a été utilisé pour extraire une phase organique renfermant les flavonoïdes aglycones et les aglycones méthoxyles.
- L'acétate d'éthyle a permis de récupérer, dans la phase organique, certains flavonoïdes aglycones ainsi que principalement les monoglycosides.
- Le n-butanol a été sélectionné pour extraire notamment les flavonoïdes di- et triglycosides, tandis que la phase aqueuse finale contenait principalement les flavonoïdes glycosylés les plus polaires.

Par la suite, les quatre phases ont été concentrées par évaporation à basse pression, à une température maintenue entre 38 et 40 °C.

III.2. Dosage des polyphénols

Les niveaux de phénols totaux dans les extraits ont été déterminés à l'aide du réactif de folin-Ciocalteu (Singleton et Rossi, 1965) [3] en utilisant la méthode de dosage en microplaque décrite par Muller et al. (2010). 20 µl d'extrait végétal ont été mélangés avec 100 µl de CRF dilué (1:10) et 75 µl de carbonate de sodium (7.5%), obscurcis pendant 2 heures et mesurés à 765 nm. De la même manière, le blanc a été traité en combinant l'extrait avec le solvant utilisé (méthanol). La courbe de calibration développée par la séquence de dilution de l'acide gallique (25-50-75-100-125-150-175-200 µg/ml) a été traitée de la même manière que l'extrait.

III.3. Dosage des flavonoïdes

Le flavonoïde complet dans les extraits dépendait de la création d'un complexe entre Al^{+3} et les flavonoïdes [4]. La méthode de Topçu et al (2007) a été utilisée avec quelques ajustements pour l'évaluation de 96 puits de microplaques. 50 μ l (S_2) (extrait végétal), 130 μ l (MeOH), 10 μ l (S_1) (CH_3COOK) et 10 μ l ($Al(NO_3)_2, 9H_2O$). Le mélange a été homogénéisé et incubé pendant 40 minutes. La quercétine a été utilisée comme standard [5] et la teneur en flavonoïdes de l'extrait a été représentée comme un équivalent de quercétine (mg/g).

III.4. Tanins

La teneur en tanins a été mesurée à l'aide du test du réactif de Folin-Ciocalteu, 0.5 ml d'extrait et 0.1 ml de réactif de folin-Ciocalteu (0.5 N) ont été combinés et incubés à température ambiante pendant 15 minutes. 2.5 ml de carbonate de sodium saturé (20%) ont été appliqués, incubés à température ambiante pendant 30 minutes et l'absorption a été estimée à 760 nm.

Tableau III.1. Résultats de l'analyse phytochimique des extraits végétaux de *Scorzonera Undulata*.

Teneurs	Butanolique	Acétate d'éthyle	Éther d'éthylque
TPC	270. 888889 \pm 19. 8585282	435. 72549 \pm 14. 741134	437. 013072 \pm 9. 4144876
TFC	59. 2941176 \pm 1. 93114859	74. 130719 \pm 3. 5312268	126. 875817 \pm 13. 8666874
Tanin	0. 6308 \pm 0. 0181	0. 6288 \pm 0. 0098	0. 5805 \pm 0. 0138

III.5. Activités antioxydantes DPPH, ABTS, FRAP, GOR, et l'activité antibactérienne

III.5.1. Essai DPPH

Tous les extraits étudiés révèlent des propriétés antioxydantes intéressantes, qui se sont traduites par des valeurs importantes de l'activité antioxydante. Le tableau III. 2 indique la quantité de chaque extrait nécessaire pour une inhibition de 50 % (IC50). Les composés standard de la IC50 BHT, BHA étaient (22.32 \pm 1.19), (5.73 \pm 0.41). L'activité de piégeage des radicaux la plus élevée a été démontrée par l'extrait SUDI avec une IC50 (5.72 \pm 0.10) qui était inférieure à celle du BHA, BHT (P <0. 05). (Koleva et al., 2002).

III.5.2. Essai ABTS

L'absorption de la solution ABTS a diminué lorsqu'un électron a été donné par un antioxydant pour éteindre le radical libre. Les extraits ont montré une activité antiradicalaire. Cependant, l'extrait SUDI a donné un pourcentage de réduction proche de celui du BHT (1.81 \pm 0.10), du BHA (1.29 \pm 0.30). La comparaison des pourcentages d'inhibition moyens

montre que les 03 extraits (SUB, SUAc, SUDI) étaient dotés d'une activité antioxydante (ABTS). Cependant, ceux de l'extrait d'acétate (26.93 ± 0.25) ont induit une faible activité. Selon l'IC50, l'extrait le plus actif était le SUDI.

III.5.3. Test FRAP (le pouvoir réducteur)

Tous les extraits ont montré un certain degré de capacité de don d'électrons en fonction de la concentration, mais les capacités étaient supérieures à celles de l'acide ascorbique, de l'acide tannique et de l' α -Tocophérol inférieur. Le pouvoir réducteur des extraits est dû à la présence de composés phénoliques dans ces fractions. Des relations similaires entre l'activité réductrice du Fe^{3+} et la teneur totale en phénols ont été rapportées dans la littérature (Negi et Jayaprakasha, 2003).

III.5.4. GOR

Le galvinoxyle, un radical stable utilisé en résonance de spin électronique (Havenith et al. 2008), est disponible pour mesurer la capacité des composés phénoliques à donner de l'hydrogène pouvant former des radicaux phenoxy stabilisés par résonance dans leur groupe hydroxyle actif (Shi et al. 2001). Le radical galvinoxyle est un radical relativement stable. Sa couleur caractéristique disparaît lorsqu'il y a diminution de ce radical peut donc être facilement contrôlée par un spectromètre [6, 7]. Nous avons évalué le galvinoxyle et l'avons comparé avec ceux du BHT, BHA. Le BHT et le BHA qui ont été utilisés comme antioxydants standard.

Tableau III.2. L'activité antioxydante des extraits de *Scorzonera Undulata*

Activités antioxydantes	SUB IC50	SUAc IC50	SUDI IC50
DPPH	23.76 ± 0.14	41.46 ± 0.24	5.72 ± 0.10
BHT		22.32 ± 1.19	
BHA		5.73 ± 0.41	
ABTS	11.22 ± 0.19	26.93 ± 0.25	2.11 ± 0.01
BHT		1.81 ± 0.10	
BHA		1.29 ± 0.30	
FRAP	35.97 ± 0.00	12.40 ± 0.03	11.68 ± 0.01
Ascorbic acid		6.77 ± 1.15	
Tannic acid		5.39 ± 0.91	
α -Tocophérol		34.93 ± 2.38	

GOR	10.70 ± 0.07	8.66 ± 0.01	6.82 ± 0.01
BHT		1.32 ± 0.18	
BHA		5.38 ± 0.06	

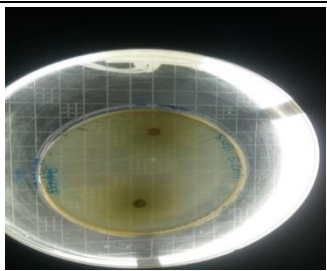
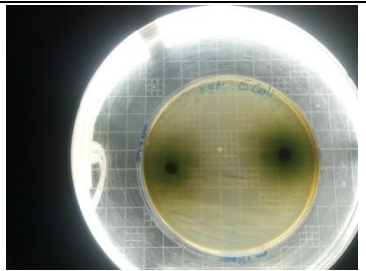
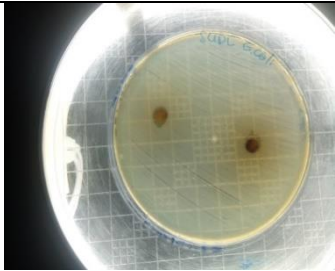
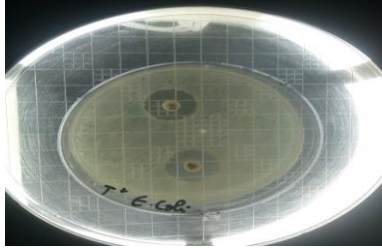
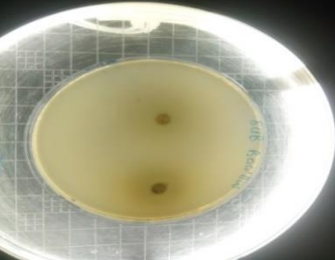
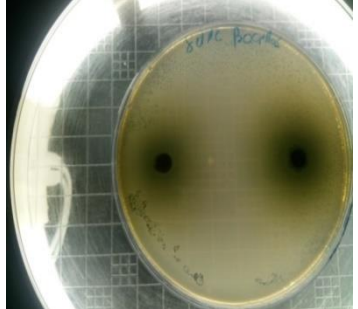
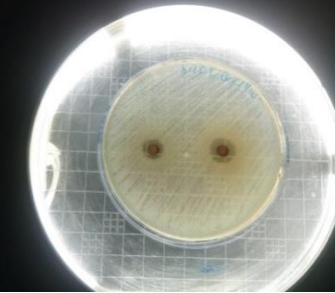

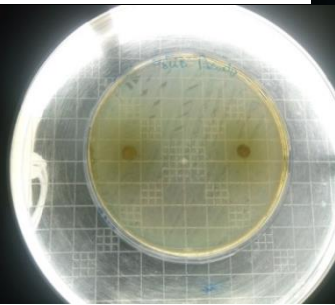
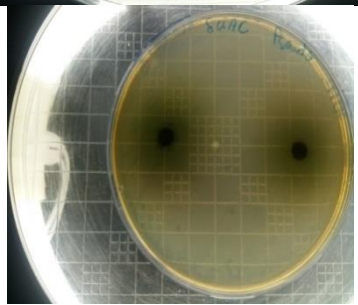
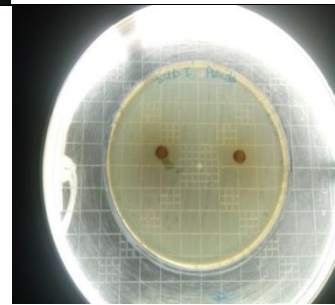
III.5.5. Activité antibactérienne

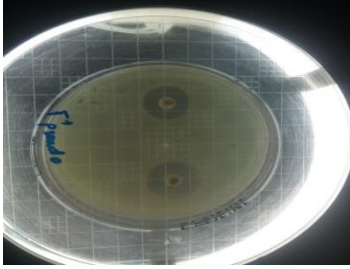
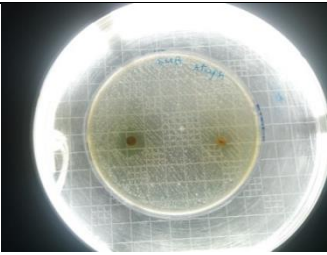
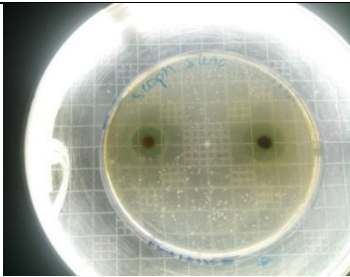
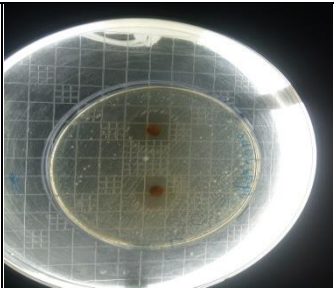
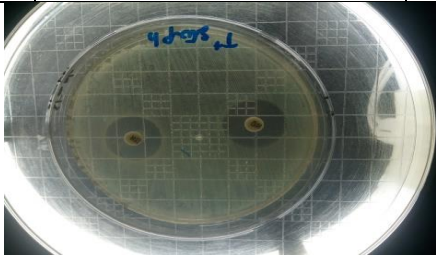
L'efficacité antimicrobienne des extraits végétaux de *Scorzonera Undulata* a été déterminée par l'utilisation de souches bactériennes divergentes et de la comparer ensuite à celle de l'antibiotique « céfoxitin : CX30, cefazolin : CZ30 ». Diverses quantités d'extraits ont été utilisées pour tester avec plus de fiabilité l'action antibactérienne contre des espèces spécifiques, comme le montre le tableau III.3.

Tableau III.3. Activité antibactérienne des extraits de *Scorzonera Undulata*.

Extraits	Culture bactérienne	Zone d'inhibition (mm)	Pourcentage
Contrôle Céfoxitine CX30		19	100
Cefazolin CZ30		19	100
SUB	Escherichia coli	0	0
SUAc		0	0
SUDI		10.5	55
CX30		20	100
CZ30		30	100
SUB	Bacillus cereus	0	0
SUAc		8	26
SUDI		13	43
CX30		21	100
CZ30		21	100
SUB	Pseudomonas aeruginosa	0	0
SUAc		9.5	45
SUDI		0	0
CX30		21	100
CZ30		20	100
SUB	Staphylococcus aureus	14.5	72
SUAc		16	80
SUDI		20	100

Tableau III.4. Photo de l'activité antibactérienne des extraits de *Scorzonera Undulata*.

	SUB	SUAc	SUDI
Escherichia coli			
T ⁺			
Bacillus			
T ⁺			
Pseudomonas aeruginosa			

T ⁺			
Staphylococcus aureus			
T ⁺			

Les extraits ont démontré une légère capacité antibactérienne que *Scorzonera Undulata* protège parmi les deux variétés bactériennes. L'extrait de SUDI a démontré une zone d'inhibition élevée contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*, où l'intensité d'inhibition est supérieure à 50%. Alors que les extraits SUDI de *Scorzonera Undulata* ont montré une faible activité antibactérienne contre les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* et *Bacillus cereus*.

III.5.5.1. Concentration minimale inhibitrice (CMI)

Le CMI a été évalué à l'aide des 03 extraits (SUB, SUAc, SUDI). Le SUAc a trois niveaux d'activité : un CMI de 3.125 mg/ml sur un pseudo, un CMI de 3.125 mg/ml sur un bacillus et un CMI de 1.5626 mg/ml sur un staphylocoque. SUDI est impliqué dans le *Staphylococcus aureus* à une concentration de 0.78125 mg/ml et un CMI de 3.125 mg/ml dans le *Bacillus cereus*. SUB est présent dans le *Staphylococcus aureus* à une concentration de 6.25 mg/ml. (Tableau III.5).

III.5.5.2. Concentration minimum bactéricide (CMB)

Nous avons évalué les CMB avec les extraits. Les valeurs des CMB sont superposables aux valeurs des CMI.

Tableau III.5. Concentration minimale inhibitrice des extraits (SUAc, SUB, SUDI)

Germes Extraits	Staphylococcus aureus ATCC 25923	Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	Bacillus cereus ATCC 10876
SUB	25 mg/ml	0	0
SUAc	3.125 mg/ml	3.125 mg/ml	3.125 mg/ml
SUDI	0.78 mg/ml	0	3.125 mg/ml

Tableau III.6. Concentration minimum bactéricide des extraits (SUAc, SUB, SUDI)

Germes Extraits	Staphylococcus aureus ATCC 25923	Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853	Bacillus cereus ATCC 10876
SUB	0	0	0
SUAc	100 mg/ml	100 mg/ml	50 mg/ml
SUDI	100 mg/ml	0	50 mg/ml

III.6. Résultats d'analyse LCMS/MS.

III.6.1. Analyse de l'extrait SUAc de *Scorzonera Undulata*

Trente-neuf pics ont été détectés pour l'extrait d'acétate de SUAc (tableau III.7) en utilisant la LCMS/MS en mode négatif. L'identification des principaux composés a été simplifiée par l'interprétation de leurs spectres MS/MS, fournis par notre système de ressources et la comparaison avec la littérature. Les trente-huit composés identifiés sont principalement des acides paraconiques et aliphatiques, des alcools et des acides gras, des composés phénoliques, des coumarines et des sesquiterpénoïdes. Un seul composé n'a pu être identifié.

Tableau III.7. Identification des métabolites de *Scorzonera Undulata* SUAc par LCMS/MS.

N°	RT	[M- H] ⁻	TM	MM	Composés	MT	Ions MS ²
1	0,59	202,0449	202	C ₈ H ₁₀ O ₆	Acide 3,5-dioxooctanedioïque	A	102,5843
2	0,66	368,1121	368	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	Acide 3-féruloylquinique	A	-
3	0,68	516,1267	516	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Cynarine	A	163,0389 135,0442 145,0285 117,0335
4	0,70	498,1160	498	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₁	Silyamandin	A	163,0389 145,0284 135,0442 319,0809
5	0,71	178,0268	178	C ₉ H ₆ O ₄	Esculetin	B	-
6	0,78	562,1702	562	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₃	Sophoraflavone a	B	-
7	0,85	530,1423	530	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	Acide 1-caféoyl-5-feruloylquinique	A	163,0389 135,0443 145,0285 513,1396
8	0,92	512,1320	512	C ₂₆ H ₂₄ O ₁₁	Diphyllin apioside	B	163,039 145,0286 135,0443 117,0337
9	3,61	530,1438	530	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₂	Thermopsoside, crotonoyl	B	-
10	4,16	286,0474	286	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	Kaempférol	B	169,0134 119,0433
11	4,68	526,1477	526	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₁	Salcolin A	B	163,0389 145,0285

								135,0442
								163,0389
12	4,70	544,1583	544	C ₂₇ H ₂₈ O ₁₂	Hydroxydoxorubicin	B		135,0442
								145,0285
								117,0337
13	4,72	462,0459	462	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₁	Azalein	B		301,0707
								286,0471
14	4,86	476,1322	476	C ₂₃ H ₂₄ O ₁₁	Cirsimarine	B		315,0863
								300,0629
15	4,95	218,1667	218	C ₁₅ H ₂₂ O	Nookatone	B		109,1015
								67,0549
								81,0704
16	4,98	434,2086	434	C ₂₇ H ₃₀ O ₅	béta-Estradiol 3-acétylsalicylate	B		-
17	4,99	420,2122	420	C ₂₃ H ₃₂ O ₇	Trichoverrol B	B		259,1681
18	5,00	444,2375	444	C ₂₂ H ₃₆ O ₉	5'-β-D-Glucopyranosyloxyjasmonic butyl ester	B		-
19	5,40	238,1930	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	Oplopanone	B		69,0705
								221,1899
								111,1171
20	5,41	436,2243	436	C ₂₇ H ₃₂ O ₅	Schefflerin	B		-
21	5,42	220,1824	220	C ₁₅ H ₂₄ O	Spathulenol	B		69,0705
								111,1172
								203,1795
22	5,49	300,0631	300	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Questinol	B		286,0473
								195,0438
23	5,54	692,1766	692	C ₂₈ H ₃₆ O ₂₀	NI	Unknown		Unknown
24	5,65	330,0737	330	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	Cirsiliol	B		316,0578
								301,0341
								273,0402

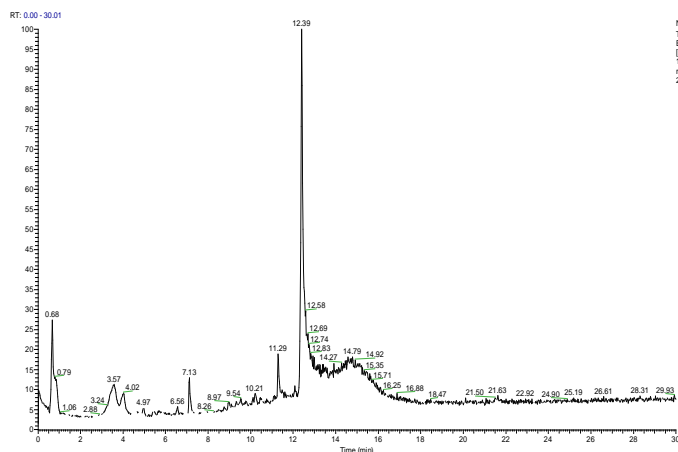
25	5,89	241,2765	241	C ₁₆ H ₃₅ N	Hexadécylamine	B	142,1591 186,2217 100,1126
26	6,40	281,2718	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(9Z)-9-Octadécénamide		69,0705 83,0861 97,1016 247,2425
27	6,56	192,1148	192	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Butyrate de 2-phényléthyle	B	147,1169 105,0703 119,0858 175,1118
28	6,58	224,1410	224	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	Vomifoliol	B	147,1169 193,1225 105,0703 165,1273
29	6,67	295,2509	295	C ₁₈ H ₃₃ NO ₂	3-(2,2-Diméthyltétrahydro-2H-pyran-4-yl)-4-méthyl-1-(1-pipéridinyl)-1-pentanone	B	57,0706 279,2317 81,0704 95,086
30	7,13	314,0082	314	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	Skrofulein	B	300,0628
31	8,46	309,2301	309	C ₁₈ H ₃₁ NO ₃	(9Z)-N-[(3S)-2-Oxotétrahydro-3-furanyl]-9-tétradécénamide		247,2057 57,0706 275,2006 293,2116
32	8,48	291,2196	291	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	Senecionan	B	275,2009 149,0962 179,143 57,0706
33	8,97	199,1932	199	C ₁₂ H ₂₅ NO	Lauramide		88,0761 57,0706 102,0918

34	9,08	279,2560	279	$C_{18}H_{33}NO$	Linoléamide		263,2371
							81,0704
							95,086
							245,2267
35	9,32	295,2507	295	$C_{18}H_{33}NO_2$	3-(2,2-Diméthyltétrahydro-2H-pyran-4-yl)-4-méthyl-1-(1-pipéridinyl)-1-pentanone	B	57,0706
							279,2321
							81,0704
							127,1119
36	10,21	360,2145	360	$C_{18}H_{32}O_7$	(2S,3S,4aS,5aS,9aS,10aS)-3,5a,10a-Tris(méthoxyméthyl)-2-méthyl-décahydro-2H-dipyrano[3,2-b:2',3'-e]pyran-3-ol	B	129,0184
							185,0809
							139,0028
							259,1538
37	10,45	462,3818	462	$C_{28}H_{50}N_2O_3$	Déméthylxestospongine B	B	240,2685
							107,0495
							257,295
							407,3268
38	12,08	255,2556	255	$C_{16}H_{33}NO$	Hexadécanamide		88,0762
							57,0706
							102,0916
39	20,32	609,1773	609	$C_{33}H_{27}N_3O_9$	Tribenzoate de triméthyle 3,3',3''-[benzène-1,3,5-triyltris (carbonylimino)]	B	91,0579
							285,0099
							355,0699
							167,0555

RT = temps de rétention (min) ; TM = masse théorique (m/z) ; $[M - H]^-$ = masse mesurée en tant qu'ion négatif (m/z) ; MM = masse moléculaire ; MT : type de métabolite ; A = acides paraconiques et aliphatiques ; B = acides phénoliques.

L'analyse LC-MS/MS a révélé la présence de 39 substances phytochimiques pour SUAc qui appartiennent à diverses sous-classes telles que les phénols, les flavonoïdes, les coumarines, les alcools et d'autres composés organiques (tableau III.7). Les pics 1, 2, 4 et 10 ont été identifiés comme des acides organiques, respectivement. La fragmentation du pic 6 a produit des ions à m/z 562.1702 $[M - H]^-$. La fragmentation du pic 6 a produit des ions à m/z 562.1702 $[M - H]^-$. Le pic 10, avec un ion $[M - H]^-$ à m/z 286,0474, a été identifié comme étant le flavonoïde 3, 5, 7-trihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) chromen-4-one (Kaempferol). Les pics 14, 18 et 20 ont produit un ion à m/z 476,1322, 444,2375 et 436,2243, respectivement. Le tribenzoate de triméthyle 3, 3', 3''-[benzène-1, 3, 5-triyltris (carbonylimino)], la schefflerine et l'hydroxydoxorubicine dont les anions moléculaires étaient à m/z 609,1773, 436,2243 et 544,1583, respectivement. Le tribenzoate de triméthyle 3, 3', 3''-[benzène-1, 3, 5-triyltris (carbonylimino)] est le composé le plus abondant dans l'extrait d'acétate d'éthyle et a été quantifié en tant qu'acide organique.

Ionisation positive



Ionisation négative

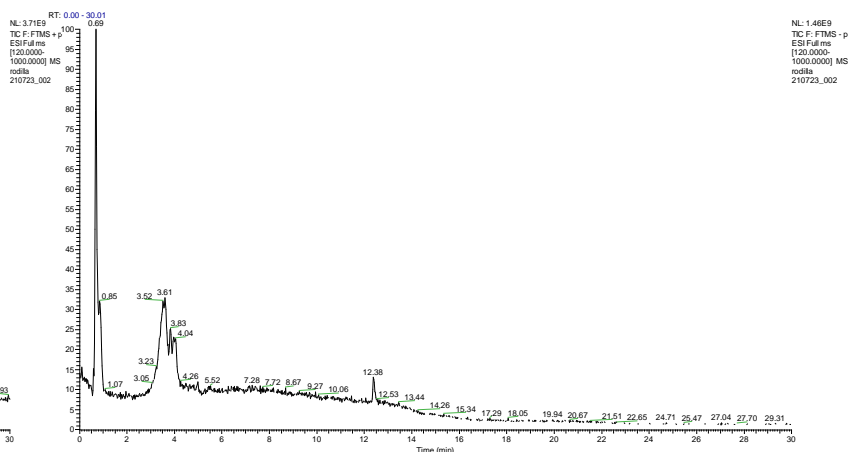


Figure III.1. Chromatogramme HPLC-ESI-MS de l'extrait acétate d'éthyle de *Scorzonera Undulata*.

III.6.2. Analyse de l'extrait SUB de *Scorzonera Undulata*

Dans la présente étude, l'analyse du profil phytochimique des SUB à l'aide de LCMS/MS, en mode ionique négatif, a permis de détecter 72 composés significatifs. Seuls deux composés n'ont pu être identifiés. Les composés identifiés sont des acides paraconiques et aliphatiques, des alcools, des acides phénoliques, des lactones sesquiterpéniques, des polyphénols et des coumarines (tableau III.8).

Tableau III.8. Identification des métabolites dans le SUB de *Scorzonera Undulata* par LCMS/MS

N°	RT	[M- H] ⁻	TM	MM	Composés	MT	Ions MS ²
1	0,53	341,1322	341	C ₁₂ H ₂₃ NO ₁₀	lactosamine	B	306,1184 324,1289 288,1083 174,0765
2	0,56	216,0406	216	C ₁₂ H ₈ O ₄	Bergapten	C	-
3	0,58	364,0979	364	C ₁₄ H ₂₀ O ₁₁	Acide 2, 3, 4, 5-Tétra-O-acétylhexonique	A	203,0525 185,0421 223,8253
4	0,59	202,0449	202	C ₈ H ₁₀ O ₆	Acide 3,5-dioxooctanedioïque	A	96,5621
5	0,62	277,1157	277	C ₁₁ H ₁₉ NO ₇	Muracein C	B	260,1127 242,1022 128,0709 214,1072
6	0,67	259,1051	259	C ₁₁ H ₁₇ NO ₆	Rhodiocyanoside A	B	242,1021 128,0708 214,1073 70,0658
7	2,41	340,0795	340	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	Aesculine	B	179,0341 123,0441
8	2,68	333,1786	333	C ₁₅ H ₂₇ NO ₇	tétrahydrograntianine	B	316,1758 298,1651 172,1331 214,1072
9	2,70	354,0948	354	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	Acide chlorogénique	A	163,039 145,0285 135,0443

10	2,86	171,1254	171	C ₉ H ₁₇ NO ₂	Gabapentin	A	70,0658 116,0709 148,9792
11	3,02	431,2731	431	C ₁₉ H ₃₇ N ₅ O ₆	Istamycine C1	D	89,0602 133,0861 415,254
12	3,04	594,1588	594	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	NICTOFLORIN	B	325,0705 295,0603 337,0705 379,0815
13	3,22	475,2995	475	C ₂₁ H ₄₁ N ₅ O ₇	Netilmicine	B	89,0602 133,0862 429,2799 177,1118
14	3,36	452,3362	452	C ₂₃ H ₄₈ O ₈	(3S,5S,7R,9R,11S,13S)- 2,2,6,6,10,10,14,14-Octamethyl- 1,3,5,7,9,11,13,15- pentadecaneoctol	B	114,0916 209,165 435,3334 96,0812
15	3,37	519,3257	519	C ₂₃ H ₄₅ N ₅ O ₈	2-Méthyl-2-propanyl 4-(20- azido-3, 6, 9, 12, 15,18- hexaoxaicos-1-yl)-1- pipérazinecarboxylate	B	89,0602 133,086 503,3063 177,1124
16	3,53	368,1105	368	C ₁₇ H ₂₀ O ₉	Acide 3-féruloylquinique	A	163,039 145,0286 135,0443
17	3,62	452,3363	452	C ₂₃ H ₄₈ O ₈	(3S,5S,7R,9R,11S,13S)- 2,2,6,6,10,10,14,14-Octamethyl- 1,3,5,7,9,11,13,15- pentadécaneoctol	B	100,1125 435,3333 182,154 209,1647
18	3,75	565,4207	565	C ₃₅ H ₅₅ N ₃ O ₃	N-[(E, 2S, 3R)-3-hydroxy-1-[(6- pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)]	B	114,0916 209,165

					méthoxy] octadec-4-en-2-yl] hexanamide		548,4174 435,3336
19	3,77	398,2517	398	C ₁₈ H ₃₈ O ₉	2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23,26- Nonaoxaheptacosane	B	89,0602 133,0861 99,0809 143,1072
20	3,84	448,1006	448	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	Quercitrine	B	287,0549 153,0181
21	3,93	459,3045	459	C ₂₁ H ₄₁ N ₅ O ₆	H-Leu-Ser-Lys-Leu-OH	A	89,0602 443,2865 99,0809 133,0861
22	3,97	534,1950	534	C ₂₃ H ₃₄ O ₁₄	Siringinose	B	499,1805 289,1074 301,107 355,118
23	4,04	503,3306	503	C ₂₃ H ₄₅ N ₅ O ₇	6'-N-tert-Butylsisomicine	B	89,0602 487,3116 133,0859 99,0809
24	4,10	516,1268	516	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Cynarine	B	163,0389 135,0442 145,0285 499,1239
25	4,15	498,1158	498	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₁	Elenoside	B	163,0389 145,0285 135,0442 319,0815
26	4,31	516,1283	516	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂	Acide isochlorogénique A	A	-
27	4,66	392,2572	392	C ₂₃ H ₃₆ O ₅	20,22-Dihydrodigoxigénine	B	89,0602

							376,238
							133,086
							177,1126
28	4,73	414,2704	414	$C_{21}H_{38}N_2O_6$	Epopromycine B	B	89,0602
							398,2512
							133,0861
							406,7633
29	4,80	436,2836	436	$C_{25}H_{40}O_6$	ténivastatine	B	89,0602
							133,0861
							420,2624
							428,7782
30	4,83	530,1442	530	$C_{26}H_{26}O_{12}$	Acide 1-caféoyl-5-feruloylquinique	A	-
31	4,83	512,1320	512	$C_{26}H_{24}O_{11}$	Diphyllin apioside	B	-
32	4,86	458,2966	458	$C_{23}H_{42}N_2O_7$	Subenniatin B	B	89,0602
							133,0861
							442,2762
							450,7908
33	4,89	286,0474	286	$C_{15}H_{10}O_6$	Kaempférol	B	169,013
							119,0495
34	4,92	628,1581	628	$C_{34}H_{28}O_{12}$	Laevifonol	B	-
35	4,93	592,1792	592	$C_{28}H_{32}O_{14}$	Acaciin	B	285,0759
							447,1279
							270,0526
36	4,97	622,1900	622	$C_{29}H_{34}O_{15}$	Pectolarine	B	315,0862
							300,0628
							477,1393
37	4,99	658,1687	658	$C_{35}H_{30}O_{13}$	Vésicariabiflavanone A	B	-
38	5,13	410,1575	410	$C_{20}H_{26}O_9$	bruceine D	B	163,039
							135,0442

							145,0286 117,0336
39	5,20	316,0580	316	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	Rhamnetin	B	302,0422
40	5,42	218,1668	218	C ₁₅ H ₂₂ O	Déhydrofukinone	B	109,1015 67,0549 81,0704
41	5,75	300,0629	300	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	Tectorigénine	B	286,0472 195,0442
42	5,88	330,0735	330	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	Eupalitine	B	316,0578 301,0345 273,0386
43	5,95	225,1724	225	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	adalinine	B	180,1747 81,0704 95,086 163,148
44	6,17	572,1894	572	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₂	Amorphigénine O-glucoside	B	555,1866
45	6,20	554,1788	554	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₁	Quiquelignan C	B	-
46	6,50	551,2581	551	C ₃₇ H ₃₃ N ₃ O ₂	7-(hydroxy(5-methyl-1-trityl-1H-imidazol-4-yl)methyl)-10-methyl-8,9-dihydropyrido[1,2-a]indol-6(7H)-one	B	69,0341 155,0703 87,0446 449,2032
47	6,68	344,0893	344	C ₁₈ H ₁₆ O ₇	Eupatorin	B	330,0732 315,0505
48	6,70	278,0857	278	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₅	Pukeleimide A	A	219,0569 201,0464 173,052
49	6,79	224,1885	224	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O	Cuskygrine	B	100,1125 83,0861 143,118 61,0404

50	7,02	304,1514	304	C ₁₄ H ₂₄ O ₇	NI	non identifié	129,0184 185,0808 111,0083 139,0028
51	7,04	342,2881	342	C ₂₄ H ₃₈ O	Tetracos-1, 6, 10, 14, 18,23-hexaen-3-ol	B	240,2322 183,1748
52	7,19	314,0785	314	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	Skrofulein	B	300,0629 168,0053
53	7,20	332,2577	332	C ₁₈ H ₃₆ O ₅	Acide phloionolique	A	-
54	7,36	294,1845	294	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	Gingerol	B	-
55	7,41	293,2353	293	C ₁₈ H ₃₁ NO ₂	Ketocainol	B	179,1433 277,2162 57,0706 133,1015
56	7,57	281,2715	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	Oleamide	A	69,0705 83,086 97,1015 247,2424
57	7,68	297,2664	297	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	Cassine	B	81,0704 95,0859 109,1016 245,2262
58	8,06	447,2105	447	C ₂₁ H ₂₉ N ₅ O ₆	Gantofiban	B	69,0341 155,0703 431,1913
59	8,26	309,2301	309	C ₁₈ H ₃₁ NO ₃	(7E)-N-(2-Oxotetrahydro-3-furanyl)-7-tetradecenamide	B	293,2111 275,201 163,1118 113,0965
60	8,35	533,2475	533	C ₃₀ H ₃₅ N ₃ O ₆	méthyle	B	69,0341

					(1R,15S,17R,18R,19S,20S)-17-(4-aminobenzoyl)oxy-6,18-dimethoxy-1,3,11,12,14,15,16,17,18,19,20,21-dodecahydroyohimban-19-carboxylate		155,0702 517,2303
61	8,48	309,2301	309	C ₁₈ H ₃₁ NO ₃	alpha-Heptyl-3, 4,5-triméthoxyphénéthylamine	B	247,2059 57,0706 275,201 293,211
62	8,50	291,2195	291	C ₁₈ H ₂₉ NO ₂	Ketocaine	B	275,2005 179,1433 149,0962 57,0706
63	8,76	279,2558	279	C ₁₈ H ₃₃ NO	Linoleamide	B	95,0859 81,0705 69,0705 263,2376
64	8,99	199,1931	199	C ₁₂ H ₂₅ NO	Lauramide	B	88,0762 102,0918 57,0706
65	9,34	295,2507	295	C ₁₈ H ₃₃ NO ₂	Octanoate de (1R, 9aR)-Octahydro-2H-quinolizine-1-ylméthyle	B	57,0706 279,2321 127,1119 81,0705
66	9,45	401,3502	401	C ₂₃ H ₄₇ NO ₄	N-[3-(Hexadécyloxy)-2-hydroxypropyl]-N-(2-hydroxyéthyl) acétamide	B	283,2632 57,0706
67	10,20	360,2142	360	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	(2S,3S,4aS,5aS,9aS,10aS)-3,5a,10a-Tris(méthoxyméthyl)-2-méthylidécahydro-2H-	B	129,0184 185,081 259,1541

					dipyrano[3,2-b:2',3'-e]pyran-3-ol		139,0026
68	11,10	322,1676	322	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	Quininone	B	265,0971 280,1207 224,0706
69	12,07	255,2557	255	C ₁₆ H ₃₃ NO	Hexadecanamide	B	88,0763 102,0916
70	12,38	281,2712	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	Oleamide	B	69,0705 83,0861 97,1016 247,2419
71	15,61	337,3341	337	C ₂₂ H ₄₃ NO	Erucamide	B	69,0705 83,0861 97,1016 321,3156
72	21,58	761,5513	761	C ₅₀ H ₇₁ N ₃ O ₃	NI	non identifié	100,1125

Onze acides paraconiques et aliphatiques correspondant aux pics 3, 4, 9, 10, 16, 21, 26, 30, 48, 53 et 56 ont été identifiés par analyse UHPLC/ESI/MS/MS. L'acide 3, 5-dioxooctanedioïque a été identifié comme le pic 4 (anion moléculaire à m/z 188.1043). Le pic 26 avec un ion $[M - H]$ à m/z 294,0741 a été identifié comme étant l'acide 6-(hydroxyméthyl)-3, 5-bis (méthoxycarbonyl)-2, 4-diméthylcyclohex-1-ène-1-carboxylique. Le pic 2 avec un ion $[M - H]$ à m/z 226,1201 a été identifié comme étant du 5-méthoxy-psoralène, du 4-méthoxyfuro [3, 2-g] benzopyran-7-one (Bergapten), de la tenivastatine, de la diphylline épioside, de la subenniatine, de l'acaciine et de la vésicariabiflavanone A dont les anions moléculaires étaient à m/z 436,2836, 512,1320, 458,2966, 592,1792 et 658,1687, respectivement. Les structures chimiques représentatives sont présentées dans la figure III. 2.

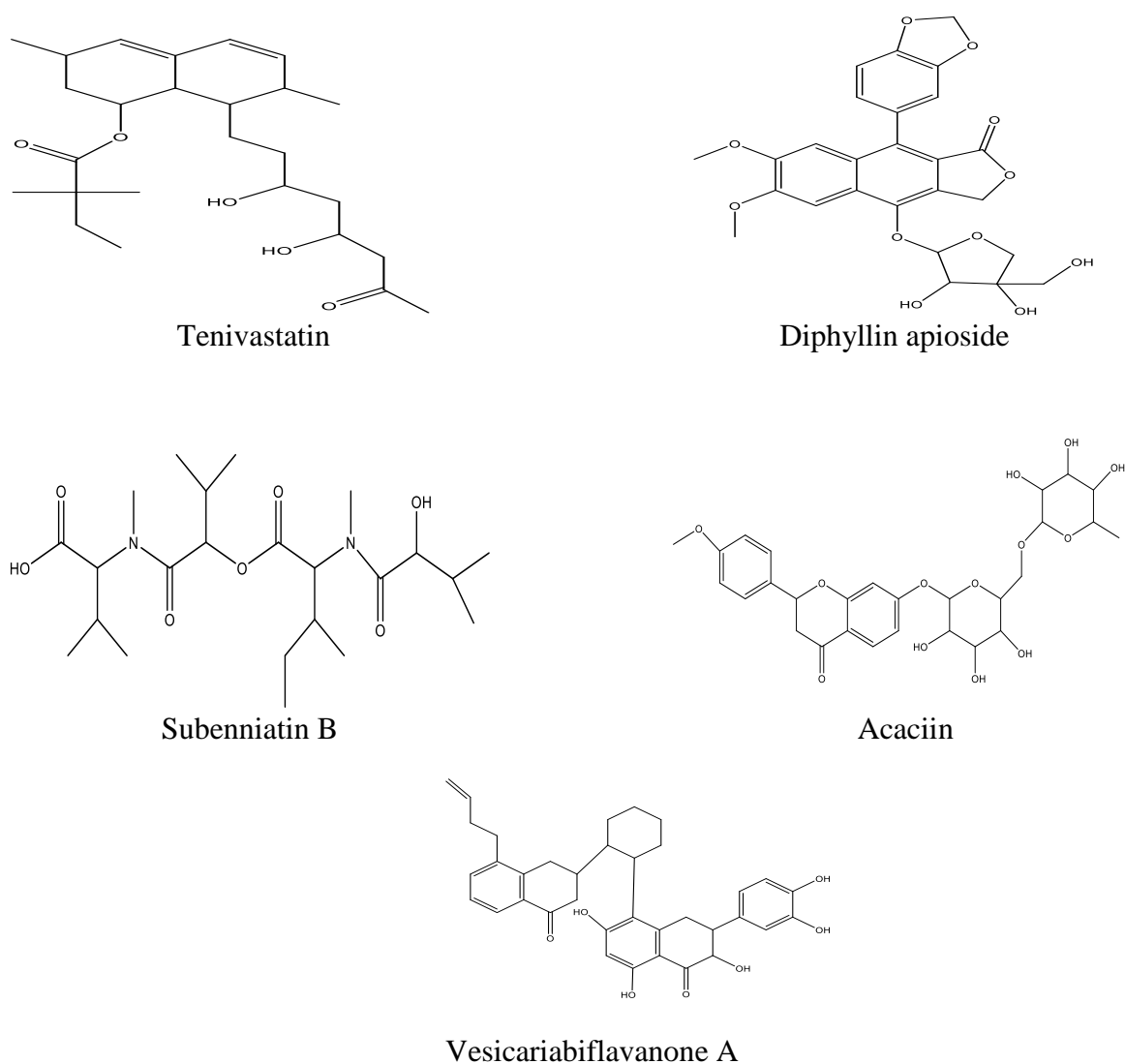
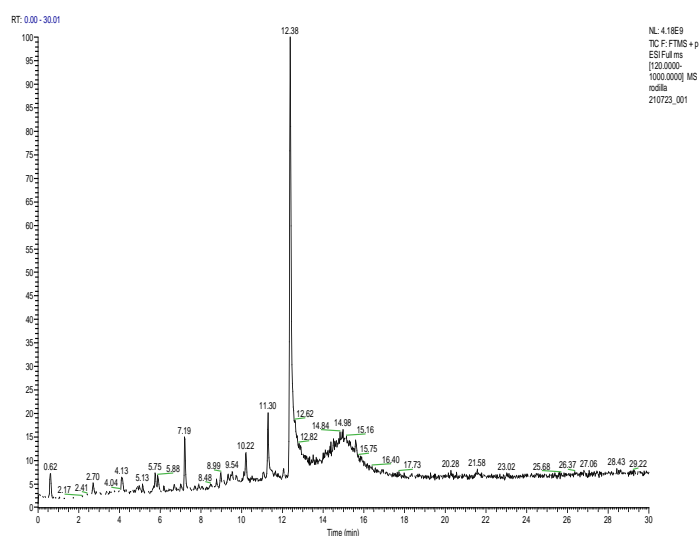


Figure III.2. Structure chimique des composés 29, 31, 32, 35 et 37 identifiés dans SUB par LCMS/MS.

Ionisation positive



ionisation négative

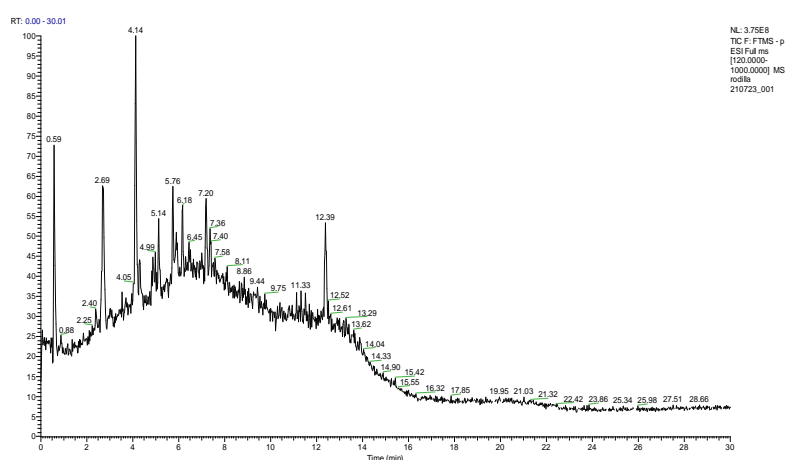


Figure III.3. Chromatogramme HPLC-ESI-MS de l'extrait butanolique de *Scorzonera Undulata*.

III.7. Méthodes électrochimiques

Dans cette partie, nous employons des techniques électrochimiques stationnaires, telles que le suivi temporel du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisation. Celles-ci nous permettent d'obtenir des informations détaillées sur les paramètres cinétiques qui caractérisent l'état du système métal-solution. En outre, une méthode complémentaire est utilisée pour décrire en détail les mécanismes sous-jacents impliqués dans les réactions d'oxydoréduction.

III.7.1. Courbes de polarisation

Les graphiques Tafel, exposés dans les figures III.4, illustrent les effets des extraits SUB, SUAc et SUDI de *Scorzonera Undulata*. Ces graphiques nous ont aidés à identifier le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (i_{corr}) pour chaque extrait. Les résultats sont résumés dans les tableaux III.9.

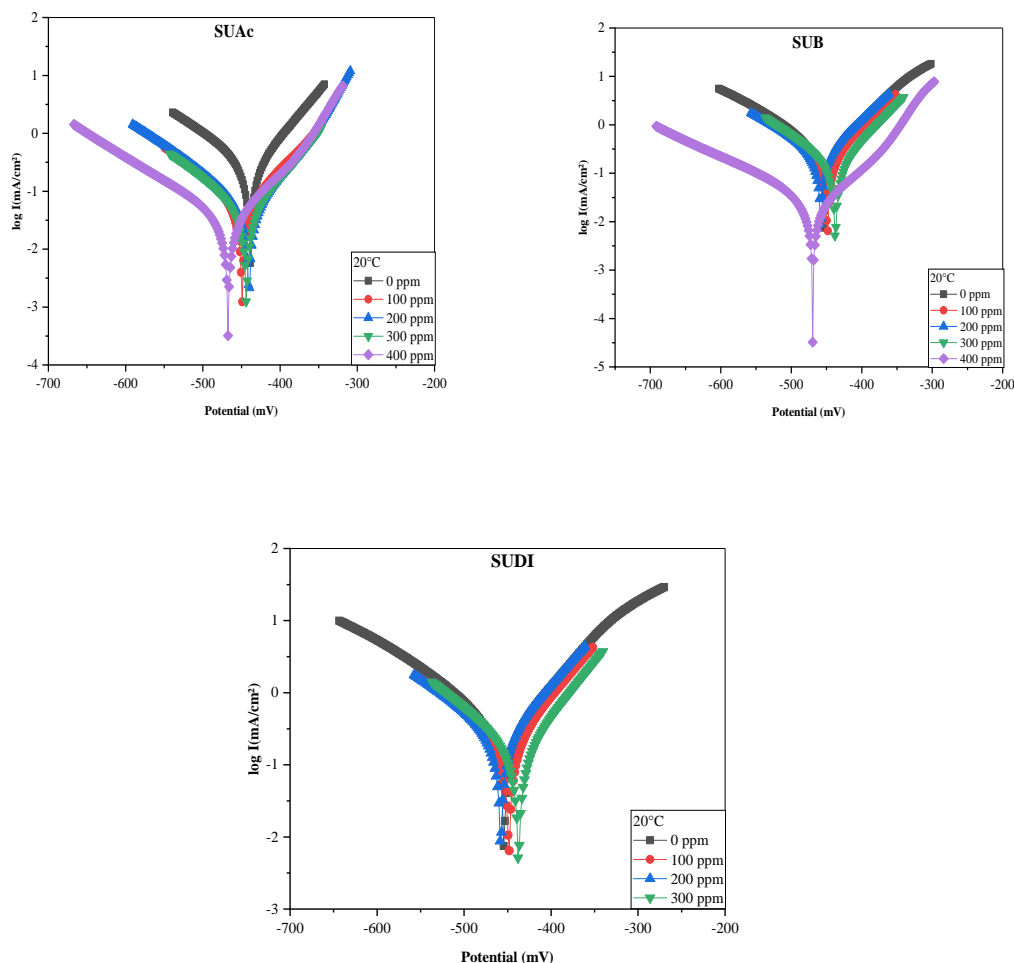


Figure III.4. Diagramme de polarisation de l'acier X70 dans la solution à HCl 1 M et à différentes concentrations des extraits SUB, SUAc, SUDI de *Scorzonera Undulata*.

L'examen de ces courbes révèle que :

- Les courbes de polarisation obtenues pour des concentrations allant de 100 à 400 mg l⁻¹ des extraits SUB, SUAc et de 100 à 300 mg l⁻¹ de SUDI présentent des similitudes dans les domaines anodiques et cathodiques, liés respectivement à la dissolution de l'acier et au dégagement d'hydrogène. Cependant, une réduction des densités de courant de corrosion est observée. Dans la courbe de polarisation sans les extraits de *Scorzonera Undulata*, la branche anodique présente un plateau dans la densité du courant de corrosion entre les potentiels de -450 mV et des valeurs moins négatives. Cette observation peut suggérer la formation d'une couche de produit de corrosion qui partiellement protège l'acier contre la rupture. Ce phénomène rappelle les conclusions de M.H. Gonzalez, Linter et d'autres chercheurs [8-9].
- Les courants de corrosion sont réduits grâce à l'action des extraits. Ces résultats démontrent que l'ajout des extraits ralentit la génération d'hydrogène et diminue la dissolution

anodique de l'acier [10].

➤ Le schéma des branches anodiques et cathodiques dans la figure III.4 n'est pas affecté par le potentiel de corrosion, qui fluctue peu en fonction de la concentration des extraits [11- 12]. Cela confirme la nature mixte des extraits.

Les caractéristiques électrochimiques dérivées des courbes de polarisation sont énumérées dans le tableau III.9. Elles comprennent la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les constantes de Tafel cathodique et anodique (c et a), le taux de récupération et l'efficacité inhibitrice de la corrosion (η_p) (%) :

Tableau III.9. Paramètres électrochimiques, taux de couverture et efficacité d'inhibition de l'acier X70 en présence d'une solution de HCl 1M à différentes concentrations des extraits de *Scorzonera Undulata*, à une température de 20 °C.

C (mg l ⁻¹)	SUAc					
	- E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV.dec ⁻¹)	- β_c (mV.dec ⁻¹)	θ	η_p (%)
0	438.9	0.2019	62.7	90.9	-	-
100	449.4	0.0754	89.1	114.3	0.6265	62.65
200	440.3	0.0661	65.6	112.5	0.6726	67.26
300	443.6	0.053	73	107.1	0.7375	73.75
400	467.3	0.0332	77.7	124.3	0.8356	83.56
	SUB					
0	438.9	0.2019	62.7	90.9	-	-
100	449.4	0.095	60	122.1	0.5295	52.95
200	474.4	0.0781	75.5	123.1	0.6132	61.32
300	469.4	0.0453	73.9	144.4	0.7756	77.56
400	469.5	0.0376	100.5	136.8	0.8138	81.38
	SUDI					
0	454.1	0.7268	64.05	107.5	-	-
100	448.7	0.2135	86.07	47.6	0.7062	70.62
200	457.9	0.1836	73.78	69.5	0.7474	74.74
300	437.4	0.1253	111.52	65.5	0.8276	82.76

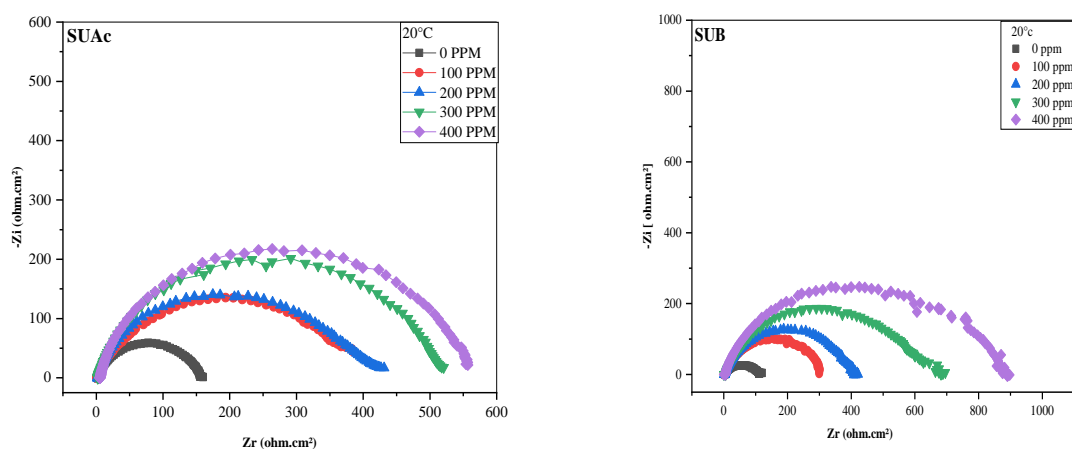
- L'efficacité inhibitrice s'accroît avec la concentration des extraits, signifiant une diminution de la surface active de l'électrode de travail par la production d'un film protecteur.
- La progression graduelle des extraits conduit à une augmentation continue des valeurs nobles du potentiel de corrosion, témoignant de l'efficacité marquée des extraits.
- Les molécules des extraits qui ont été adsorbées à la surface du métal ont un effet de blocage sur les sites actifs, ce qui entraîne une diminution de la densité du courant de corrosion [13], avec des efficacités maximales d'environ 83.56% à 400 mg l⁻¹ pour l'extrait SUAc, 81.38 % à 400 mg l⁻¹ pour SUB et 82.76% à 300 mg l⁻¹ pour SUDI.

III.7.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mieux appréhender les mécanismes complexes de corrosion et d'inhibition associée à l'acier X70 dans ce milieu spécifique, nous avons généré des diagrammes d'impédance électrochimique à différentes concentrations d'extraits de *Scorzonera Undulata*, ainsi que des potentiels de corrosion.

La figure III. 5 présentes les diagrammes d'impédance basés sur la représentation de Nequist dans les conditions expérimentales suivantes :

- Gamme de fréquences : 100 mHz à 100 kHz.
- Période d'immersion d'une heure.
- La température est de 20 °C.
- La fréquence est de 10 Hz.



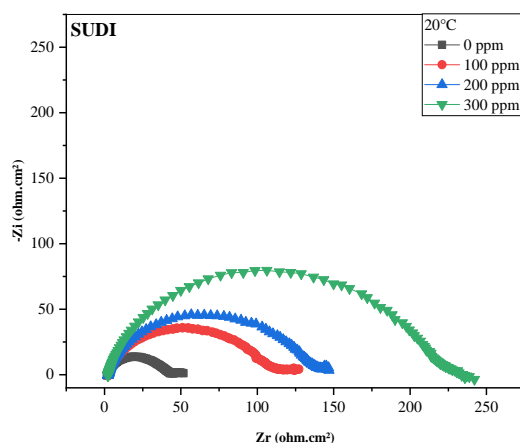


Figure III.5. Impédance électrochimique de l’acier X70 dans la solution à HCl 1 M et à différentes extraits de SUB, SUAc et SUDI (Représentation dans le plan de Nyquist)

Lorsque la concentration d'inhibiteurs augmente, les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent également, Ces représentations graphiques se composent d'une boucle capacitive unique qui semble avoir été notablement aplatie. Cette forme de boucle est souvent indicative de la prédominance du processus de transfert de charge sur une électrode solide caractérisée par une surface irrégulière et hétérogène, influençant ainsi la réaction de corrosion [14]. Le tableau III.10 énumère les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (EI%) à différentes extraits, avec et sans l'ajout des SUB, SUAc et SUDI, telles qu'elles ont été déduites de ces derniers spectres d'impédance.

Tableau III.10. Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d’impédance électrochimique de l’acier X70 dans HCl 1 M à différentes extraits.

C (mg l ⁻¹)	SUAc			
	<i>R_{tc}</i> (Ω.cm ²)	<i>C_{dc}</i> (μF cm ⁻²)	<i>θ</i>	<i>η_p</i> (%)
0	156,5	56,91	-	-
100	395,6	254,2	0.6044	60,44
200	413,6	86,19	0.6216	62,16
300	514,7	77,29	0.6959	69,59
400	557,9	31,94	0.7195	71,95
	SUB			
0	156.5	56.91	-	-
100	328.7	67.78	0.5239	52.39
200	413.5	68.50	0.6215	62.15
300	656	97.03	0.7614	76.14

400	887,5	71,72	0,8237	82,37
SUDI				
0	37,28	213,4	-	-
100	118,3	120,5	0,6849	68,49
200	141,3	126	0,7362	73,62
300	214,8	74,1	0,8264	82,64

Nous pouvons déduire ce qui suit des informations du tableau III.10 :

L'introduction des extraits entraîne une diminution de la capacité de la double couche, notée C_{dc} , tandis que la résistance au transfert de charge augmente. Cette baisse de la valeur de C_{dc} est attribuable à la formation d'une couche protectrice résultant de l'adhésion des molécules d'inhibiteur à la surface de l'acier X70. [15]. Quand les molécules d'inhibiteur s'adsorbent à la surface de l'acier X70, elles créent une couche protectrice qui réduit le nombre de sites de corrosion actifs. La double couche qui se forme à l'interface électrode-solution est assimilable à un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau dans l'électrolyte en faveur des molécules d'inhibiteur. [16].

Il a été constaté que lorsque la concentration en SUAc, SUB et SUDI augmente (tableau III.10), la résistance au transfert de charge augmente également. Ceci peut s'expliquer par une amélioration des qualités protectrices de la couche d'oxyde ainsi que par un inhibiteur qui provoque une augmentation des niveaux de R_{tc} .

Il a été constaté que lorsque la concentration en SUAc, SUB et SUDI augmente (tableau III.10), la résistance au transfert de charge augmente également. Ceci peut s'expliquer par une amélioration des qualités protectrices de la couche d'oxyde ainsi que par un inhibiteur qui provoque une augmentation des niveaux de R_{tc} .

III.8. Effet de la température

Nous avons réalisé les mêmes essais électrochimiques sur l'acier X70 dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de 400 mg l⁻¹ de SUAc, SUB et 300 mg l⁻¹ de SUDI, à différentes températures. En effet, la température est l'un des facteurs pouvant influencer le comportement des matériaux dans les environnements corrosifs. L'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisation potentiodynamique ainsi que pour les différentes courbes d'impédance électrochimique sont consignées dans le tableau. III.11 et III.12.

Tableau III.11. Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 mg l⁻¹ de SUAc, SUB et 300 mg l⁻¹ de SUDI

Electrolyte	Températures	- E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV.dec ⁻¹)	- β_c (mV.dec ⁻¹)	θ	EI(%)
HCl 1M	298	438,9	0,2019	62,7	90,9	-	-
	308	480,1	0,2392	67,1	82,8	-	-
	318	427,5	0,2764	56,1	103,4	-	-
SUAc	298	467,3	0,0332	77,7	124,3	0.8356	83.56
	308	500,5	0,0492	71,6	110,7	0.7943	79.43
	318	501,7	0,0799	71,8	116,6	0.7109	71,09
HCl 1M	298	438,9	0,2019	62,7	90,9	-	-
	308	480,1	0,2392	67,1	82,8	-	-
	318	427,5	0,2764	56,1	103,4	-	-
SUB	298	469.5	0.0376	100.5	136.8	0.8138	81.38
	308	469.3	0.0498	103.9	118.8	0.7918	79.18
	318	483.9	0.0765	147.5	101.9	0.7232	72.32
HCl 1M	298	454,1	0,7268	64,05	107,5	-	-
	308	465.9	0.8644	105.3	139.4	-	-
	318	462.3	1.0213	101.7	106	-	-
SUDI	298	437,4	0,1253	111,52	65,5	0.8276	82,76
	308	466.5	0.248	71.1	86.6	0.7131	71.31
	318	484.2	0.391	136.7	118.8	0.6172	61.72

Les figures III. 6, III. 7, III. 8 montrent les courbes de Tafel réalisées à 20 °C, 30 °C, 40 °C. Ces courbes nous ont permis de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) pour chaque température. Les tableaux III.11 reprennent les résultats de l'utilisation des courbes de Tafel sans et avec l'ajout des extraits à différentes températures.

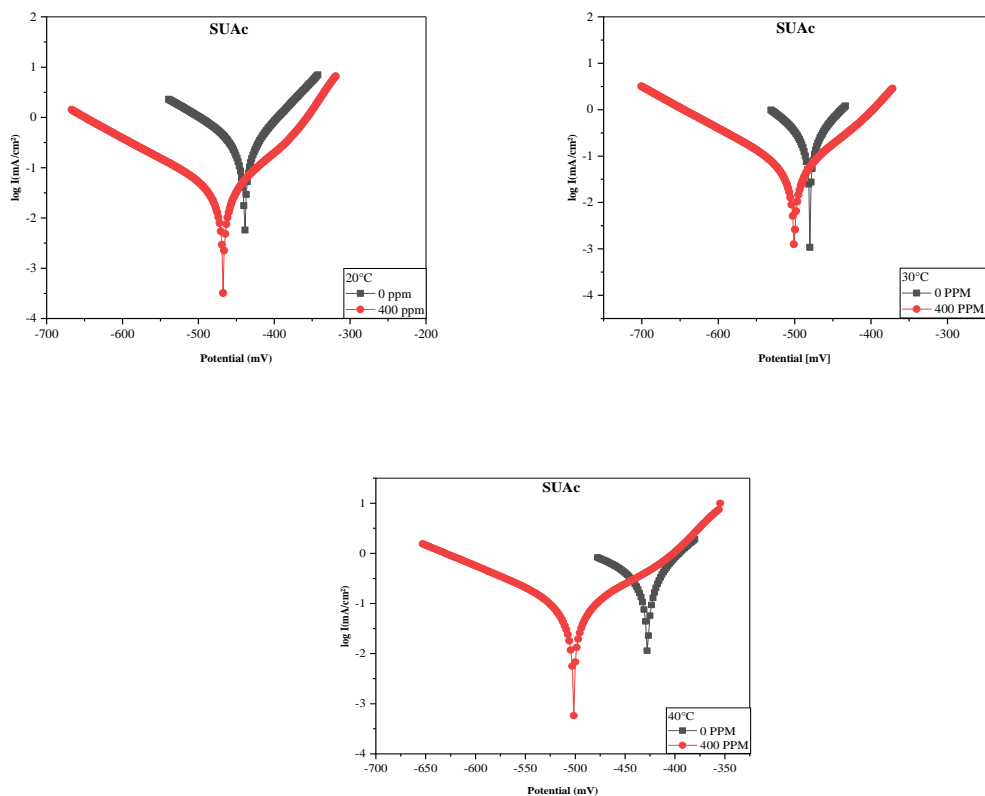
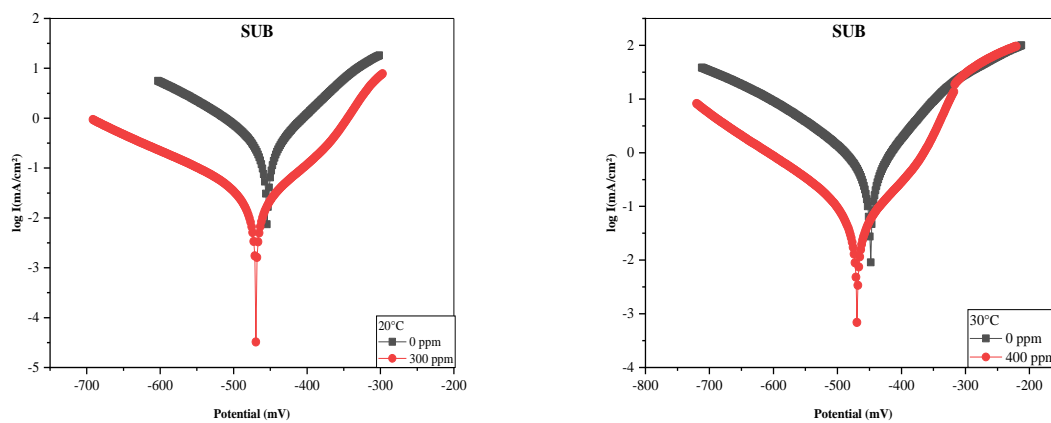


Figure III.6. Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 400 mg.l⁻¹ de SUAc, à différentes températures



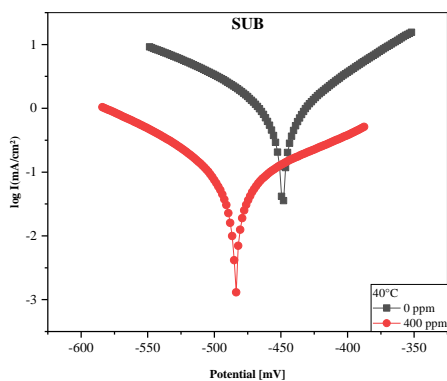


Figure III.7. Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 400 mg.l^{-1} de SUB à différentes températures.

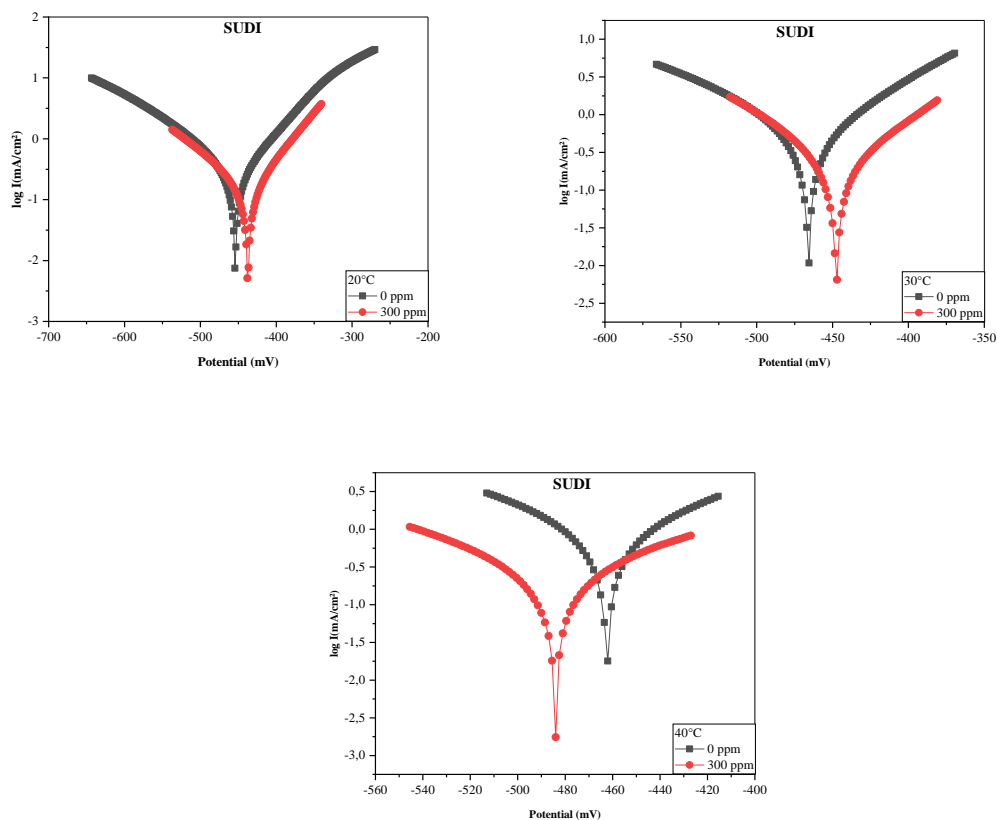


Figure III.8. Courbes de polarisation dans HCl 1 M en absence et en présence de 300 mg.l^{-1} de SUDI à différentes températures.

Tableau III.12. Résultats des essais d'impédance électrochimique effectués dans une solution de HCl 1M à différentes températures, à la fois en l'absence et en présence de 400 mg l⁻¹ de SUB, SUAc et 300 mg l⁻¹ de SUDI.

Electrolyte	Températures	R (Ωcm^2)	C _{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	EI%
HCl 1M	298	156.5	56.91	-
	308	119.7	106.2	-
	318	94.84	106	-
SUAc	298	557.9	31.94	76.14
	308	384.8	92.63	72.10
	318	306.1	116.4	69.02
HCl 1M	298	156.5	56.91	-
	308	119.7	106.2	-
	318	94.84	106	-
SUB	298	887.5	71.72	82.37
	308	430.1	133.1	72.17
	318	296.9	210.3	68.06
HCl 1M	298	37.28	213.4	-
	308	29.7	175.1	-
	318	16.51	269.7	-
SUDI	298	214.8	74.1	82.64
	308	99.16	224.5	70.05
	318	40.86	218.1	59.59

La figure III.9, 10 et 11 montre les diagrammes d'impédance obtenus à différentes températures (20, 30 et 40 °C) des extraits SUB, SUAc et SUDI, montrant un schéma des diagrammes qui n'est pas modifié par la température ; Toutefois, il convient de noter que la taille de la boucle capacitive tend à diminuer avec l'élévation de la température. Ces constatations s'alignent de manière cohérente avec les résultats tirés des courbes de polarisation.

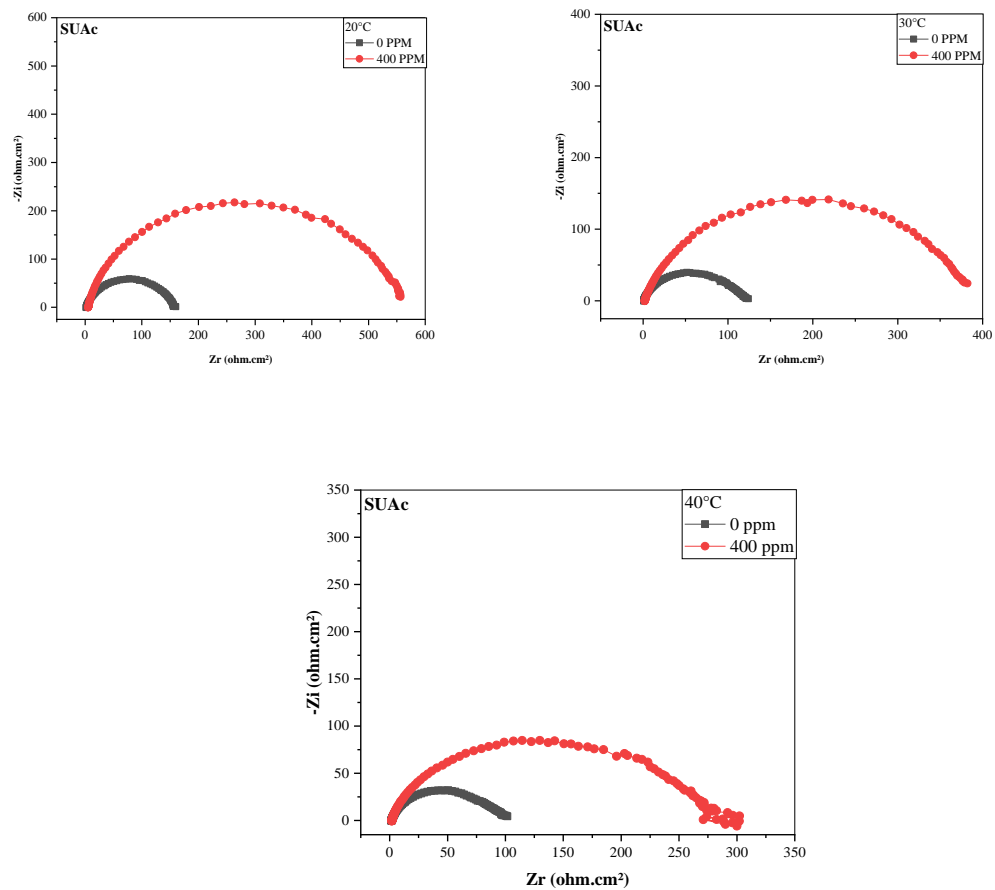
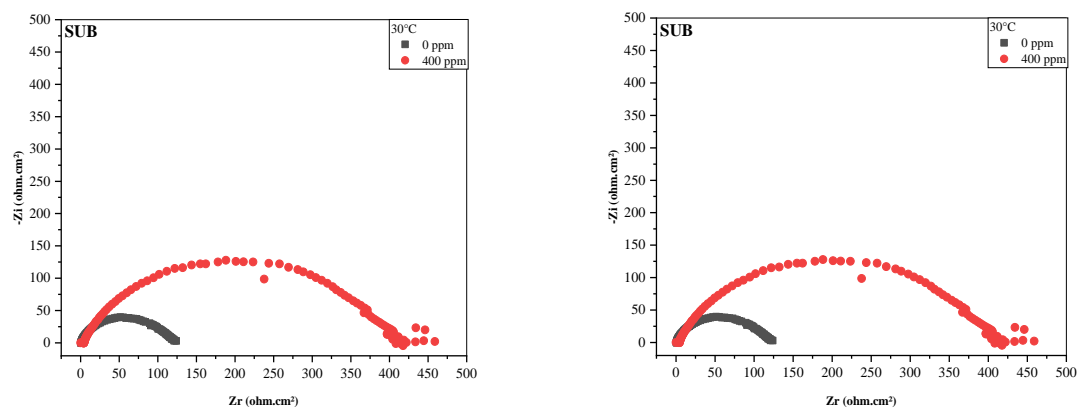


Figure III.9. Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 400 mg l⁻¹ de SUAc.



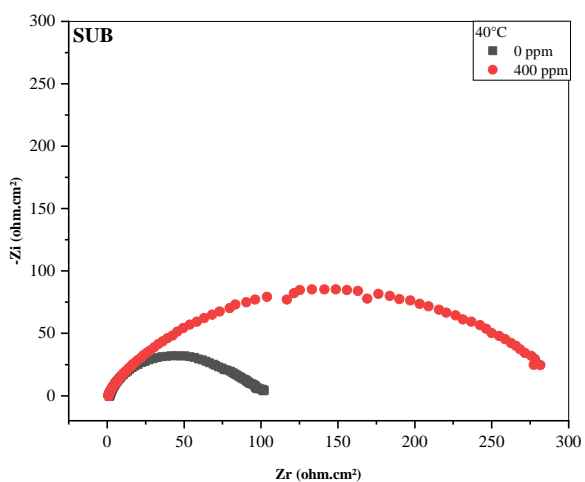


Figure III.10. Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 400 mg l⁻¹ de SUB.

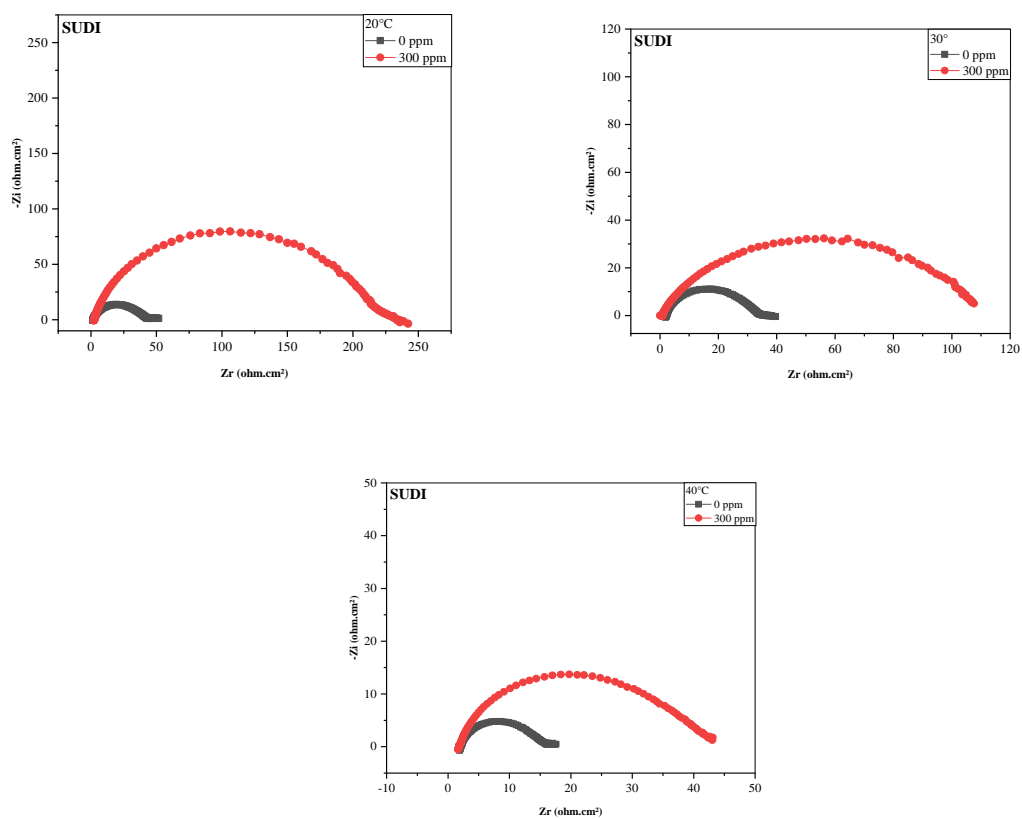


Figure III.11. Courbes SIE obtenues à différentes températures (20, 30 et 40 °C) de 300 mg l⁻¹ de SUDI.

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La variation de la température de la solution a une influence notable sur le comportement électrochimique de l'acier X70, que les extraits soient présents ou non. À mesure que la température passe de 20 à 40 °C, il est observé une nette augmentation de la densité de courant de corrosion, en contraste avec la diminution de la résistance au transfert de charge. Ces constatations indiquent clairement que les molécules de SUB, SUAc et SUDI peuvent être adsorbées [17-18].
- La densité de courant de corrosion augmente en fonction de la température et la résistance de transfert de charge augmente, respectivement. Cela montre comment l'augmentation de la température a modifié le processus d'adsorption associé. Comme le taux de récupération diminue à des températures plus élevées, il est possible que le taux de destruction du film physiquement adsorbé s'accélère à ces températures [19].
- Malgré le fait que le potentiel de corrosion ne subisse pas d'altération en réponse aux variations de température, les graphiques III.7, III.8 et III.9 révèlent que les branches anodiques et cathodiques sont influencées, conduisant ainsi à une hausse des densités de courant de corrosion avec l'augmentation de la température.

Les figures III.9, 10 et III.11 montrent les diagrammes d'impédance obtenus à des températures de 20, 30 et 40 °C. Bien que le tracé des diagrammes ne soit pas affecté par la température, la taille de la boucle capacitive diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats concordent avec ceux des courbes de polarisation.

III.9. Isotherme d'adsorption des extraits SUB, SUAc, SUDI

La détermination du mode d'adsorption et l'établissement des paramètres thermodynamiques régissant cette adsorption peuvent souvent éclairer le fonctionnement de ces agents inhibiteurs. C'est pourquoi la relation suivante définit la mesure du recouvrement de la surface métallique par l'inhibiteur adsorbé:

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

Où :

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont les densités de courant de l'acier, en absence et en présence des inhibiteurs respectivement.

Les valeurs du taux de récupération (θ) pour différentes concentrations des SUAc, SUB et SUDI à différentes températures (20, 40) °C ont été déterminées par des expériences de polarisation. Pour découvrir la meilleure isotherme d'adsorption, diverses isothermes, dont

celles de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin, ont été examinées. Ces isothermes montrent que la concentration d'inhibiteur C_{inh} et sont reliées par les équations suivantes :

- Isotherme de Langmuir [28, 29] : $C/\theta = 1/K + C$
- Isotherme de Temkin [30] : $\theta = 1/\alpha \ln KC$
- Isotherme de Freundlich [31] : $\ln\theta = \ln K + \alpha \ln C$
- Isotherme de Fremkin [32] : $\ln [C (1-\theta) / \theta] = \ln K + \alpha\theta$

Où, α est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

C : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Les représentations graphiques des données sont présentées en conformité avec l'isotherme d'adsorption. Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration reste linéaire sur l'ensemble de la plage de températures étudiée, avec des coefficients de corrélation linéaire constamment proches de 1. Cela démontre que les extraits SUAc, SUB et SUDI adhèrent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, comme illustré dans les figures (figure III.12, III.13 et III.14) [20].

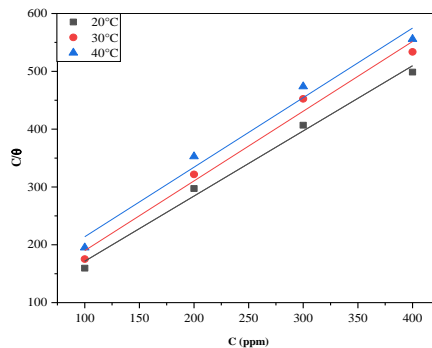


Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X70 dans en présence du SUAc à différentes température.

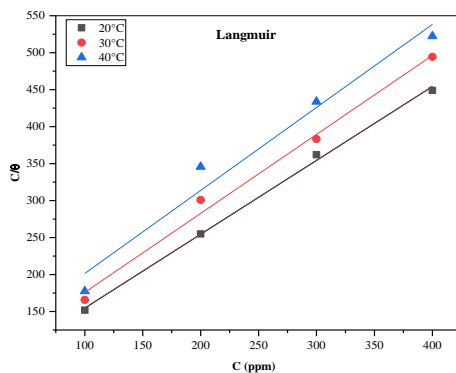


Figure III.13. Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier X70 dans en présence du SUB à différentes température.

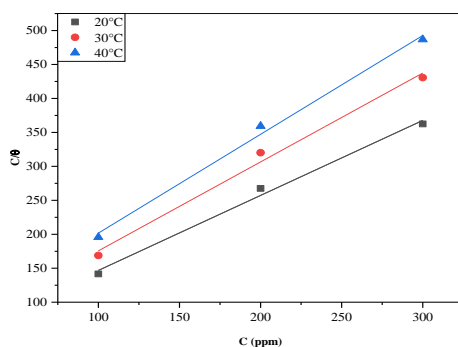


Figure III.14. À différentes températures, l'isotherme d'adsorption de Langmuir SUDI a été observée à la surface de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M.

L'isotherme le plus représentatif a été choisie en utilisant les coefficients de corrélation (R^2) (tableau III.13).

Tableau III.13. Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin des SUAc, SUB, SUDI à différentes températures.

Isotherme	R^2		
	20°C	30°C	40°C
SUAc			
Langmuir	0.996	0.992	0.990
Temkin	0.963	0.94	0.927
Fremkin	0.622	0.574	0526
Freundlich	0.984	0.92	0.91

SUB			
Langmuir	0.999	0.996	0.985
Temkin	0.996	0.969	0.906
Fremkin	-0.036	-0.517	-0.378
Freundlich	0.994	0.974	0.913
SUDI			
Langmuir	0,996	0.997	0,996
Temkin	0.945	0.853	0.973
Fremkin	-0.645	-0.678	-0.929
Freundlich	0.951	0.857	0.979

III.10. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$\theta/1-\theta = KC_{inh}$$

Le résultat du réarrangement de cette équation est le suivant :

$$C_{inh}/\theta = 1/K + C_{inh}$$

Où θ se situent le taux de récupération, C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, $1/K$ la pente de la courbe.

Dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux dans des conditions acides, cette forme d'adsorption est fréquemment observée [21, 22]. Le tableau III.13 énumère les valeurs thermodynamiques K et ΔG_{ads}^0 dérivées des isothermes d'adsorption.

Une molécule de l'inhibiteur faisant l'objet de cette étude occupant de nombreux sites actifs [23, 24] peut être utilisé pour expliquer les valeurs des pentes supérieures à l'unité (pente supérieure à 1). Le modèle de Langmuir a ensuite été utilisé pour dériver les valeurs des paramètres thermodynamiques [25].

$$C_{inh} / \theta = n/K + nC_{inh}$$

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 ont été calculées à différente température par la relation suivant :

$$\ln K = \ln 1/10^6 - \Delta G_{ads}^0 / RT$$

R: est la constante des gaz parfaits 8.31 J/mol.k.

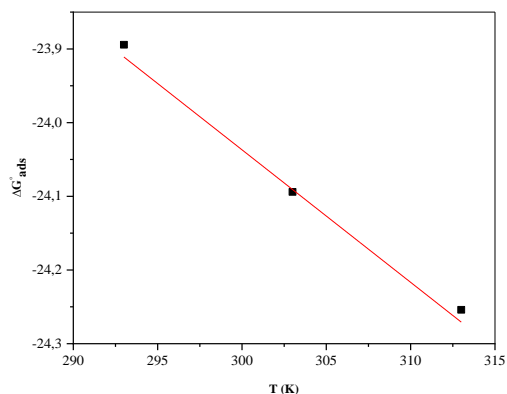
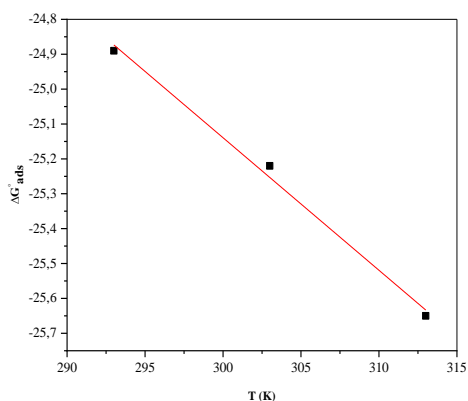
T : est la température en kelvin.

C : est la concentration de l'eau dans la solution (10^6 mol/l).

La spontanéité de l'adsorption et la persistance de la double couche adsorbée sur la surface métallique sont démontrées par les valeurs négatives l'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) et les valeurs élevées de K [26]. Selon les chercheurs, cette énergie est associée aux interactions entre des molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) pour des valeurs proches ou inférieures, tandis que des valeurs proches ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). [27, 28]. Les valeurs proches de -20 kJ. mol^{-1} calculées dans le tableau III.9 indiquent que notre inhibiteur est physisorbé sur la surface du métal. Le constat selon lequel l'efficacité inhibitrice de ces extraits diminue considérablement à des températures élevées [29, 30] appuie cette hypothèse. L'équation de Gibbs-Helmholtz peut être appliquée pour déterminer l'enthalpie standard d'adsorption ainsi que l'entropie standard d'adsorption en fonction des variations de l'énergie libre standard d'adsorption en relation avec la température. (Figure III.15) :

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T \Delta S^0_{ads}$$

Le tableau III.14 fournit les informations thermodynamiques recueillies par les extraits en utilisant l'isotherme d'adsorption.



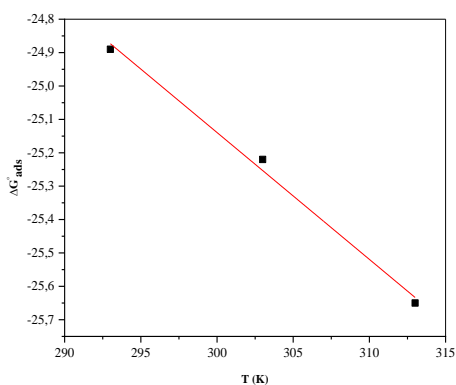


Figure III. 15. Variation de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) en fonction de la température des SUAc, SUB et SUDI.

Tableau III.14. Paramètre thermodynamique des SUAc, SUB et SUDI en milieu HCl 1M pour différentes températures

Température	K_{ads}	ΔG°_{ads}	ΔH°_{ads}	ΔS°_{ads}
SUAc				
20°C	0.027518	-24.89		38.06
30°C	0.022396	-25.22	-18.64	37.89
40°C	0.01779	-25.45		37.43
SUB				
20°C	0.01828	-23.89		17.93
30°C	0.014485	-24.12	-18.64	18.10
40°C	0.011213	-24.25		17.94
SUDI				
20°C	0.027518	-24.89		38.06
30°C	0.022396	-25.22	-13.74	37.89
40°C	0.01779	-25.45		37.43

Cette valeur fournit des détails critiques sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus d'adsorption exothermique ($\Delta H^{\circ} < 0$) peut impliquer à la fois la physisorption et la chimisorption, tandis qu'un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H^{\circ} > 0$) est explicitement attribué à la chimisorption [31]. Selon les références, des valeurs absolues inférieures à 20 kJ mol⁻¹ indiquent une physisorption, tandis que des valeurs d'environ 100 kJ mol⁻¹ indiquent une chimisorption. [32-33]. Les valeurs absolues de ces extraits trouvées dans notre cas est

inférieure à 20 kJ mol⁻¹ ce qui indique que cet inhibiteur est physisorbé sur la surface de l'acier. D'autres auteurs [32, 34-35] ont obtenu les mêmes résultats. Lorsque les extraits est présent, les valeurs est négative, ce qui se traduit par un désordre qui interfère avec la synthèse du complexe métal/espèce adsorbée [36].

III.11. Paramètres d'activation

L'équation d'Arrhenius entre la densité du courant de corrosion et la température à différentes concentrations est utilisée pour exprimer l'énergie d'activation.

$$\ln i_{\text{corr}} = \ln A - E_a/RT$$

Dans cette équation, A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, E_a est l'énergie d'activation. La fluctuation du logarithme de la densité de courant en fonction de l'inverse de la température des extraits sont représentée à la figure III.16 en fonction de la température. Pour les différentes concentrations sans et avec l'inhibiteur, cette variation est une droite. Ainsi, en utilisant la relation d'Arrhenius, nous pouvons calculer les énergies d'activation en absence et en présence d'inhibiteurs.

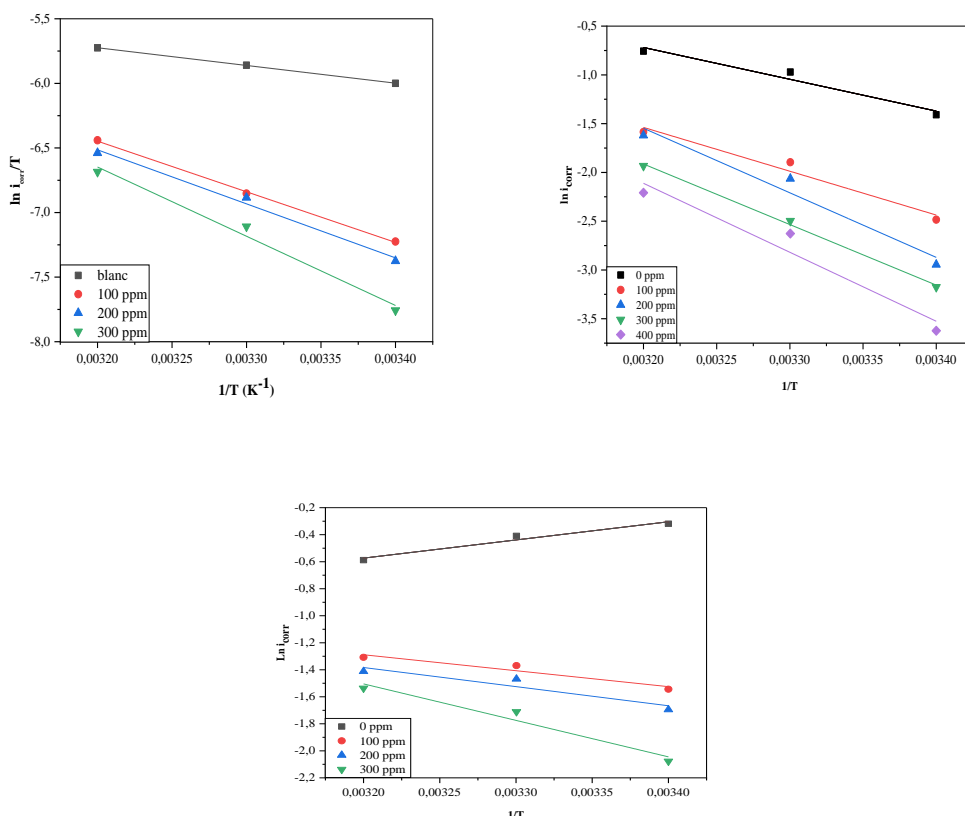


Figure III.16. Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 en milieu 1 M HCl sans et avec l'addition des différentes concentrations des SUAc, SUB et SUDI.

Le tableau III.15 présente les valeurs de l'énergie d'activation en présence et en l'absence des inhibiteurs.

Tableau III.15. Présente les énergies d'activation E_a pour la dissolution de l'acier dans une solution acide en absence et en présence des SUAc, SUB et SUDI à différentes concentrations.

C (mg.l ⁻¹)	E_a (Kj.mol ⁻¹)
SUAc	
SUAc	
0	13.05
100	24.11
200	24.67
300	26.95
400	36.49
SUB	
0	27.10
100	37.33
200	55.01
300	51.59
400	58.76
SUDI	
0	14.13
100	35.31
200	37.49
300	47.27

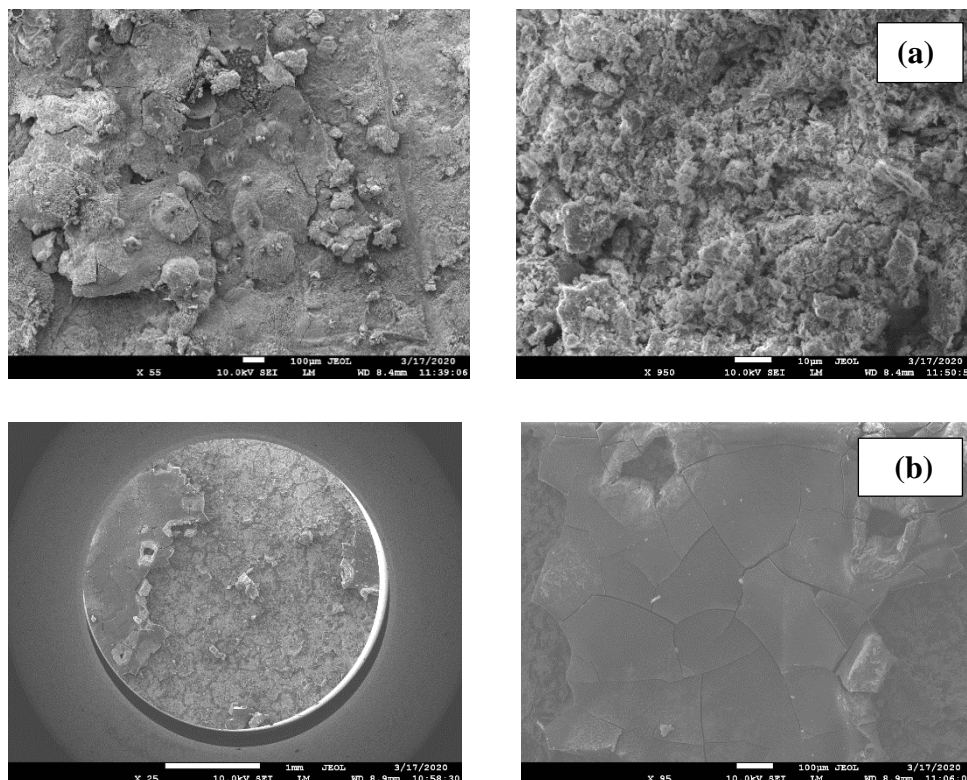
Les résultats du tableau III.15 démontrent que les valeurs d' E_a pour les solutions avec inhibiteurs sont supérieures à celles des solutions sans inhibiteurs. Ces résultats indiquent clairement que l'ajout des inhibiteurs influence les valeurs du niveau apparent d'activation. Le processus de physisorption, par le biais des interactions entre les paires électroniques de l'hétéroatome d'oxygène et le métal chargé, peut être invoqué pour expliquer pourquoi l'énergie d'activation augmente en présence des inhibiteurs SUAc, SUB et SUDI. Cela

suggère que la présence d'inhibiteurs renforce la barrière énergétique de la réaction de corrosion sans altérer le mécanisme de dissolution [37]. D'autre part, plusieurs chercheurs soutiennent que la physisorption de molécules organiques à la surface du métal est responsable de la réduction de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs [38-39].

III.12. Etude de la morphologie de la surface

III.12.1. Microscopie à balayage électronique

En l'absence et en présence des extraits de *scorzonera undulata*, des micrographies MEB en vue de dessus d'acier au carbone immergé dans du HCl 1 M sont présentées dans la Fig. 17. Sans extrait végétal, l'image SEM de l'échantillon d'acier au carbone révèle une surface inégale et endommagée par l'acide. Il est très clair, d'après la Figure III.17 que l'ajout des inhibiteurs étudiés (SUAc, SUB et SUDI) au milieu corrosif stoppe la dissolution et donc la corrosion du métal. La création d'une couche par les extraits à la surface de l'acier serait à l'origine de cette variation visuelle [40-41].



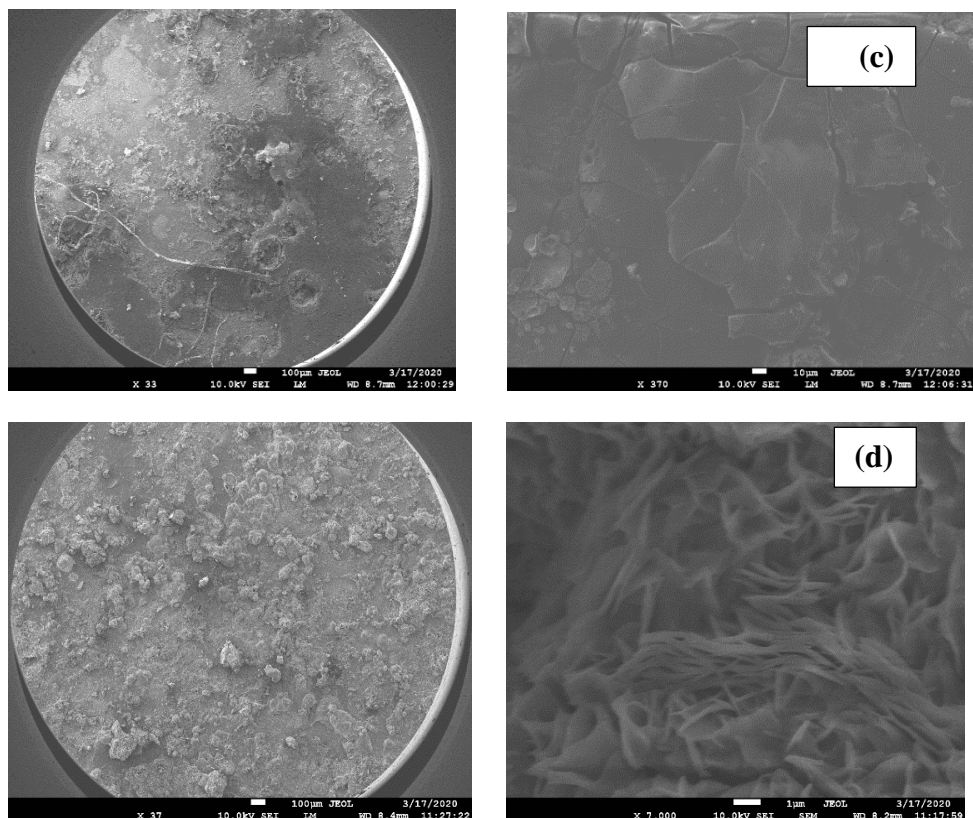


Figure III.17. Images MEB de l'acier au carbone dans une solution acide : (a) en l'absence de SUAc et (b) en présence de SUAc (c) en présence de SUB, (d) en présence de SUDI.

III.12.2. spectrométrie photo électronique

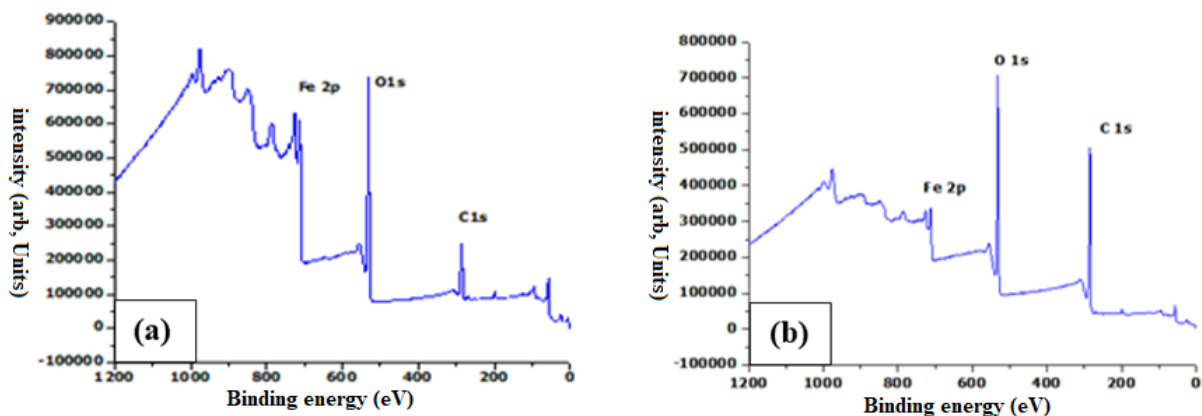


Figure III.18. Spectres XPS (a) sans et (b) avec SUAc.

Les figures 18, 19, 20 montre les spectres XPS des films avant et après le traitement au SUAc, SUB et SUDI. Toutes les surfaces des échantillons contiennent du carbone (C), du fer (Fe) et de l'oxygène, comme prévu. Carbone (C), du fer (Fe) et de l'oxygène, comme on pourrait s'y attendre (O). Bien qu'aucune impureté d'azote n'ait été trouvée dans les échantillons, il est important de noter que les films CNW qui n'ont pas été traités présentent une concentration

plus élevée d'impuretés en O. Par conséquent, on pense que l'augmentation de la quantité d'O avant l'utilisation des extraits est due à l'oxydation de surface plus importante. (Fe-C....), ce qui indique une passivation de la surface par une couche de carbone amorphe, surtout avec l'augmentation des liaisons C-H (Fe-C....). Couche de carbone amorphe, en particulier avec l'augmentation de la quantité de C-H. L'apparition d'une nouvelle liaison O-C-OH après l'utilisation des SUAc, SUB et SUDI indique la présence de groupes hydroxyle qui provient probablement de l'inhibition du SUAc, SUB et SUDI.

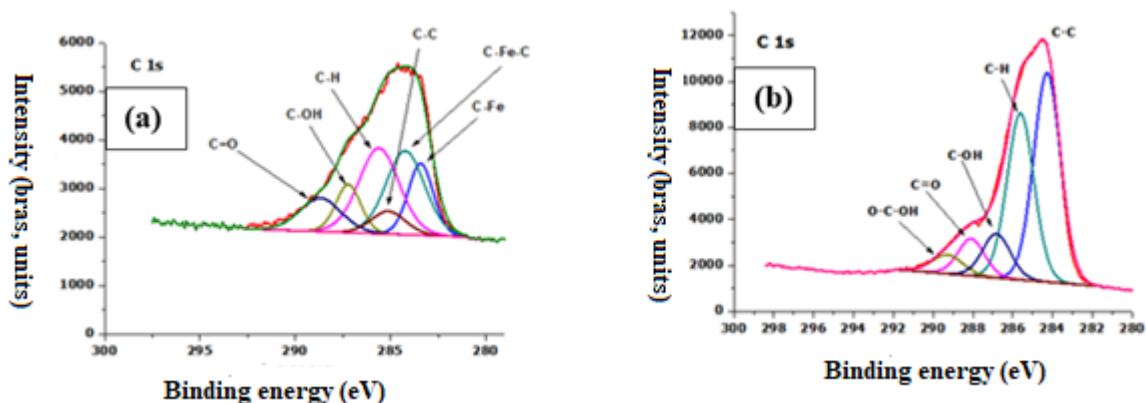


Figure III.19. Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc.

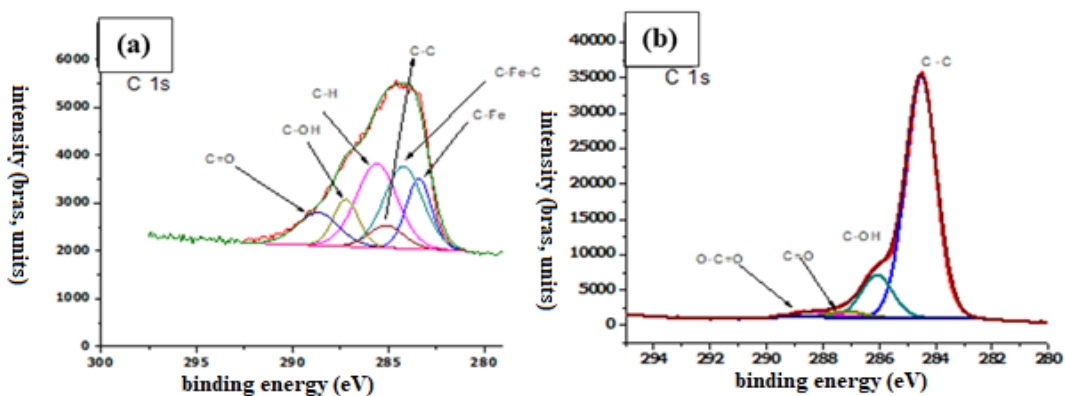


Figure III.20. Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

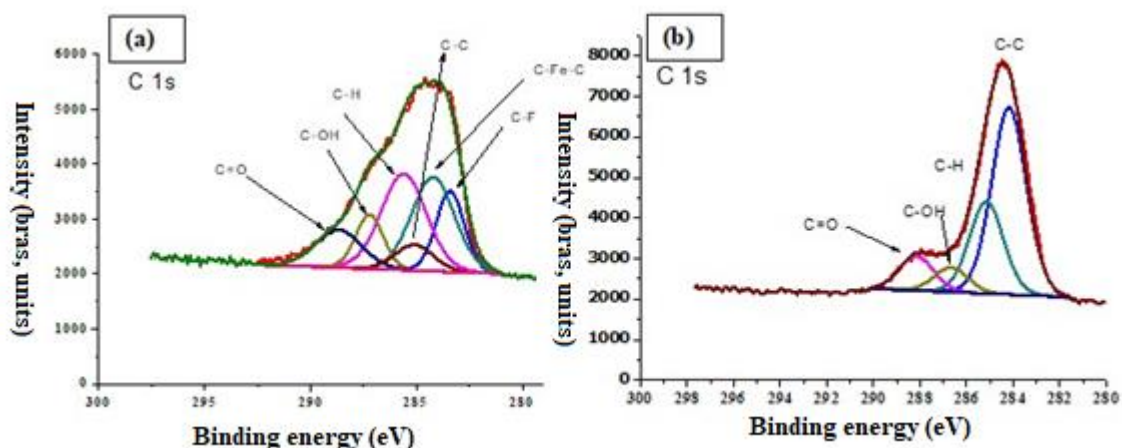


Figure III.21. Spectres XPS C1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

Les spectres XPS déconvolués à plus haute résolution du C 1s de l'échantillon avec et sans SUAc, SUB, SUDI sont présentés dans la Fig III.21. La tâche décrite dans la littérature [42-43] peut être comparée à ces énergies de liaison. Après l'utilisation des extraits, on peut observer la disparition du carbure produisant la composante O1, du côté de la faible énergie de liaison (BE) du spectre O 1s du côté de la basse énergie de liaison (BE). La composante O₂ peut être attribuée à la liaison Fe-O-C, tandis que la composante O₃ peut être attribuée à des lacunes d'oxygène. Son intensité est une mesure du nombre d'atomes d'oxygène autour du fer oxydé.

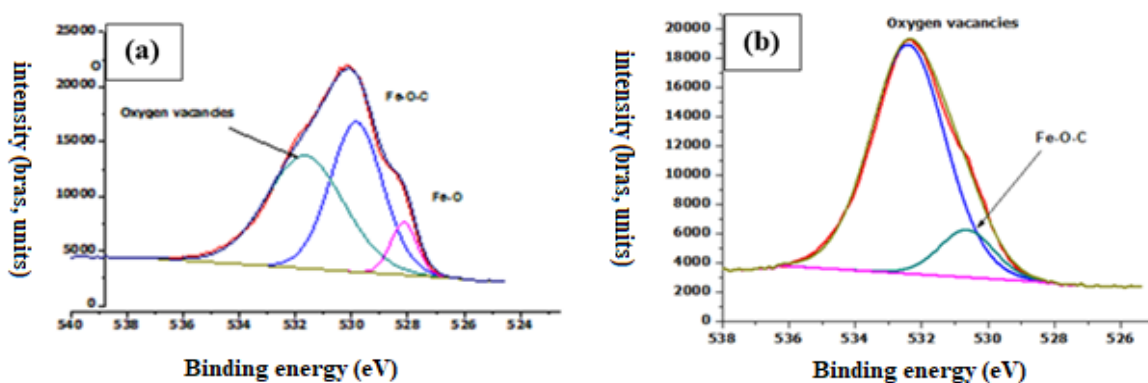


Figure III.22. Spectres XPS O1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc

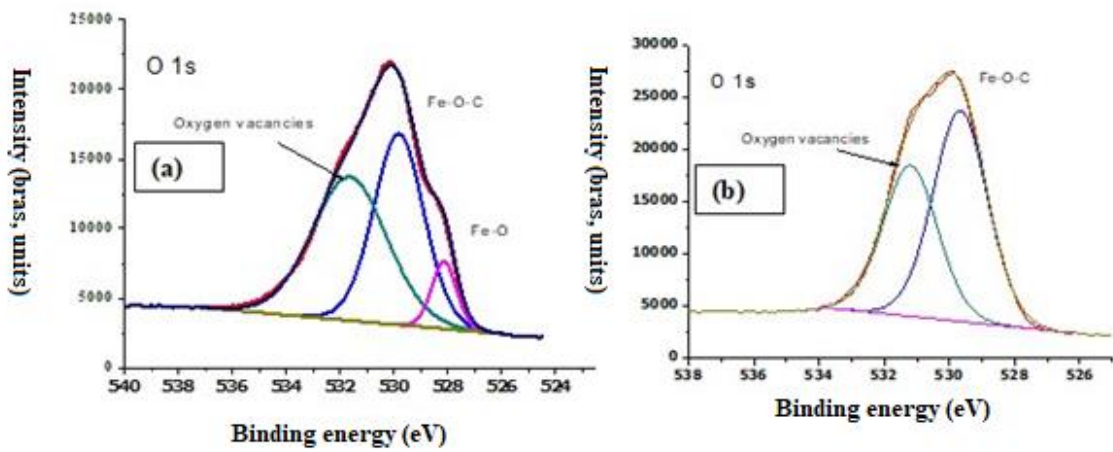


Figure III.23. Spectres XPS O 1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

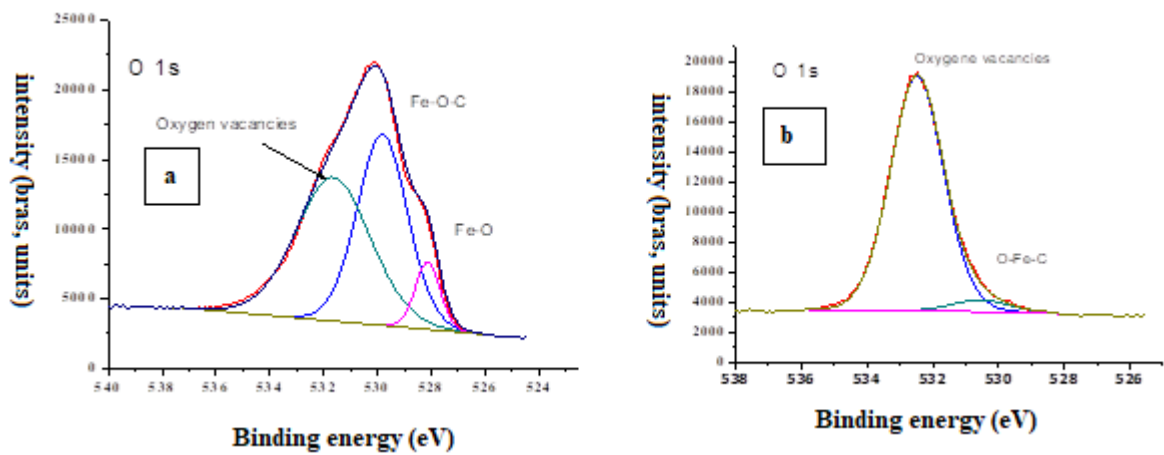


Figure III.24. Spectres XPS O1s à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

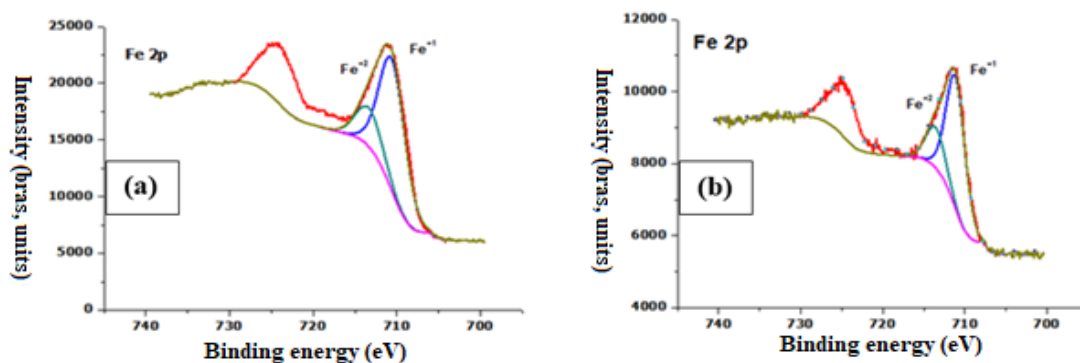


Figure III.25. Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUAc.

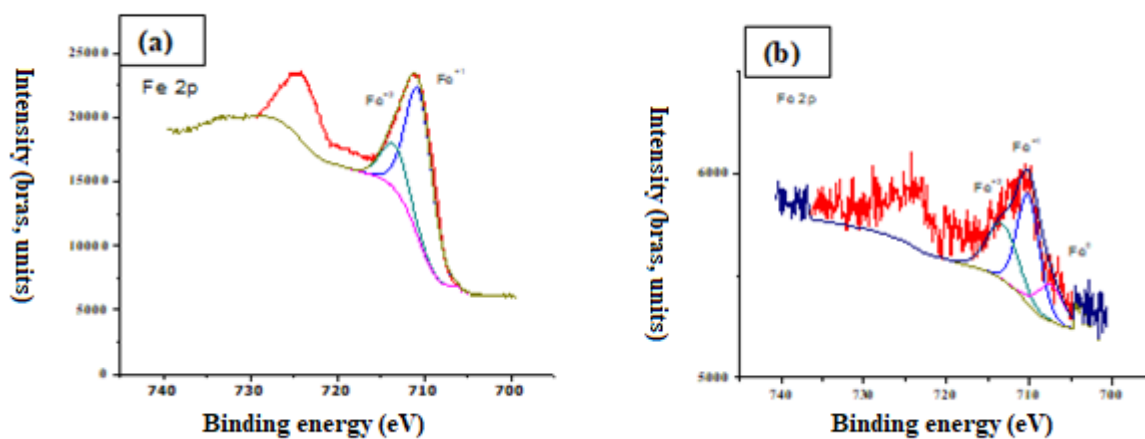


Figure III.26. Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUB.

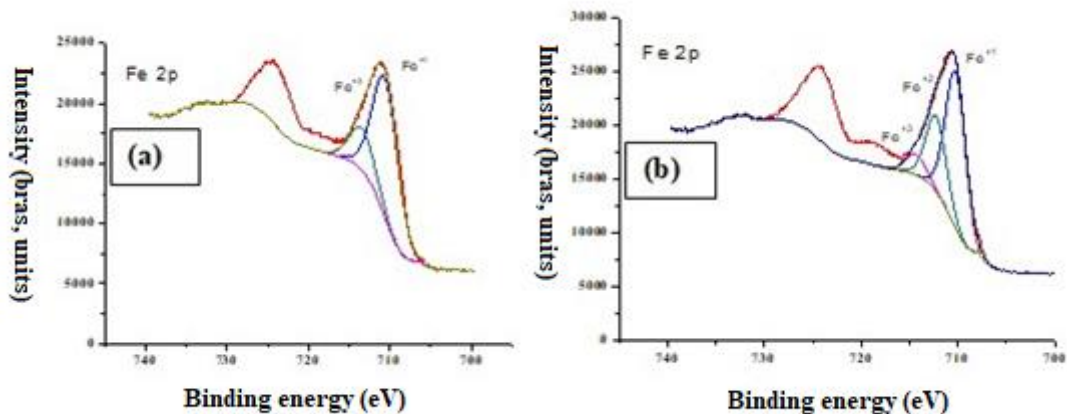


Figure III.27. Spectres XPS Fe 2P à plus haute résolution de l'échantillon (a) sans et (b) avec SUDI.

Les spectres de l'étude XPS avant et après le traitement des extraits sont présentés dans les Fig. 25 à 27, les surfaces de tous les échantillons contiennent du fer (Fe^{2+}) et (Fe^{+1}) [44].

III.13. Résultats de dockings moléculaires

Afin d'expliquer les données obtenues et les preuves intelligibles des activités antioxydantes et antibactériennes observées pour tous les composés identifiés. Des protéines spécifiques, l'ADN gyrase, la DHFR (Dihydrofolate réductase) et la TyrRS (Tyrosine-tRNA ligase) ont été sélectionnées comme cibles antibactériennes. Alqahtani et al, ont prouvé que l'ADN gyrase bactérienne pendant la réplication a des interactions de liaison possibles avec l'ADN et introduit des super bobines négatives au détriment de l'hydrolyse de l'ATP. En outre, la dihydrofolate réductase (DHFR) est une enzyme qui réduit l'acide dihydrofolique en acide tétrahydrofolique, qui peut être converti en cofacteurs de tétrahydrofolate. D'autre part, une cible protéique qui peut catalyser l'assemblage (ligature) de deux grandes molécules en formant une nouvelle interaction chimique est le TyrRS. De plus, Une protéine spécifique, l'oxyde nitrique synthase NOS, a été sélectionnée comme cible des composés antioxydants. Cette cible est l'un des cibles les plus utiles dans les domaines catalytiques de l'oxygénase et de la réductase. À partir de la relation structure-activité et afin de comparer directement les profils de puissance inhibitrice et d'indice de sélectivité, les valeurs d'amarrage de tous les composés ont été déterminées pour évaluer l'affinité des ligands dans les sites actifs des protéines susmentionnées. Les résultats d'amarrage de tous les composés sont répertoriés dans le tableau 16.

		1jjj		1kzn		3fyv		1m8d	
		Score (Kcal/mol)	RMSD (Å)	Score (Kcal/mol)	RMSD (Å)	Score (Kcal/mol)	RMSD (Å)	Score (Kcal/mol)	RMSD (Å)
<i>C01</i>	Ligand-1JJJ cocristallisé	-15.1218	1.897	/	/	/	/	/	/
<i>C01'</i>	Ligand-1kzn cocristallisé	/	/	-11.2828	5.9956	/	/	/	/
<i>C01''</i>	Ligand-3fyv cocristallisé	/	/	/	/	-11.5498	1.6430	/	/
<i>C01'''</i>	Ligand-1JJJ cocristallisé	-15.1218	1.897	/	/	/	/	/	/
<i>C02</i>	Acide 3,5-dioxooctanedioïque	-11.4055	2.1919	-7.8895	1.5349	-10.3628	1.7967	-8.4048	1.6221
<i>C03</i>	Acide 3-féruloylquinique	-13.9139	1.7382	-9.6404	1.5042	-14.9994	1.1833	-13.9655	2.5711
<i>C04</i>	Cynarine	-20.7370	1.0926	-11.7422	1.0615	-15.7205	1.8134	-13.4573	1.8392
<i>C05</i>	Silyamandin	-17.9693	1.2883	-10.1193	3.1174	-17.5609	1.0649	-13.3121	1.8628
<i>C06</i>	Esculetin	-11.4755	1.5359	-9.0978	1.6727	-10.9495	0.8312	-7.5352	3.2626
<i>C07</i>	Sophoraflavone a	-17.4179	1.3452	-11.8137	1.4071	-14.9519	1.4621	-7.0721	1.1162
<i>C08</i>	Acide 1-caféoyl-5-feruloylquinique	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>C09</i>	Diphyllin apioside	-16.0729	1.7309	-13.6783	1.0943	-16.6640	0.8034	-13.6142	1.7018
<i>C10</i>	Thermoposide, crotonoyl	-16.7750	1.4968	-11.5605	1.3930	-13.5892	1.6418	-12.5178	1.7031
<i>C11</i>	Kaempférol	-11.7537	1.4968	-10.6137	1.8110	-10.8314	1.2162	-13.9103	0.6107
<i>C12</i>	Salcolin A	-13.7457	2.7058	-10.7608	2.2243	-15.6992	1.4756	-17.3156	1.4986
<i>C13</i>	Hydroxydoxorubicine	-19.1732	1.1776	-9.7273	1.5235	-18.2873	1.1831	-14.0387	1.3179

<i>C14</i>	Azalein	-18.5320	1.1993	-10.8930	1.9022	-14.4238	1.9887	-13.0638	2.3992
<i>C15</i>	Cirsimarine	-16.5555	1.3252	-11.9224	2.1343	-10.6768	2.4781	-11.5574	2.1345
<i>C16</i>	Nookatone	-10.6896	1.1928	-6.5364	2.1907	-8.4869	1.4199	-6.5943	3.8865
<i>C17</i>	béta-Estradiol 3-acétylsalicylate	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>C18</i>	Trichoverrol B	-17.8744	1.2304	-9.0477	1.2548	-13.7922	1.1383	-10.2282	1.5052
<i>C19</i>	5'-β-D-Glucopyranosyloxyjasmonic butyl ester	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>C20</i>	Oplopanone	-11.7738	0.7535	-9.1116	1.3888	-9.2683	1.0250	-0.6655	2.6455
<i>C21</i>	Schefflerin	-16.2394	2.8533	-10.2115	1.3121	-14.5171	1.3590	-11.8598	1.3632
<i>C22</i>	Spathuléol	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>C23</i>	Questinol	-12.3002	2.4875	-11.7910	0.9675	-14.1773	0.6315	-11.4839	0.7201
<i>C24</i>	NI	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>C25</i>	Cirsiliol	-16.3869	1.0070	-11.5832	1.7614	-12.3602	1.7609	-10.8606	1.8803
<i>C26</i>	Hexadécylamine	-9.8893	1.7162	-9.2294	1.7907	-8.9116	2.2231	-8.9250	1.4238
<i>C27</i>	(9Z)-9-Octadécénamide	-11.4190	1.4605	-7.9313	1.9768	-11.1854	1.6407	-8.9684	2.0219
<i>C28</i>	Butyrate de 2-phényléthyle	-10.6334	1.1088	-8.7144	1.0356	-7.2228	1.1590	-6.5932	2.1468
<i>C29</i>	Vomifoliol	-12.3341	1.0368	-9.3423	0.6512	-7.7506	2.5817	-8.0578	1.2014
<i>C30</i>	3-(2,2-Diméthyltétrahydro-2H-pyran-4-yl)-4-méthyl-1-(1-pipéridinyl)-1-pentanone	-12.1649	1.3572	-9.2390	1.7308	-10.2548	0.8888	-8.9054	1.1987

C31	Skrofuléin	-14.9331	1.8116	-10.6481	1.5723	-11.3580	0.9096	-11.2088	1.9751
C32	(9Z)-N-[(3S)-2-Oxotétrahydro-3-furanyl]-9-tétradécénamide	-11.3778	1.6111	-9.4132	1.6829	-9.9755	1.6230	-8.4551	1.1356
C33	Senecionan	-11.4621	1.6410	-9.5031	0.6591	-9.5050	1.6677	-8.7427	0.4991
C34	3-(2,2-Diméthyltétrahydro-2H-pyran-4-yl)-4-méthyl-1-(1-pipéridinyl)-1-pentanone	-12.4587	1.1186	-8.9021	1.3831	-10.7767	0.8809	-8.8537	1.2756
C35	2S,3S,4aS,5aS,9aS,10aS)-3,5a,10a-Tris(méthoxyméthyl)-2-méthyldécahydro-2H-dipyrano[3,2-b:2',3'-e]pyran-3-ol	/	/	/	/	/	/	/	/
C36	Déméthyl xestospongine B	/	/	/	/	/	/	/	/
C37	Hexadécénamide	-10.6194	1.1402	-9.2825	2.7181	-9.1010	1.3120	-8.9077	1.7710
C38	Tribenzoate de triméthyle 3,3',3'' [benzène-1, 3,5-triyltris (carbonylimino)	-16.2905	1.2692	-11.2509	2.2308	-15.0469	2.6083	-13.9179	1.9630
C39	Lactosamine	-15.8771	1.4486	-12.3960	1.0592	-12.5915	1.3433	-11.0445	1.5198
C40	Bergapten	-11.1454	1.0977	-9.7645	0.9949	-6.6101	1.2001	-6.7881	1.6992
C41	Acide 2,3,4,5-Tétra-O-acétylhexonique	-11.2085	1.3449	-8.3109	1.2353	-10.6391	1.2533	-9.1576	1.3023
C42	Acide 3,5-dioxooctanedioïque	-13.9060	1.4313	-7.7046	1.8569	-9.1431	1.3694	-9.4748	1.6462
C43	Muracein C	-14.9341	1.1213	-10.5118	0.7598	-9.1750	1.9056	-8.2307	1.0302

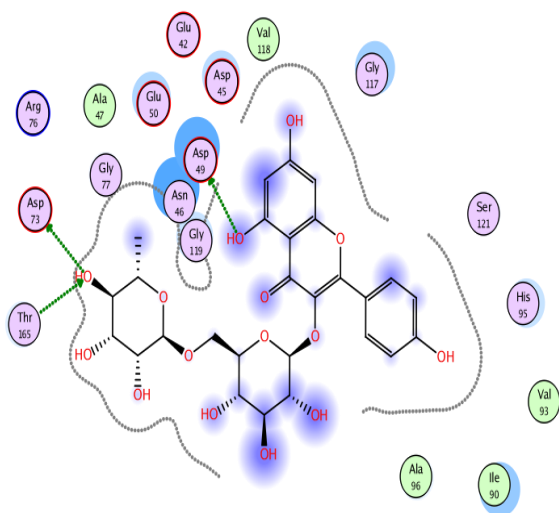
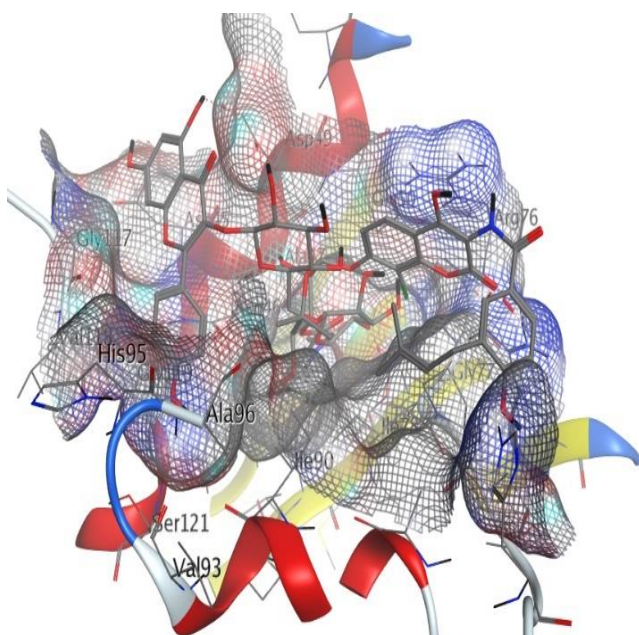
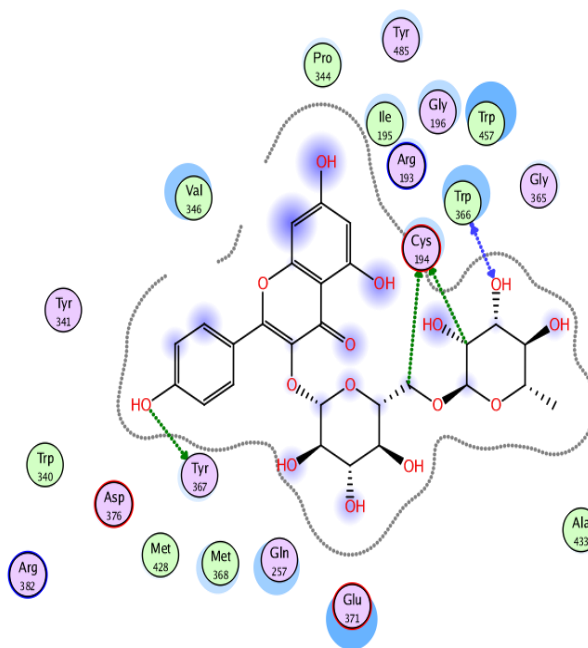
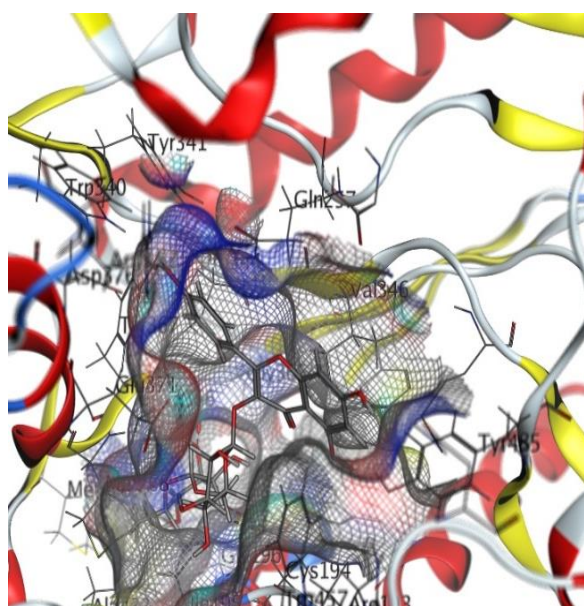
C44	Rhodiocyanoside A	-15.4807	2.6929	-10.6229	1.0488	-9.8068	0.6469	-10.3845	1.2842
C45	Aesculin	/	/	/	/	/	/	/	/
C46	tetrahydrograntianine	/	/	/	/	/	/	/	/
C47	Acide chlorogénique	-17.6792	1.3292	-13.0331	1.8520	-14.4391	1.5341	-12.7669	2.1355
C48	Gabapentin	-12.1207	1.1.1856	-8.6748	1.2863	-9.8155	0.7158	-6.7251	1.6980
C49	Istamycin C1	-12.9686	2.2075	-11.1261	1.3363	-13.0847	1.8879	-11.4342	2.5662
C50	NICTOFLORIN	-22.5362	0.9621	-13.7219	1.9024	-19.0259	1.2660	-16.3006	1.8488
C51	Netilmicin	-18.9093	1.7455	-12.4034	1.8793	-16.8807	1.5095	-13.4306	1.5472
C52	(3S,5S,7R,9R,11S,13S)- 2,2,6,6,10,10,14,14-Octamethyl- 1,3,5,7,9,11,13,15-pentadecaneoctol	-16.5346	1.9464	-9.5038	1.2791	-15.2049	1.6718	-12.8399	2.3988
C53	2-Methyl-2-propanyl 4-(20-azido- 3,6,9,12,15,18- hexaoxaicos-1-yl)-1- pipérazinecarboxylate	-15.8709	2.6113	-10.7434	2.0140	-10.3135	2.7377	-11.3420	1.6975
C54	2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26- Nonaoxaheptacosane	-13.8792	1.9234	-10.0798	1.7539	-10.1098	2.8229	-9.2517	3.0434
C55	Quercitrin	-19.2271	1.2987	-13.2933	2.3239	-15.2721	2.0792	-14.6560	1.8751
C56	H-Leu-Ser-Lys-Leu-OH	-16.9416	1.3149	-10.3271	2.3090	-14.9215	1.8347	-13.0931	2.0149
C57	Siringinocide	-18.6822	1.0053	-11.3270	1.8229	-14.7159	2.2052	-13.4145	1.1574
C58	6'-N-tert-Butylsisomicin	-18.0278	2.0620	-10.6157	2.1582	-18.8369	2.0534	-13.0017	1.5451

C59	Elenoside	-18.5437	1.1086	-10.7108	3.1552	-16.1315	1.0520	-11.8440	1.4831
C60	Acide isochlorogénique A	-22.5184	1.2061	-12.3851	2.3808	-15.3815	1.2956	-17.2053	2.3244
C61	20,22-Dihydrodigoxigenin	-11.8827	0.6700	-8.8746	3.3172	-12.8906	0.9329	-12.0553	0.9095
C62	Epopromycin B	-15.3375	3.6018	-10.4607	2.3024	-12.0207	2.1703	-10.2877	1.5479
C63	Diphyllin apioside	-17.6330	0.8286	-10.7071	1.5265	-12.9167	2.0881	-14.4373	1.5362
C64	Subenniatin B	-13.6324	1.1822	-8.8350	3.5099	-15.1707	1.3091	-11.6829	1.3438
C65	Kaempferol	-14.3287	1.1955	-11.7414	1.9344	-12.9644	0.6882	-10.6250	0.6353
C66	Laevifonol	-18.5544	1.8486	-10.3251	3.4654	-16.1867	1.2172	-15.2113	3.1874
C67	Acaciin	/	/	/	/	/	/	/	/
C68	Pectolarin	-19.0048	1.8089	-11.8077	2.4243	-14.3058	2.5308	-16.8074	0.8176
C69	Vesicariabiflavanone A	/	/	/	/	/	/	/	/
C70	bruceine D	-18.56	1.7835	-11.8067	2.4260	-13.6671	1.8906	-16.8060	0.8179
C71	Rhamnetin	-15.1139	0.9252	-12.1178	0.9898	-16.0608	0.5926	-11.0906	1.8749
C72	Dehydrofukinone	-10.7724	1.3014	-8.4464	0.8387	-9.4398	1.7395	-7.5081	0.5042
C73	Tectorigenin	-15.4641	1.6232	-9.7340	1.8757	-13.8283	0.8052	-.3543	2.1400
C74	Eupalitin	-15.3575	1.8260	-9.9818	1.8137	-13.5311	1.0379	-10.0584	1.1803
C75	Amorphigenin O-glucoside	-16.7943	2.6618	-9.7118	2.5646	-15.2005	1.4229	-13.5765	2.0765
C76	7-(hydroxy(5-methyl-1-trityl-1H-imidazol-4-yl)methyl)-10-methyl-8,9-dihydropyrido[1,2-a]indol-6(7H)-one	-13.5216	1.7725	-10.3273	2.2459	-15.2897	1.5509	-12.9385	2.1692

C77	Eupatorin	-16.4250	2.1265	-11.7304	2.0976	-12.6537	1.2100	-13.3698	1.1659
C78	Pukeleimide A	-12.8718	0.9584	-9.8219	1.9355	-9.4644	1.3190	-8.0629	0.7302
C79	Cuskhygrine	-11.0696	0.9150	-8.1283	1.829	-8.2470	1.8142	-7.6835	2.0584
C80	Tetracos-1, 6, 10, 14, 18,23-hexaen-3-ol	-12.6192	1.6854	-9.5756	1.2091	-9.7830	1.6608	-10.6115	2.0584
C81	Skrofulein	-14.5431	1.5816	-9.6778	2.1470	-10.9746	0.9083	-10.6115	2.5757
C82	Acide phloionolique	-16.5634	1.0563	-9.2185	3.6414	-11.7871	2.1092	-10.0514	1.9227
C83	Gingerol	-14.5129	0.8780	-9.3890	1.4823	-11.2927	1.1692	-10.4793	1.9346
C84	Ketocainol	-15.1949	1.9362	-10.6031	1.8435	-10.0291	1.5427	12.0108	1.3117
C85	Oleamide	-11.6560	1.8548	-9.0842	1.4724	-9.2368	3.6547	-8.9054	1.6652
C86	Cassine	-12.6700	1.9561	-9.6882	1.1080	-11.5253	1.0242	-9.4688	1.6076
C87	Gantofiban	-13.6309	2.0146	-11.0831	1.7726	-12.8694	1.6300	-8.9454	2.6072
C88	(7E)-N-(2-Oxotétrahydro-3-furanyl)-7-tétradécénamide	-12.0520	1.2390	-8.2167	1.5284	-9.6348	1.8089	-12.8452	2.5492
C89	methyl (1R,15S,17R,18R,19S,20S)-17-(4-aminobenzoyl)oxy-6,18-dimethoxy-1,3,11,12,14,15,16,17,18,19,20,21-dodecahydroyohimban-19-carboxylate	-17.0721	1.5800	-10.5636	2.5418	-14.7434	1.6106	-8.2837	0.8436
C90	alpha-Heptyl-3, 4,5-triméthoxyphénéthylamine	-12.8373	0.7533	-9.7604	2.3295	-11.4408	1.1914	-12.5922	1.3268

<i>C91</i>	Ketocaine	-12.0373	1.3745	-9.7690	1.3735	-9.8681	1.3066	-8.8101	1.1677
<i>C92</i>	Linoleamide	-10.7776	2.4775	-8.5959	1.3397	-10.5981	1.3644	-7.9305	1.4195
<i>C93</i>	Lauramide	-9.9184	1.5138	-8.1218	1.0529	-8.3911	1.0082	-8.7467	1.6710
<i>C94</i>	Octanoate de (1R,9aR)-Octahydro-2H-quinolizidine-1-ylméthyle	-10.8738	1.5917	-8.8445	1.4856	-9.5468	1.8100	-8.5790	1.2839
<i>C95</i>	N-[3-(Hexadécyloxy)-2-hydroxypropyl]-N-(2-hydroxyéthyl)acétamide	-12.9462	2.4154	-9.9688	2.2098	-103820	1.3209	-8.4569	0.9189
<i>C96</i>	(2S,3S,4aS,5aS,9aS,10aS)-3,5a,10a-Tris(méthoxyméthyl)-2-méthyldécahydro-2H-dipyrano[3,2-b:2',3'-e]pyran-3-ol	-16.1651	1.1234	-9.7725	0.9757	-11.1535	0.8802	-10.2781	1.0446
<i>C97</i>	Quininone	/		/	/	/	/	/	/
<i>C98</i>	Hexadecanamide	-10.3680	1.9670	-8.6909	2.0627	-10.6365	1.9953	-8.071	1.0267
<i>C99</i>	Erucamide	-11.1497	1.4414	-8.5716	2.6928	-10.1328	2.5489	-9.9647	1.8552

Comme le montre le tableau III.16, les valeurs de docking de tous les composés ont révélé une bonne énergie de scoring pour tous les récepteurs. Cependant, les valeurs de docking les plus élevées ont été révélées par les composés flavonoïdes, ce qui pourrait être dû au fait que les récepteurs et les molécules possèdent un groupe flavanone avec un site polaire, qui se lie par de nombreuses liaisons croisées. En particulier, le C50 a montré une valeur de score la plus faible avec tous les récepteurs par rapport aux autres composés flavonoïdes. Ce qui explique que ce composé soit considéré comme un agent hautement antioxydant et antibactérien.



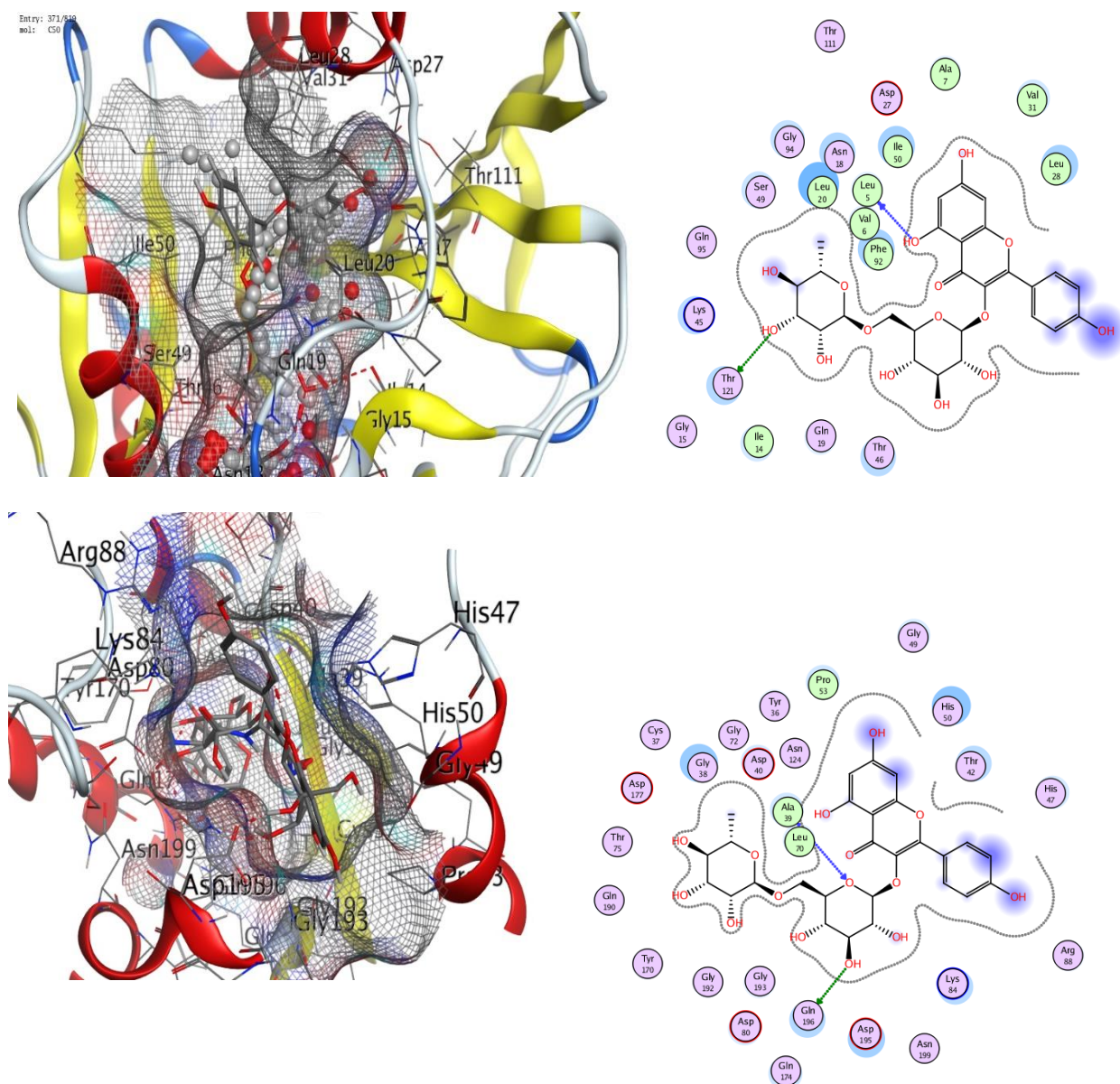


Tableau III.16. Liens d'interactions probables des composés C50 avec différentes enzymes ciblent.

Composés flavonoïdes (C50)	
1jjj	Interactions de liaisons H Gln 190, Ala39
	Interactions hydrophobes Gly49, His50, Thr42, His47, Arg88, Lys84, Asn89, Asp 195, Gln96, Gln147, Gly93, Asp80, Gly192, Thy170, Gly190, Thr70, Asp177, Cys37, Gly38, Gly72, Thr36, Pro53, Asn124, Asp40
1kzn	Interactions de liaisons H Asp73, Asp49, Thr165
	Interactions Arg76, Ala47, Gly50, Gly42, Val118, Asp46, Gly117, Asn66, Gly77,

	hydrophobes	Ile78, Thr166, Ala96, Ile90, Val93, His95, Ser12, Gly117
3fyv	Interactions de liaisons H	Thr121, Leu5
	Interactions hydrophobes	Thr111, Ala7, Val31, Leu25, Ile50, Asn18, Leu20, Gly94, Ser49, Gln95, Lys115, Gly15, Ile14, Gly19, Thr46, Phe92, Val6, Leuc5
1m8d	Interactions de liaisons H	Cys194, Cys194, Trp366, Tyr367, Trp366
		Pro344, Tyr465, Gly196, Trp457, Ile195, Arg193, Trp366, Gly365, Val396, Thy341, Trp340, Asp376, Arg382, Met428, Gln257, Met368, Glu371, Ala433.

L'analyse de la meilleure position d'amarrage du composé C50 avec l'ADN gyrase a montré que les résidus d'acide aminé, y compris Gln 190 et Ala39, ont formé des interactions de liaison hydrogène. En outre, certaines interactions hydrophobes ont été formées avec différents résidus d'acides aminés, notamment Gly49, His50, Thr42, His47, Arg88, Lys84, Asn89, Asp 195, Gln96, Gln147, Gly93, Asp80, Gly192, Thy170, Gly190, Thr70, Asp177, Cys37, Gly38, Gly72, Thr36, Pro53, Asn124n et Asp40. En outre, la cible DHFR (Dihydrofolate reductase) interagit avec les résidus Asp73, Asp49, Thr165 par le biais d'une liaison hydrogène avec le composé C50. En outre, certaines interactions hydrophobes ont été formées entre le composé C50 et la cible correspondante. Pour la TyRS (Tyrosine-ARNt ligase), comme le montre le tableau 2, le composé phytochimique C50 a établi deux liaisons hydrogène avec les résidus d'acides aminés Thr121 et plusieurs interactions hydrophobes. En outre, la cible de l'oxyde nitrique synthase a présenté cinq interactions par liaisons hydrogène avec Cys194, Cys194, Trp366, Tyr367 et Trp366 et a également formé de nombreuses interactions hydrophobes avec Pro344, Tyr465, Gly196, Trp457, Ile195, Arg193, Trp366, Gly365, Val396, Thy341, Trp340, Asp376, Arg382, Met428, Gln257, Met368, Glu371 et Ala433.

Références bibliographies

Introduction générale

[1] Tahri, N., el Basti, A., Zidane, L., Rochdi, A., & Douira, A. *Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la province de Settat (Maroc)*. Kastamonu University Journal of Forestry Faculty, **2012**. 12(2), p. 192-208.

[2] Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Vidal, N., Lesgards, J. F., & Stocker, P. *Screening of some Algerian medicinal plants for the phenolic compounds and their antioxidant activity*. European Food Research and Technology, **2007**. 224, p. 801-809.

[3] Khoudali, S., Essaqui, A., Zertoubi, M., Azzi, M., & Benaissa, M. *Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (*chamaerops humilis l.*) from morocco*, **2014**, 5(3), p. 887-898.

[4] Zidorn C., Ellmerer-Müller E. P., Sturm M. and Stuppner H. *Tyrolbibenzyls E and F from *Scorzonera humilis* and distribution of caffeic acid derivatives, lignans and tyrolbibenzyls in European taxa of the subtribe *Scorzonerinae* (Lactuceae, Asteraceae)*. Phytochemistry, **2003**. 63, p. 61–67.

[5] Beniston W. S. *Fleurs d'Algérie*. 1822 / 84 Edition. **1984**.

Chapitre I

[1] Favier A, *Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique*. L'actualité Chimique, **2003**, p. 108-115.

[2] Koechlin-Ramonatxo, C, *Oxygène, stress oxydant et suppléments antioxydants ou un aspect différent de la nutrition dans les maladies respiratoires*. Science directe, **2006**. (20), p. 165–177.

[3] Haleng, J., Pincemail, J., Defraigne, J. O., Charlier, C., & Chapelle, J. P. *Le stress oxydant*. Revue médicale de Liège, **2007**. 62(10), p. 628-638.

[4] Garnier G, Bézanger-Beauquesne L, Debraux G, *Ressources médicinales de la flore française*. Tome 1. Vigot Frères Éditeurs, Paris, **1961**, p. 124-133.

[5] Matés, J et al, *Antioxydant enzymes and human diseases*. Clinical Biochemistry Journal, **1999**. (32), p. 595-603.

[6] KH Ekborg-Ott, A Taylor and DW Armstrong, *Varietal Differences in the Total and Enantiomeric Composition of Theanine in Tea*. J.Agric. Food Chem, **1997**. 45, p. 353-363

- [7] Peyrot, F. Réactions des espèces réactives de l'azote dérivées du monoxyde d'azote avec la mélatonine et quelques indoles apparentés. Implications biologiques (Doctoral dissertation, Université Paris XI). **2004**.
- [8] John H. Grabber, John Ralph, Catherine Lapierre, Yves Barrière. *Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability. II. Lessons from brown-midrib mutants*, Comptes Rendus Biologies, **2004**. 327, p. 847-860.
- [9] Usha Thiyam, Annette Kuhlmann, Heiko Stöckmann, Karin Schwarz *Prospects of rapeseed oil by-products with respect to antioxidative potential*, Comptes Rendus Chimie, **2004**. 7, p. 611-616.
- [10] M. Esti, M. Contini, E. Moneta, F. Sinesio *Phenolics compounds and temporal perception of bitterness and pungency in extra-virgin olive oils: Changes occurring throughout storage*, Food Chemistry, **2009**. 113, p.1095-1100.
- [11] MEDJOUJDA, O. *Méthodes d'études d'activité des antioxydants des plantes médicinales*. Régulation, **2014**. 6, p. 3.
- [12]. Perrin J.L., Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile. Revue française des corps gras. **1992**. 39, p. 25-32.
- [13]. Barthelemy, J. P. *Le dosage de l'acide ascorbique par chromatographie liquids haute performance*, Revue bibliographique, Analisis, **1996**. 4(24), p. 95-103.
- [14] Cao,G., Prior, R.L. *Comparison of different analytical methods for assessing total antioxidant capacity of human serum*. Clinical Chemistry, **1998**, 44(6), p. 1309-1315.
- [15] Winkelhausen, E., Posplech, R., Laufenberg, G. *Antifungal activity of phenolic compounds extracted from dried olive pomace*. Bulletin of the chemists and Technologists of Macedonia, **2005**. 24(1), p. 41-46.
- [16] Saija, A ., Scalese, M ., Lanza, M ., Marzullo ,D ., Bonina, F ., Castelli ,F. *Flavonoids as antioxidant agents importance of their interaction with biomembranes* . Free radical biology & medicine, **1995**. 19, p. 481-486.
- [17] Sokol-Letowska, A., Oszmianski, J., Wojdylo, A. *Antioxidant activity of the phenolic compounds of hawthorn pine and skullcap*. Food chemistry, **2007**.103, p. 853-859
- [18] G. Lesoult, Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures: Presses polytechniques et universitaires romandes, **2010**.

- [19] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*: Presses polytechniques et universitaires romandes, **1997**.
- [20] E. Bardal, *Corrosion and Protection*: Springer, **2004**.
- [21] J. R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics*: ASM International, **2000**.
- [22] G. V. Chilingar, R. Mourhatch, and G. D. Al-Qahtani, *the Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers*: Elsevier Science, **2013**.
- [23] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*: Presses polytechniques et universitaires romandes, **2004**.
- [24] C. Hansson, *The impact of corrosion on society*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **2011**, 42(10), p. 2952-2962.
- [25] Z. C. Petrović, *Catastrophes caused by corrosion*, *Military Technical Courier/Vojnotehnicki Glasnik*, **2016**. 64, p. 4.
- [26] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson et al., *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*, **2002**.
- [27] F. Balbaud, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*, Presses Mines ParisTech, **2011**.
- [28] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*: Wiley, **2012**.
- [29] L. Garverick, *Corrosion in the Petrochemical Industry*: ASM International, **1994**.
- [30] Jouzeau, J. Y., Daouphars, M., Benani, A., & Netter, P. *Pharmacologie et classification des inhibiteurs de la cyclooxygénase*. *Gastroentérologie clinique et biologique*, **2004**. 28, p. 7-17.
- [31] H. Harek-Roubhi, "Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides," Thèse de Doctorat, Université abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, **2009**.
- [32] N. E. Hammer, *NACE Glossary of Corrosion Terms*, *Mat. Pro.*, **1965**.4(1), p. 79.
- [33] S. Audisio, and G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*: Presses polytechniques et universitaires romandes, **2010**.
- [34] R. Javaherdashti, C. Nwaoha, and H. Tan, *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*: CRC Press, **2016**.

- [35] A. Subramania, N. Kalyanasundaram, R. Sathiyapriya et al., *Polymeric corrosion inhibitors-an overview*, Bulletin of Electrochemistry, **2004**. 20(2), p. 49-58.
- [36] K. Aramaki, *Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl*, Corrosion Science, **2001**. 43(11), p. 2201-2215.
- [37] A. Ait aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” thèse de Doctorat, université de Lorraine, Nancy, France, **2014**.
- [38] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*: Éd. Technip, **2009**.
- [39] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek et al., *The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid*, Research on Chemical Intermediates, **2013**. 39(7), p. 3089-3103.
- [40] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekis, A. Villemin. *Les Technologies de Laboratoire*. **2010**, 5, p. 18–25.
- [41] Antonin, O. Croissance de diamant nano-cristallin (NCD) par procédés plasmas en configuration matricielle de sources élémentaires (MEPS) microondes (Doctoral dissertation, Toulouse 3), **2022**.

Chapitre II

- [1] Lucas, R. Synthèse totale et évaluation biologique d'un inhibiteur d'origine naturelle de la kinase DYRK1A (Doctoral dissertation, Université René Descartes-Paris V). **2014**.
- [2] Loison, M. Légumes anciens, saveurs nouvelles. France Agricole Editions. **2006**.
- [3] Welfringer, M. la thériaque : analyse d'un contrepoison de l'antiquité et héritage dans la pharmacie d'officine d'aujourd'hui. Thèse de doctorat, université de Lorraine, Faculté de pharmacie. **2017**.
- [4] Jaubert, C. Synthèse et caractérisation de polymères biodégradables à partir d'acides biliaires à des fins biomédicales. **2007**.
- [5] Mathon, P. Influences des forces électromagnétiques sur les processus électrochimiques- Application à la propulsion MHD (Doctoral dissertation, Institut Polytechnique de Grenoble). **2008**.
- [6] Rahmouni, K. Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une

patine équivalente sur un bronze du commerce (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université Ibn Tofail, Kénitra (Maroc)). **2005**.

[7] Yongming Tang, Fan Zhang, Shengxiang Hu, Ziyi Cao, Zhenglei Wu, Wenheng Jing, *Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric electrochemical, SEM and XPS studies*. Corros. Sci, **2013**. 74, p. 271-282.

[8] Arkia, M. B. D., Belarbi, L., & Braham, C. Etude expérimentale de l'effet inhibiteur des imidazopyrimidines contre la corrosion d'acier dans un milieu agressif, **2021**.

[9] Himeur, N., & Benbouzid, M. L'étude thermodynamique de l'adsorption des colorants sur les gypses locaux. **2011**.

[10] Chakri, S. Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI). **2015**.

Chapitre III

[1] Favier A. *Le stress oxydant Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique*. L'actualité Chimique, **2003**. p. 108-115.

[2] Koechlin-Ramonatxo C. *Oxygène, stress oxydant et suppléments antioxydants ou un aspect différent de la nutrition dans les maladies respiratoires*. Science directe, **2006**. 20, p. 165–177.

[3] Carange J. Rôle antioxydant et anti-apoptotique des brassin stéroïdes, une nouvelle stratégie de neuroprotection, Thèse de doctorat. Université du Québec Trois-Rivières, **2010**, p. 74.

[4] Garnier G, Bézanger-Beauquesne L, Debraux G. *Ressources médicinales de la flore française*. Tome 1. Vigot Frères Éditeurs, Paris, **1961**, p. 124-133.

[5] Matés J et al. *Antioxydant enzymes and human diseases*. Clinical Biochemistry Journal, **1999**. 32, p. 595-603.

[6] Ekborg-Ott KH, Taylor A, Armstrong DW. *Varietal Differences in the Total and Enantiomeric Composition of Theanine in Tea*. J. Agric. Food Chem. **1997**. 45, p. 353-363.

[7] Sarni-Manchado P, Cheynier V. *Les polyphénols en agroalimentaire*. Lavoisier, Editions Tec & Doc, **2006**, p.398.

- [8] Grabber JH, Ralph J, Lapierre C, Barrière Y. *Genetic and molecular basis of grass cell wall biosynthesis and degradability. II. Lessons from brown-midrib mutants*. Comptes Rendus Biologies, **2004**. 327(9-10), p. 847-860.
- [9] Thiyam U, Kuhlmann A, Stöckmann H, Schwarz K. *Prospects of rapeseed oil by-products with respect to antioxidative potential*. Comptes Rendus Chimie, **2004**. 7(6-7), p. 611-616.
- [10] Esti M, Contini M, Moneta E, Sinesio F. *Phenolics compounds and temporal perception of bitterness and pungency in extra-virgin olive oils: Changes occurring throughout storage*. Food Chemistry, **2009**. 113(4), p. 1095-1100.
- [11] Perrin JL. *Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile*. Revue française des corps gras, **1992**. 39, p. 25-32.
- [12] Martini MC, Seiller M (Eds.). *Actifs et additifs en cosmétologie*. Éditions Tec & Doc, **2004**, p. 337-352.
- [13] Hammerstone JF, Lazarus SA, Mitchell AE, Rucker R, Schmitz HH. *J. Agric. Food Chem*, **1999**. 47, p. 490–496.
- [14] Cao G, Prior RL. *Comparison of different analytical methods for assessing total antioxidant capacity of human serum*. Clinical Chemistry, **1998**. 44(6), p. 1309-1315.
- [15] Winkelhausen E, Pospishech R, Laufenberg G. *Antifungal activity of phenolic compounds extracted from dried olive pomace*. Bulletin of the chemists and Technologists of Macedonia, **2005**. 24(1), p. 41-46.
- [16] Saija A, Scalese M, Lanza M, Marzullo D, Bonina F, Castelli F. *Flavonoids as antioxidant agents importance of their interaction with biomembranes*. Free radical biology & medicine, **1995**. 19, p. 481-486.
- [17] Sokol-Letowska A, Oszmianski J, Wojdylo A. *Antioxidant activity of the phenolic compounds of hawthorn pine and skullcap*. Food chemistry, **2007**. 103, p. 853-859.
- [18] Lesoult G. *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*. Presses polytechniques et universitaires romandes. **2010**.
- [19] Landolt D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes. **1997**.
- [20] Bardal E. *Corrosion and Protection*. Springer. **2004**.
- [21] Davis JR. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International. **2000**.

- [22] Chilingar GV, Mourhatch R, Al-Qahtani GD. *The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers*. Elsevier Science. **2013**.
- [23] Normand B. *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. Presses polytechniques et universitaires romandes. **2004**.
- [24] Hansson C. *The impact of corrosion on society*. Metallurgical and Materials Transactions A, **2011**, 42(10), p. 2952-2962.
- [25] Petrović ZC. *CATASTROPHES CAUSED BY CORROSION*. Military Technical Courier/Vojnotehnicki Glasnik, **2016**, p. 64(4).
- [26] Koch GH, Brongers MP, Thompson NG et al. *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*, **2002**.
- [27] Balbaud F. *Corrosion et protection des matériaux à haute température*. Presses Mines ParisTech, **2011**.
- [28] Sastri VS. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. Wiley, **2012**.
- [29] Garverick L. *Corrosion in the Petrochemical Industry*. ASM International, **1994**.
- [30] Nobel Pujol V. *Etude du mecanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrsion des armatures metalliques dans le beton*. Thèse de Doctorat, Paris, France, **2004**.
- [31] Harek-Roubhi H. *Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides*. Thèse de Doctorat, Université abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, **2009**.
- [32] Hammer NE. *NACE Glossary of Corrosion Terms*. Mat. Pro, **1965**. 4(1), p. 79.
- [33] Audisio S, Béranger G. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. Presses polytechniques et universitaires romandes, **2010**.
- [34] Javaherdashti R, Nwaoha C, Tan H. *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*. CRC Press. **2016**.
- [35] Subramania A, Kalyanasundaram N, Sathiyapriya R et al. *Polymeric corrosion inhibitors-an overview*. Bulletin of Electrochemistry, **2004**. 20(2), p. 49-58.
- [36] Aramaki K. *Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl*. Corrosion Science, **2001**. 43(11), p. 2201-2215.

[37] Ait aghzzaf A. *Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux*. Thèse de Doctorat, université de Lorraine, Nancy, France, **2014**.

[38] François R. *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. Éd. Technip, **2009**.

[39] Ouici H, Benali O, Harek Y et al. *The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid*. Research on Chemical Intermediates, **2013**. 39(7), p. 3089-3103.

[40] Li X. et al. *Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution*. Corros. Sci, **2009**. 51(3), p. 620-634.

[41] Sun LM, et al. *Frequency response for nonisothermal adsorption in biporous pellets*. Chemical engineering science. **1994**. 49(3), p. 373-381.

Conclusion Générale

Le présent travail examine les propriétés antioxydantes et anticorrosives des extraits de *scorzonera undulata*, la plante algérienne qui a fait l'objet d'une recherche phytochimique. Nous avons pu confirmer que la plante est une source très prometteuse de polyphénols grâce à la première phase qui consistait à déterminer les quantités phénoliques des 03 extraits à l'aide de la méthode Folin-Ciocalteu. Parallèlement, la mesure quantitative de la teneur en flavonoïdes par la méthode colorimétrique au chlorure d'aluminium a conforté notre hypothèse que cette plante contenait un matériel riche en flavonoïdes. En outre, nous avons découvert qu'il n'y a pas de fluctuation perceptible en fonction de la fraction de solvant et que la quantité de phénols totaux varie entre les extraits.

L'extrait diéthylique présente la plus forte concentration en polyphénols. C'est l'extrait butanolique qui présente la plus faible concentration en polyphénols. En outre, nous avons découvert que les extraits qui produisaient le plus de résidus secs comprenaient également des niveaux significatifs de phénols totaux.

L'activité anticorrosive a été évaluée à l'aide de deux techniques différentes : la technique électrochimique (courbes de polarisation) et l'impédance électrochimique (EIS). L'extrait diéthylique a été le plus efficace à une concentration de 300 ppm, avec une efficacité inhibitrice égale à 82.76%, selon une recherche de l'efficacité inhibitrice des extraits par la méthode Tafel. En ce qui concerne l'approche par impédance, il a été découvert que le rendement inhibiteur augmentait avec la concentration de l'extrait, atteignant des valeurs de 71.95% à 400 ppm pour l'extrait acétate, 82.37% à 400 ppm pour l'extrait butanolique et 82.64% à 300 ppm pour l'extrait d'éthyle éther. Selon l'approche électrochimique transitoire, l'ajout d'inhibiteurs réduit la valeur de la capacité de la double couche C_{dc} tout en augmentant la résistance au transfert de charge. Les inhibiteurs étudiés ont démontré que l'isotherme d'adsorption de Langmuir est respectée lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1M. Les paramètres thermodynamiques (ΔG°_{ads}) et les paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) ont été établis afin de comprendre le processus d'inhibition. Des études de la chimie et de la morphologie de la surface à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectrométrie photoélectronique à rayons X sont incluses dans ce travail.

Dans cette étude, en utilisant l'analyse LC-MS des fractions SUB et SUAc et l'extraction des métabolites purs, nous rapportons pour la première fois l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits de *Scorzonera Undulata* en les reliant au profil chimique des

phénoliques totaux et des flavonoïdes. Toutes les substances découvertes sont nouvelles pour cette espèce et sont reconnues par les diverses actions biologiques qu'elles présentent. Dans chaque test, l'extrait SUAc de *Scorzonera Undulata* a montré la plus grande concentration de flavonoïdes et l'efficacité antioxydante la plus élevée.

Cette recherche peut s'orienter dans de nombreuses directions. Afin d'isoler et de caractériser de nouvelles molécules potentielles ou de trouver des molécules connues déjà responsables de ces activités, l'activité antioxydante des extraits naturels de cette plante devra être étudiée de manière plus approfondie. Cela permettra également de rechercher d'autres extraits de plantes pour leur activité anticorrosive.