

Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière: Génie des Procédés.

Spécialité: Génie pétrochimique

Présenté par: Madani mostafa

Bougherara abdelhalim

Thème :

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acire au carbone dans la milieu acide par l'extrait de la plante de haplophyllum tuberculatum

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de

Mr. Zaineb Ghiaba	MAA	Président	UKM Ouargla.
Mr. Tabchoch Ahmed	Pr	Examineur	UKM Ouargla.
Mr. Goudjil Bilal	MCA	Rapporteur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

*Avec ma gratitude et tous mon amour, je dédie ce travail à
Mes très chers parents, qui ont consacré leur vie pour bâtir la
mienne, qui
.ont toujours été là pour mes joies ainsi que pour mes peines
que je leurs exprime toute mon affection, mon admiration et mon
profond respect
j'espère que par ce modeste travail, je vous rends un peu de ce
sentiment de fierté*

Remerciements

*Nous tiens tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant de nous
Ensuite nous remercions chaleureusement nos très chers parents
qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau.*

Nous tenons également à remercier plus particulièrement :

Notre encadreur Mr Z.ghaiba

*Tous les professeurs du département de génie des procédés, à qui l'on doit
tous
le respect.*

*Tous les membres du jury, d'avoir accepté de porter un jugement
sur
ce travail.*

*Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont
contribué de près ou lion
A l'élaboration de ce mémoire*

RESUME

Notre travail porte sur l'étude de la phytochimie et des activités antioxydantes

Où l'extrait est fait avec des polyphénols

Rutachalepensis. est une plante aromatique, appartenant à la famille des rutacées, appelée

communément par la population locale « Fidjel ». Elle est spontanée, largement répandue en Afrique du nord, particulièrement en Algérie.

La rue est une plante aromatique médicinale encore utilisée dans la médecine traditionnelle de

nombreux pays comme laxatif, anti-inflammatoire, analgésique, antispasmodique, abortif,

L'extrait végétal est étudié selon les méthodes modernes de laboratoire d'oxydation du fer

Rechercher des mots

Extraits végétaux -*Rutachalepensis* - oxydation du fer-polyphénols

ABSTRACT

Our work focuses on the study of phytochemistry and antioxidant activities

Where the extract is made with polyphenols

Rutachalepensis is an aromatic plant, belonging to the rutaceae family, called

commonly by the local “Fidjel” population. It is .spontaneous, widespread in South Africa

.north, particularly in Algeria

The rue is a medicinal aromatic plant still used in the traditional medicine of

,many countries as laxative, anti-inflammatory

,analgesic, antispasmodic, abortifacient

The plant extract is studied according to modern laboratory methods of iron oxidation

Keywords

Plant extracts - Rutachalepensis – ironoxidation-polyphenols

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I Généralité sur la corrosion

Introduction.....

I.1. Définition de la corrosion.....

I. Types de corrosion.....

I.2. Différents types de corrosion.....

I.2.1. Corrosion chimique.....

I.2.2. Corrosion bactérienne.....

I.2.3. Corrosion électrochimique.....

I.3. Différentes formes de la corrosion.....

I.3.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....

I.3.2. Corrosion localisée.....

I.3.3. Corrosion intergranulaire.....

I.3.4. Corrosion caverneuse.....

I.3.5. Corrosion galvanique.....

I.3.6. Corrosion par piqûres.....

I.3.7. Corrosion sous contrainte.....

I.4. Facteurs de la corrosion.....

I.4.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu).....

I.4.2. Facteurs liés au métal.....

I.4.3. Facteurs dépendants du temps.....

I.4.4. Autres facteurs.....

I.4.4.1. Effet de la température.....

I.4.4.2. Effet de l'acidité.....

I.5. Importance économique de la corrosion.....	
I.6. Réaction de corrosion.....	
I.7. Corrosion du fer.....	
I.7.1. Corrosion du fer en milieu aqueux	
I.7.2. Corrosion dans des milieux acides.....	
I.7.2.1. En milieu aéré acide.....	
I.7.2.2. En milieu non aéré acide.....	
I.8. Diagramme de Pourbaix du fer.....	
Chapitre II Plante de Rutachalepensis	
II.1. Introduction.....	
II. 2. Définition d'un inhibiteur.....	
II. 3. Propriétés d'un inhibiteurs.....	
II.4. Utilisations.....	
II. 5. Fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion.....	
II. 6. 1 Nature des molécules de l'inhibiteur.....	
II. 6. 1. 1 Les inhibiteurs organiques.....	
II. 7. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle.....	
II.8. Présentation de l'espèce Rutachalepensis.....	
II.8.1. Description générale.....	
II.8.2. Systématique de Rutachalepensis.....	
II.8.3. Noms vernaculaires de l'espèce.....	
II.8.4. Caractéristiques des différentes parties de la plante.....	
II.8.5. Systématique.....	
II.8.6. Distribution générale de Rutachalepensis.....	
II.8.7. Phytochimie de Rutachalepensis.....	
Chapitre III Les polyphénols	
III-1-Présentation générale sur les polyphénols.....	

III-1-1 Classification des polyphénols
III-2-Propriétés chimiques des polyphénols.....
III-2-1-Nucléophilie.....
III-2-2-Polarisabilité.....
III-2-3-Liaison hydrogène
III-3-Rôle des polyphénols dans les plantes
Chapitre IV Matériel et Méthodes.....
IV-1-Matériel.....
IV-1-2-Matériel vegetal.....
IV.2. Appareils et Produits.....
IV.2.1. Produits.....
IV.2. 2. Appareils et instruments	
IV. 3.Extraction des composés phénoliques	
IV.3.1.Méthode d'extraction.....
Mode d'action.....
Méthode électrochimique:.....
Comparez les résultats et discutez des études précédentes.....
Conclusion.....
Références.....

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Classification taxonomique de *Rutachalepensis*

Tableau 2 : Principaux noms vernaculaires de *Rutachalepensis*

Tableau 3 : Principales caractéristiques des différentes parties de *Rutachalepensis*

Tableau 4 : Produits

Tableau 5 : appareils et instruments

Liste des Figures

Figure 1 a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère corrosion uniforme, **b)** Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

Figure 2 : Corrosion localisée

Figure 3 : Corrosion par piqûres

Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du fer

Figure 5 : Propriétés des inhibiteurs

Figure 6 : Photographies de *Rutachalepensis*, (A et B : Parties aériennes; C : Fleurs; D : Feuilles)

Figure n° 7 : Répartition géographique de la distribution de *Rutachalepensis*

Figure n° 8 : Structures chimiques de la Graveoline (A) et de la Graveolinéine (B)

Figure n° 9 : Structures chimiques du Psoralen (A), du Bergapten (B) et de l'Isopimpinelline (C)

Figure n° 10 : Structure chimique de la Rutine

Figure n° 11 : Formes mésomères du phénol

Figure n° 12 : Effet hydrophobe

Figure n° 13 : Méthodes d'extraction Les Composés Phénoliques

Figure n° 14 : Le processus de brunissage

Figure n° 15 : Structure expérimentale de la méthode électrochimique

Liste des abréviations

ppm: partie par million.

Vit C: Vitamine C.

d: la densité.

mV: millivolt

V_{0corr} : vitesse de corrosion sans addition de l'inhibiteur.

Fe²⁺ : Fer ferreux

Fe³⁺ : Fer ferrique

FeCl₃ : Chlorure ferrique

HE : Huile essentielle

K₃Fe(CN)₆ : Ferricyanure de potassium

KCl: Chlorure de potassium

HCl : L'acide chlorhydrique

C : concentration.

CHCl₃ : Chloroforme.

°C : degré.

g: Gramme.

g/mL : gramme par mililitre.

m : masse.

M: masse molaire.

mg : Milligramme.

ml : Millilitre.

Mol / L : moles par litre.

N: normalité.

pH : Potentiel d'hydrogène.

R : Rendement.

t : température.



Introduction générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder sont généralement conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [2]. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C). L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque

année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables. Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [3.4.5.6].

CHAPITRE I:
GÉNÉRALITÉ SUR
LA CORROSION

Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces derniers sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant.

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. Les revêtements de surface s'appliquent essentiellement aux pièces d'acier, pour protéger cet acier contre les problèmes de corrosion.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

I.1. Définition de la corrosion:

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique ; le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante ; l'absorption de l'hydrogène par l'acier est aussi considérée comme une réaction de corrosion[7]

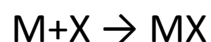
I. Types de corrosion

I.2. Différents types de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

I.2.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



I. 1

Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides[8].

I.2.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure. La

pollution locale du milieu corrosif en H₂S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [9]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs

I.2.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H₂O, H₂... .Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être : 1. Corrosion uniforme ; 2. Corrosion localisée ; 3. Corrosion par piqûres ; 4. Corrosion par cavernes ; 5. Corrosion intergranulaire ; 6. Corrosion sous contrainte ; 7. Corrosion par fatigue ; 8. Corrosion sélective ; 9. Corrosion atmosphérique[8]

I.3. Différentes formes de la corrosion

I.3.1 Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (figure I. 3) [10], Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [11]. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très couteux [12].

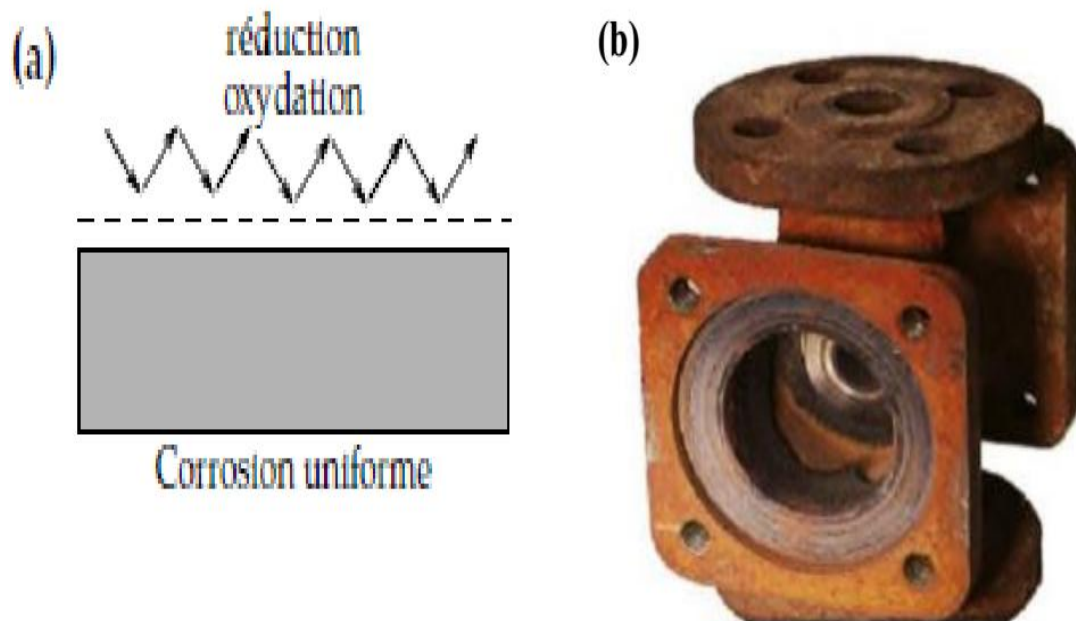


Figure 1 a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère corrosion uniforme [13] , **b)** Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [14]

1.3.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure 3). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme. [15]

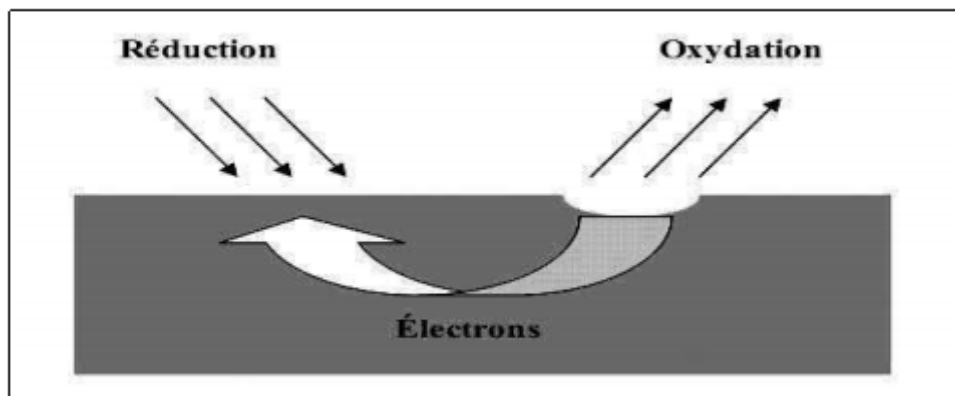


Figure 2 : Corrosion localisée. [15]

I.3.3 Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [16].

I.3.4. Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie [16].

I.3.5 Corrosion galvanique

C'est des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodiques et cathodiques sont distinctes. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu [17].

I.3.6 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure I.5) [18]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces [10]. Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre

représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [19].

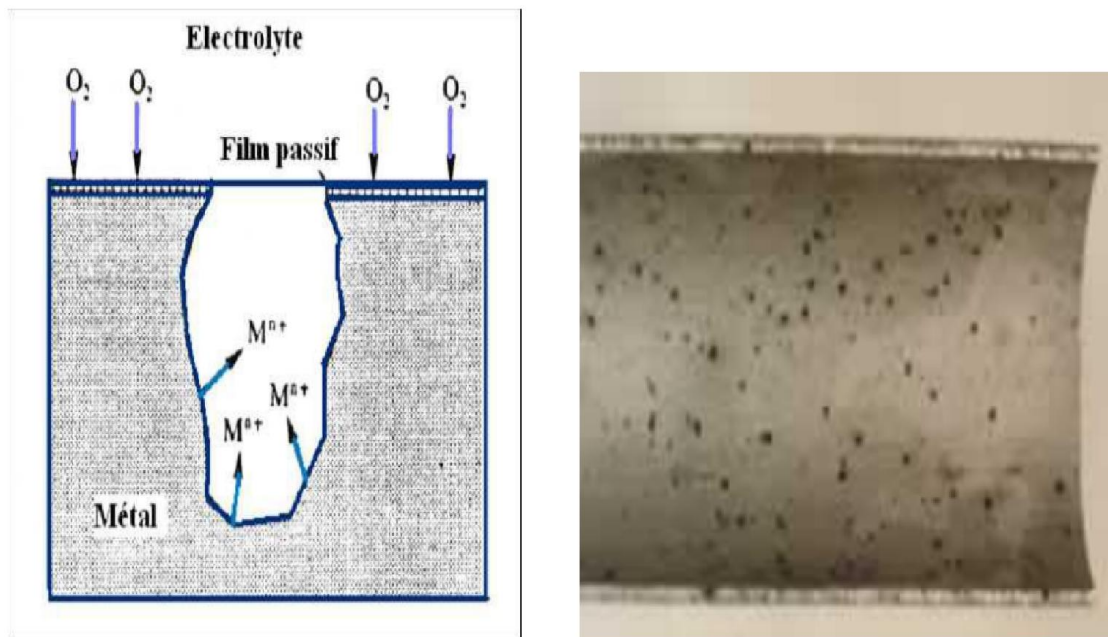


Figure 3 : Corrosion par piqûres [20].

I.3.7 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [10]. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres :

- ✓ La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C ;
- ✓ Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- ✓ La corrosivité du milieu : présence de Cl⁻, H₂S ou milieux caustiques NaOH, les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux H₂S [1].

I.4. Facteurs de la corrosion

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion sont :

I.4.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu)

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la

présence de bactéries et la vitesse d'écoulement[22].

I.4.2. Facteurs liés au métal

Parmi les facteurs liés au métal sous; on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de[17] corrosion.

I.4.3. Facteurs dépendants du temps

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs[22].

I.4.4. Autres facteurs

I.4.4.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [23].

I.4.4.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [24]. Tous ces facteurs ont une influence directe sur la teneur d'un matériau donné, dans un milieu donné. La compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc à plusieurs disciplines : l'électrochimie, la thermodynamique, la cinétique, et la métallurgie

I.5. Importance économique de la corrosion

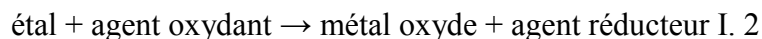
La corrosion touche la plupart des domaines de l'économie. Dans un pays comme la Suisse, le coût de la corrosion est évalué à environ 4% du produit national brut, ce pourcentage prend en compte.

- Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion...
- Les pertes indirectes : réparations, pertes de production...
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspection, et entretiens. Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. De même,

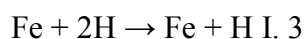
pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau. La diversité des couts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement, de l'énergie[7]

I.6. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction I.2.



Ainsi, la corrosion du fer dans l'acide est due à la réaction I.3 :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH) d'après la réaction I.4.



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe₃O₄) et de phases amorphes

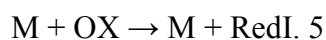
de FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (γ-FeOOH) et de goethite (α-FeOOH) [25].

I.7. Corrosion du fer

I.7.1. Corrosion du fer en milieu aqueux

La corrosion est le phénomène pour lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ion métallique, état qu'ils avaient

sous leur forme originelle dans les minerais. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction :



Où M est le métal, Ox est l'oxydant, Mⁿ⁺ un ion métallique et Red le réducteur.

Les différents types d'étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique

sont rassemblés.

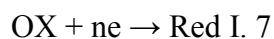
Le transfert de masse ; c'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont : la migration, la diffusion et la convection.

Le transfert de charge ; il se produit à la surface du métal dans la double couche, des réactions chimiques ; elles peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons. Ces réactions peuvent être par exemple des déshydratations, des échanges de protons. On trouve aussi des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis du métal.

L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre [26].

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte en présence. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réaction cathodique et anodique étant localisées en deux zones distinctes selon les deux réactions suivantes :



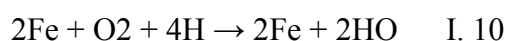
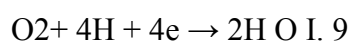
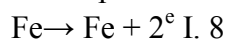
En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons H^+ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en H^+ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes E-pH ou diagrammes de Pourbaix [27].

I.7.2. Corrosion dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle pré-existante [28]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

I.7.2.1. En milieu aéré acide

Le couple intervenant est le couple H_2O .



I.7.2.2. En milieu non aéré acide

Le fer est oxydé en ion fer (II) et les ions hydrogènes sont réduits : on observe un dégagement de dihydrogène.

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe} + 2\text{e}$	I. 11
$2\text{H} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	I. 12
$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	I. 13

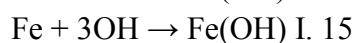
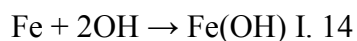
I.8. Diagramme de Pourbaix du fer

Sur un diagramme d'E-pH, On regroupe, Sous forme graphique. Un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différentes espèces d'oxydations. Ces espèces ne peuvent être formées les unes des autres que par des réactions acido-basique ou des réactions d'oxydoréductions. On fait apparaître graphiquement les conditions (potentiel et pH) de stabilité des espèces considérées [29].

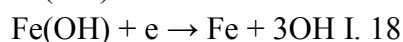
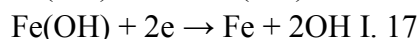
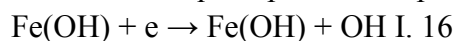
Ces diagramme de potentiel –pH appelés diagrammes de pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion. D'immunité et de passivité d'un métal en fonction du pH du milieu et du potentiel pris par un métal ou imposé. Pour étudier la corrosion du fer. Il est intéressant de considérer son diagramme de Pourbaix

Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire entre un métal et l'eau. Et a définies domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le pH

En étudiant un tel diagramme. Il est nécessaire de prendre en compte d'autres types de réactions qui dépendent du pH. Par exemple :



Les réactions qui dépendent du potentiel, par exemple :



Donc, d'après les réactions, sur les diagrammes d'E-pH sont présentés trois types d'équilibres :

- Entre espèces solides
- Entre deux espèces en solution
- Entre une espèce solide et une espèce en solution

Le diagramme de Pourbaix du fer est représenté sur la figure I.2 (pour des activités de 10^{-6} M)

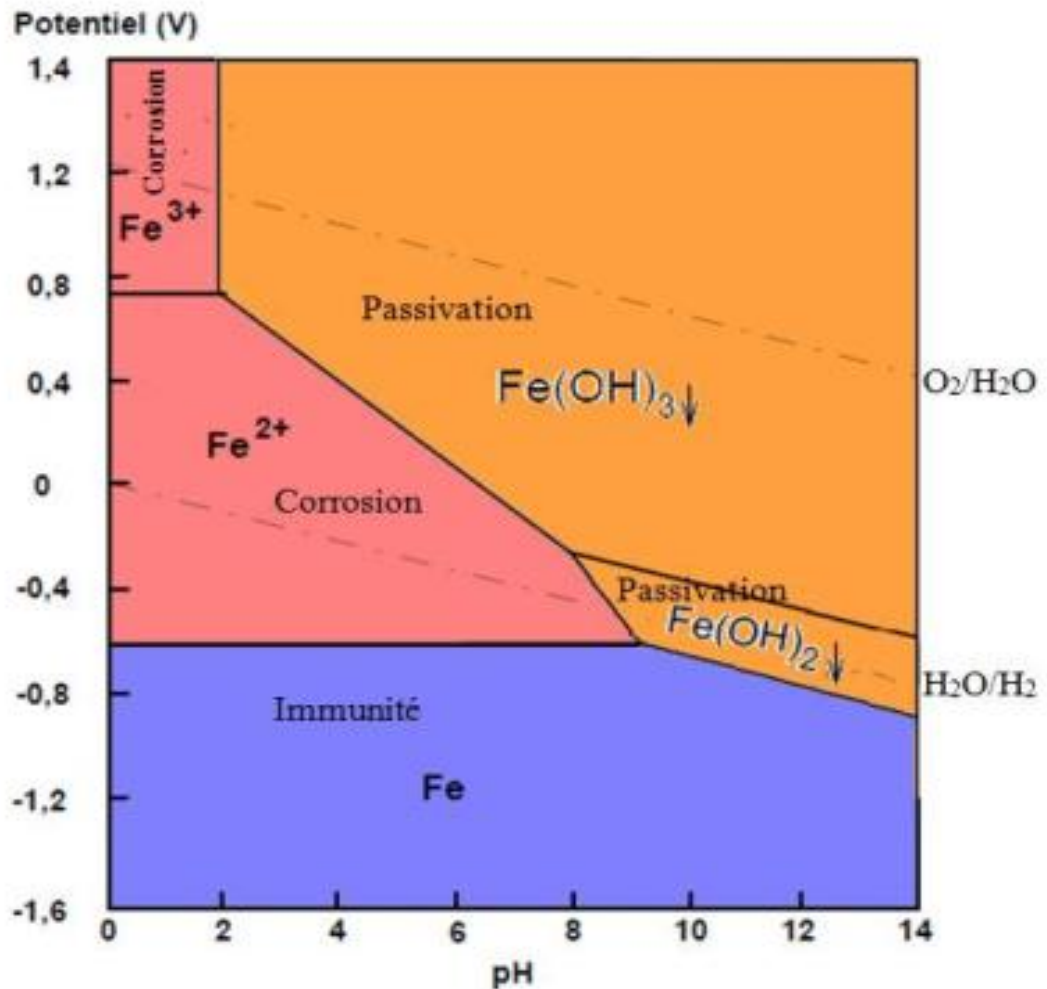


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du fer

Le diagramme Pourbaix du fer montre clairement les trois zones différentes. Un produit soluble se forme dans certaines conditions d'activités et en milieu acide. Ce sont des domaines de corrosion. Entre ces domaines, un film insoluble se forme. Il a une grande importance car il peut empêcher la corrosion, on appelle ce domaine le domaine de passivation. Le troisième correspond à la phase thermodynamiquement stable du métal où aucune corrosion ne peut apparaître. Ces trois domaines sont décrits généralement comme les domaines de corrosion, passivation, immunité.

CHAPITRE II
PLANTE
DE
RUTACHALEPENSIS

II.1. Introduction:

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion, c'est-à-dire des substances qui, ajoutées en très faible quantité au milieu corrosif, réduisent, voire stoppent, l'attaque du métal [30]. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [31].

II. 2. Définition d'un inhibiteur

Il n'existe pas une, mais plusieurs définitions pour un inhibiteurs de corrosion. Celle adoptée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [32]

II.3. Propriétés de l'inhibition

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- être stable en présence d'autres constituants ;
- être stable dans le domaine de températures utilisé ;
- être efficace à faible concentration ;
- être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement. [33]

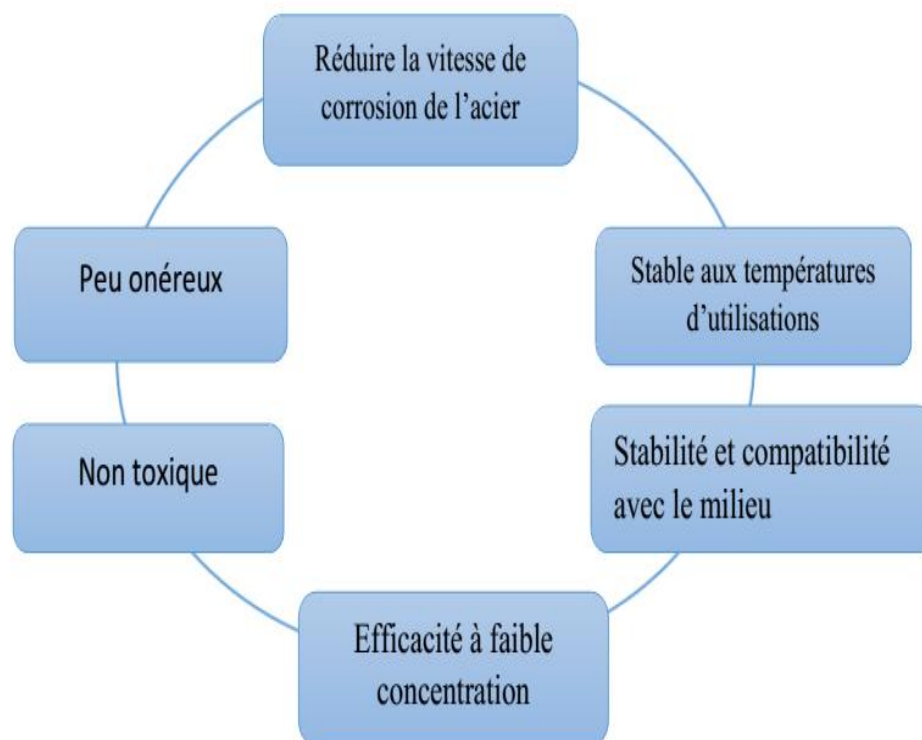


Figure 5 : Propriétés des inhibiteurs. [33]

II.4. Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [34]

II. 5. Fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [35]

II. 6. Les classes d'inhibiteurs de corrosion

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).
- Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) [36].

II. 6. 1 Nature des molécules de l'inhibiteur

II. 6. 1. 1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs

organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [37]. Ils

possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel

l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant

II. 7. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle :

On peut obtenir les huiles essentielles et des extraits à partir des différentes parties de la plante (feuilles, des graines, des écorces et des racines) par des simples méthodes d'extractions. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... La délocalisation géographique, les conditions climatiques et la période de récolte peuvent tous faire la différence dans la composition d'une même espèce et même ses propriétés. En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, le nombre des publications et d'applications des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique s'est diminué, puis ils s'est remonté et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les composés actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement [38]. Ce qui a poussé plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc....) [38, 39, 40, 42- 43] à utiliser une ou plusieurs techniques pour l'étude de ces extraits, en tenant compte des conditions opératoires (T°, Concentration, Solvant d'extraction, etc....). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement [41]

II.8. Présentation de l'espèce *Rutachalepensis*

II.8.1. Description générale

Rutachalepensis (Figure n° 6) est un petit arbuste indigène d'environ 30 à 80 cm de haut [44] largement répandu dans les régions méditerranéennes ainsi que dans les pays tempérés et tropicaux [45.46] Généralement arbres ou arbustes, parfois à épines ou aiguillons ; à composés amers triterpéniques, à alcaloïdes, et composés phénoliques ; à lacunes sécrétrices disséminées (points translucides) contenant des huiles essentielles aromatiques (WIART, 2006).

Cette plante qui se trouve habituellement sur les pentes rocheuses [47] est caractérisée par des feuilles de couleur verte-bleuâtre, émettant une forte odeur désagréable et qui ont un goût amer [46.48] Ces feuilles portent également des glandes à huile responsables de cette odeur [45]

Les tiges de l'arbuste sont glabres et portent des fleurs jaunes organisées en cymes avec des pétales dentés [45.48].



A [49] B ([51])



C [50]D[51]

Figure 6 : Photographies de *Rutachalepensis*, (A et B : Parties aériennes;

C : Fleurs; D : Feuilles)

II.8.2. Systématique de *Rutachalepensis***Tableau I** : Classification taxonomique de *Rutachalepensis*(44)

Rang taxonomique	Nomenclature
Règne	Plantae
Embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Rosidaeae
Ordre	Sapindales
Famille	Rutaceae
Genre	<i>Ruta</i>
Espèce	<i>Rutachalepensis</i>

II.8.3. Noms vernaculaires de l'espèce**Tableau II** : Principaux noms vernaculaires de *Rutachalepensis*

Langue	Nom	Référence
Français	Rue de chalep	(Bock, 2011)
Berbère	Aourmi	(Lamnauer et Batanouny, 2005)
Arabe	Fijel	(Lamnauer et Batanouny, 2005)
Anglais	Fringed Rue	(Bock, 2011)
Espagnole	Ruda	(Bock, 2011)
Italien	<i>Rutad'Aleppo</i>	(Bock, 2011)





II.8.4. Caractéristiques des différentes parties de la plante

Les principaux caractères, qui distinguent cette espèce des autres, résident

dans les lobes de la capsule rapprochés et non séparés ainsi que dans les pétales dentées et ciliées à leurs bord [52].

Le tableau n° III résume les caractéristiques propres à chaque organe de la plante :

Tableau III : Principales caractéristiques des différentes parties de *Rutachalepensis*

Organe	Caractéristiques	Référence
Tiges 	Tiges droites, rameuses, cylindriques, dures, glabres, hautes de trois à quatre pieds, d'un verre glauque. Egalement non glanduleuses.	[52] [44]
Feuilles 	Feuilles amples de six (06) millimètres de larges, à folioles ovales-oblongues, Cunéiformes, glauques et parfois presque linéaires. Les folioles inférieures en forme de stipules sont pétiolulées. De couleur verte-bleuâtre, de goût amère et d'odeur forte relativement désagréable. Portent des glandes à huiles de type schisolysigènes.	[44] [52] [44] [46]
Fleurs 	Il s'agit de fleurs jaunes, grandes, bractées, ovales ou lancéolées, souvent en cœur à la base et beaucoup plus larges que le rameau ou le pédoncule qui les porte. Leur taille avoisine les uns (01) centimètre de diamètre. Disposés en corymbes à l'extrémité des tiges et des rameaux; leur calice est court, glabre, ovale et à cinq divisions; la corole est jaune à cinq pétales concaves, ondulées, denticulées, et ciliées à leurs bords. Elles portent huit à dix (8 à 10) étamines ainsi qu'un ovaire supérieur.	[44] [48] [52] [45]
Fruits 	Les fruits sont des follicules à graines noires. Ils se présentent sous forme de capsule globuleuse d'environ six (6) à neuf (9) millimètres de diamètre.	[44]

II.8.5. Systématique: (WIART, 2006; BONNIER, 1999; TAKHTAJAN, 2009)

Règne : Plantae

Sous règne : Tracheobionta (plantes vasculaires)

Super division : Spermatophyta (plantes à graine)

Division : Magnoliophyta (plantes à fleurs)

Sous division : Angiospermae

Classe : Magnoliopsida (dicotylédons)

Sous classe : Rosidae

Super ordre : Rutanae

Ordre : Sapindales

Famille : Rutaceae

Genre : *Ruta*

Espèce : *chalepensis*

II.8.6. Distribution générale de *Rutachalepensis*

Rutachalepensis est une plante spontanée, largement répandue en Afrique du nord et plus particulièrement en Algérie (Figure n° 3). On la rencontre fréquemment dans les rocailles, les pelouses et les coteaux secs. En Algérie, cette plante est aussi cultivée dans les jardins [53].

On la retrouve également en Europe du sud et dans les pays subtropicaux de manière générale. Cette plante est adaptée aux secteurs qui sont situées à environ 1000m au-dessus du niveau de la mer avec précipitations et lumière du soleil modérées [54]

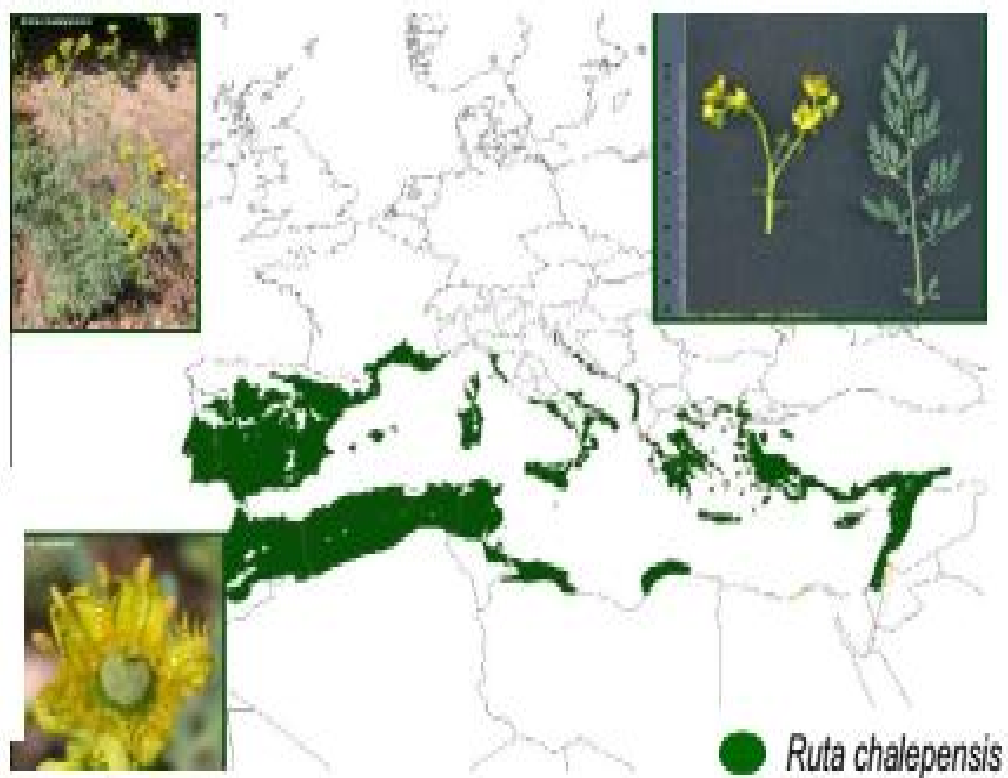


Figure n° 7: Répartition géographique de la distribution de *Rutachalepensis* [55].

II.8.7. Phytochimie de *Rutachalepensis*

Les plantes produisent un grand nombre de métabolites secondaires [56] ainsi l'action de la phytothérapie sur l'organisme dépendra de la composition chimique de ces plantes et de leurs teneur en ces métabolites. *Rutachalepensis* est une source riche en métabolites secondaires importants tels que des furanocoumarines, des alcaloïdes et bien d'autres substances (Annexe I). Plusieurs études réalisées sur la plante ont clairement indiqué que son utilisation en thérapeutique était justifiée en raison de sa composition [45].

Le screening phytochimique des différentes parties de *Rutachalepensis* a révélé la présence essentiellement :

Des alcaloïdes : de manière générale les alcaloïdes sont des substances d'origine naturelle retrouvées dans environ 20% des espèces végétales, azotées et basiques [57,58]

Rutachalepensis est une source riche en plusieurs alcaloïdes [59], elle renferme environ une teneur moyenne de **0,4 à 1,4%** d'alcaloïdes ; avec principalement :

- Les quinoline alcaloïdes: Graveoline (rutamine) et graveolineine [60].
- Les Furoquinoline alcaloïdes: Skimmianine, gamma-fagarine, dictamine, kokusaginine, pteleine (Figure n° 4).
- Quinazoline alcaloïdes : comme l'arborine [46]

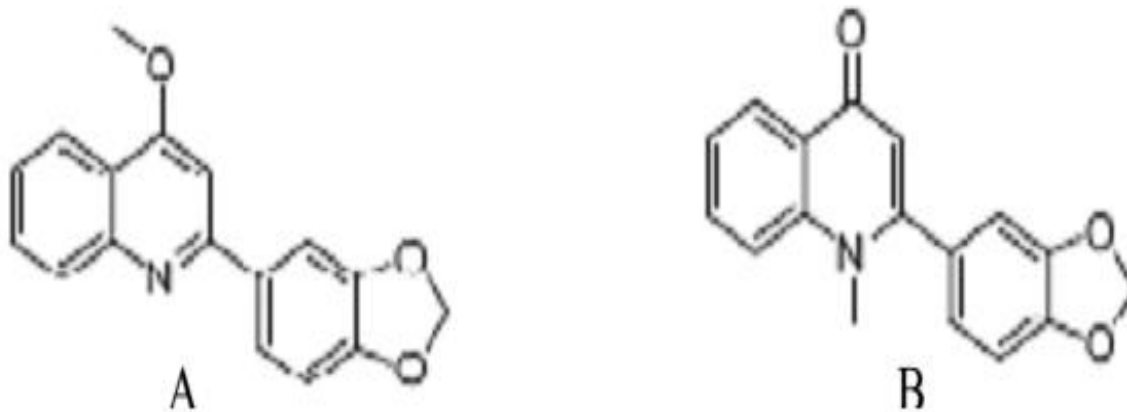


Figure n° 8 : Structures chimiques de la Graveoline (A) et de la Graveolineine (B) (61)

Des coumarines : les Coumarines sont un groupe de composés dérivant du 1,2-benzopyrone et qui sont largement distribués dans le règne végétal comme la cannelle, la lavande et la menthe poivrée [62].

L'étude des coumarines de *Rutachalepensis* a permis d'identifier :

- Des furanocoumarines : la xanthotoxine, la bergaptène, la chalepensis, l'isopimpinelline, et le psoralen (Figure n° 5).
- Des coumarines glucosidiques : la rutarensine, et la daphnorétine [63].

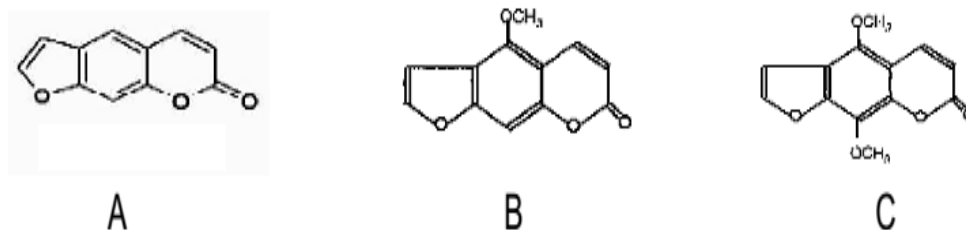


Figure n° 9 : Structures chimiques du Psoralen (A), du Bergapten (B) et de l'Isopimpinelline (C) [64].

Figure Structures chimiques du psoralen (A), du bergapten (B) et de l'isopimpinelline (C)

Des flavonoïdes : Les flavonoïdes sont un groupe de composés polyphénoliques produits naturellement par les plantes et que l'on retrouve dans une vaste gamme de denrées alimentaires d'origine végétale (fruits et légumes) [65] *Rutachalepensis* produit majoritairement un flavonoïde qui est la rutine (2-5%) : Toutes les parties de la plante renferment ce glucoside (Figure n° 6) qui est aussi appelé « vitamine P » isomère de la Quercétine [66]

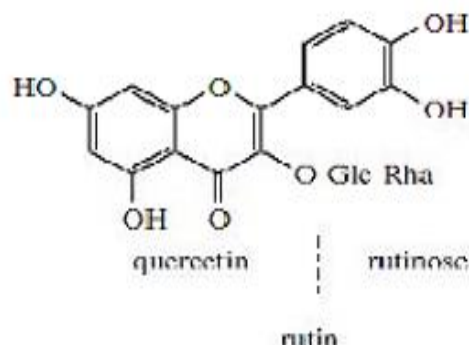


Figure n° 10: Structure chimique de la Rutine [66]

Des huiles essentielles : Ce sont des substances organiques aromatiques liquides qu'on trouve naturellement dans diverses parties des plantes. Elles sont très concentrées, volatiles, généralement huileuses et sensibles à la décomposition sous l'effet de la chaleur [67].

Ces substances n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs comme les Myrtacées, les Lauracées, les Composées et les Rutacées. Elles peuvent être stockées dans tous les organes de ces plantes (fleurs, feuilles, ...) et leur synthèse et localisation sont souvent associées à la présence de structures histologiques spécialisées (poches schisolysigènes des Rutacées par exemple) [68].

• *Rutachalepensis*, est une plante aromatique largement exploitée pour ces huiles essentielles destinées à la parfumerie et à l'industrie agroalimentaire. La composition chimique ainsi que le rendement des huiles essentielles de cette

espèce varie avec le lieu et la période de récolte, mais de manière générale *Ruta chalepensis* renferme environ **0.1% à 1.13%** d'huile essentielle. La composition chimique des huiles essentielles varie avec le lieu de récolte ; Il a été rapporté que le 2-undécanone est le constituant majoritaire de l'huile essentielle de *Rutachalepensis* de provenance d'Argentine (38.1%), de Turquie (66.5%), d'Iran (52.5%) et d'Inde (4.3- 67.8%) [53].

CHAPITRE III
LES
POLYPHÉNOLS

Les polyphénols sont considérés comme des composés quasi universels des végétaux. Structurellement, ils se répartissent en plusieurs classes allant de composés présentant un simple noyau phénolique (ex.: acide gallique) à des composés polymériques complexes comme les tanins.

Les polyphénols constituent les principes actifs de nombreuses plantes médicinales. On les trouve, d'une manière générale, dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes: racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruit

In vitro, les polyphénols présentent des activités antioxydantes, antivirales, anti-inflammatoires et anticancéreuses. Ces activités sont attribuées en partie à la capacité de ces composés à réduire les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyle et superoxyde mais aussi à leur affinité pour une grande variété de protéines dont certains enzymes et récepteurs.

III-1-Présentation générale sur les polyphénols

Les polyphénols constituent une famille de molécules très largement répandues dans le règne végétal. On les trouve dans les plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits. Les polyphénols sont des métabolites secondaires, ce qui signifie qu'ils n'exercent pas de fonctions directes au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance, ou la production [69, 70].

L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et qui ne contiennent aucun atome d'azote et qui dérivent de la biogénèse d'acide chimique ou/et d'acétate [71]. Un nombre considérable de ces composés sont formés de deux noyaux benzéniques A et B reliés par un hétérocycle de type pyrane. Ces composés nommés flavonoïdes diffèrent les uns des autres par la position des substitutions sur les noyaux A et B, par la nature de l'élément central et par la position, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées ainsi que par la nature de la liaison hétérosidique.

Les polyphénols sont des produits de la condensation de molécules d'acétyl-coenzyme A et de phénylalanine. Cette biosynthèse a permis la formation d'une grande diversité de molécules qui sont spécifiques d'une espèce de plante, d'un organe, d'un tissu particulier

III-1-1 Classification des polyphénols

Une classification de ces substances a été proposée par HARBORNE en 1980

(Tableau

III-1) [72]. On peut distinguer les différentes classes des polyphénols en se basant d'une part, sur le nombre d'atomes constitutifs et d'autre part, sur la structure de squelette de base.

Les principales classes qui sont largement répandues :

- Les acides phénoliques (acides hydroxybenzoïques, acides hydroxycinnamiques),
- Les flavonoïdes.
- Les tanins et lignines

Plus rares, les coumarines, les stilbènes ne seront pas décrit en détail ici.

III-2-Propriétés chimiques des polyphénols

Les propriétés chimiques des polyphénols sont essentiellement liées à celles des noyaux Phénoliques [74], particulièrement des substituants à effet mésomère attracteur d'électrons (-M) et substituants à effet mésomère donneur (+M). La conjugaison d'une des deux paires libres de l'atome O avec le cycle traduit l'effet (+M) du groupe OH. Ce phénomène augmente la délocalisation électronique et produit une charge négative partielle sur les atomes C2, C4, C6

L'effet (+M) peut être représenté par quatre formes mésomères

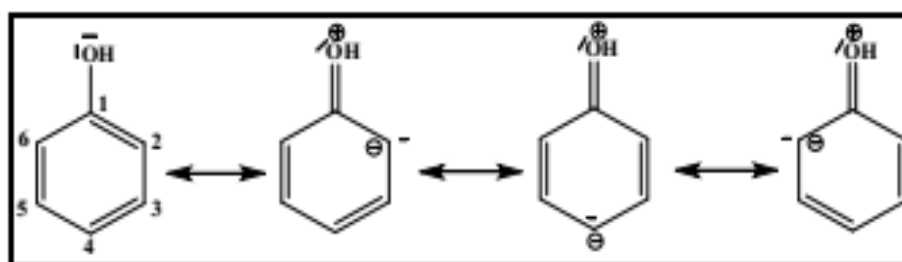


Schéma III-10. Formes mésomères du phénol

De ces caractères de base découlent les différentes propriétés physico-chimiques suivantes :

III-2-1-Nucléophilie

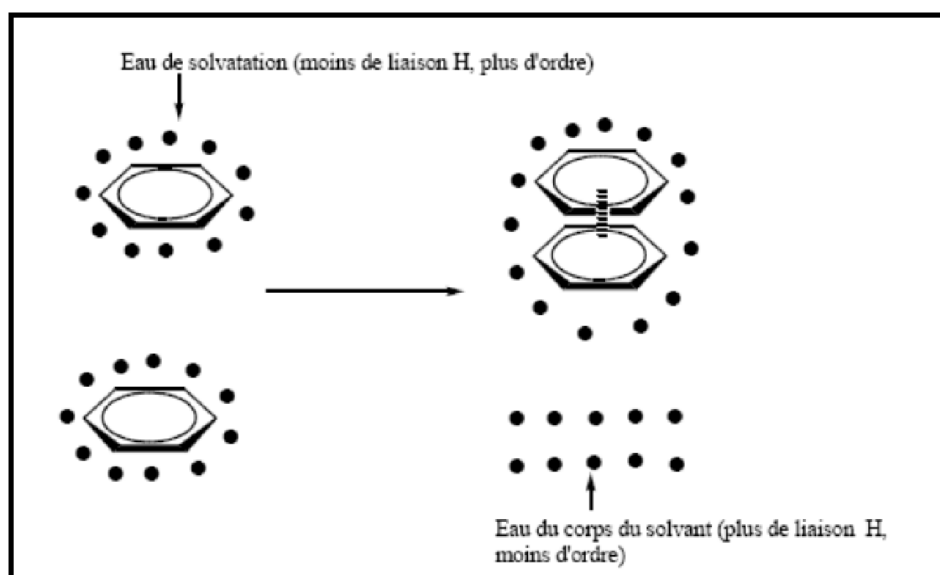
La nucléophilie des composés phénoliques est portée par l'atome d'oxygène et les atomes de carbone en ortho et para du groupement OH (suite à l'effet (+M)). Cette propriété est à l'origine des réactions de substituants électrophiles aromatique (alkylation, acylation, etc.) régiosélectives des positions ortho et para. Les substituants de type 1,3-dihydroxy (résorcinol) et 1,3,5-trihydroxy (phloroglucinol) permettent une accumulation de densité électronique sur les sommets C2, C4 et C6 (tous *ortho* ou *para* des groupements OH), accentuant ainsi le caractère nucléophile.

III-2-2-Polarisabilité

La polarisabilité des phénols leur permet de développer de fortes interactions moléculaires de dispersion (composante attractive des interactions de Vander Waals) avec autres composés polarisables. Ce phénomène résulte du couplage entre les fluctuations électroniques de deux molécules voisines. Ainsi, en solution aqueuse, l'interaction du noyau benzénique apolaire du phénol avec une autre entité polarisable telle qu'un second cycle aromatique est favorisée par l'effet hydrophobe (schéma III-12). Les molécules d'eau de solvation s'organisent de manière à maintenir entre elles autant de liaison hydrogène que possible, et de ce fait, l'empilement de deux noyaux benzéniques dans l'eau a deux conséquences avantageuses :

- Le développement de forte interaction de dispersion entre les deux noyaux ;
- Le relargage d'une partie des molécules d'eau de solvation dans le corps du solvant

La combinaison des interactions de dispersion et de l'effet hydrophobe constitue la principale force motrice pour la complexation moléculaire des phénols dans l'eau



III-2-3-Liaison hydrogène

Les phénols sont des donneurs de liaison hydrogène (liaison H) en raison du caractère acide du proton du groupe OH. Ce sont aussi des accepteurs de liaison H. En fait, seule la paire libre de l'atome O qui n'est pas conjuguée avec le cycle est capable d'accepter une liaison H en provenance d'un donneur. Ainsi, un phénol est capable de donner une liaison H et d'en recevoir une seulement. Notons que ces liaisons H se renforcent mutuellement (coopérativité). Par exemple, en donnant une liaison H, le phénol allonge sa liaison OH. Cet état de prédissociation accentue la densité électronique sur le centre O et donc son caractère accepteur de liaison H.

III-3-Rôle des polyphénols dans les plantes

Une des fonctions majeures des flavonoïdes est de contribuer à la couleur des plantes notamment à celle des fleurs. Or, c'est par la couleur de ses fleurs que la plante exerce un effet attracteur sur les insectes et les oiseaux pollinisateurs, assurant par ce biais une étape fondamentale de sa reproduction. On peut également noter que les flavonoïdes, en repoussant certains insectes par leur goût désagréable, peuvent jouer un rôle dans la protection des plantes. Les flavonoïdes montrent d'autres fonctions intéressantes dans le contrôle de la croissance et du développement des plantes en interagissant d'une manière complexe avec les diverses hormones végétales de croissance. Certains d'entre eux jouent également un rôle de phytoalexines, c'est-à-dire de métabolites que la plante synthétise en grande quantité pour lutter contre une infection causée par des champignons ou par des bactéries.

D'autre part, les composés phénoliques possèdent souvent une activité antimicrobienne [75]. Ainsi, il a été montré que les catéchines des feuilles du thé inhibent la croissance de micro-organismes en altérant des fonctions membranaires des pathogènes, les détruisant à plus ou moins long terme [76].

CHAPITRE IV

MATĪRIEL

ET

MĪTHODES

IV-1-Matériel**IV -1-2-Matériel vegetal**

Dans cette étude, nous utilisons la plante Rutachalepensis

IV.2. Appareils et Produits**IV.2.1. Produits**

Produits	Propriétés
Méthanol.(CH ₃ -OH)	M=32.04 g/mol, 99%
Acétone	M=58.08 g/mol
Ethanol	M= 46.07 g/mol
n-hexan	M=86.17 g/mol
Carbonate de sodium(Na ₂ CO ₃)	M=105.99 g/mol
Eau distillée (H ₂ O)	M=18 g/mol
Chlorure d'aluminium(AlCl ₃)	M=241.43 g/mol

IV.2. 2. Appareils et instruments

Tableau IV .2 : appareils et instruments

Appareils et matériels	Caractéristiques
Rota vapeur	Memert Tmax =95°C
Ballons pour le rota-vapeur	(250ml→1000ml)
Balance électronique	OHAUS, 0.0001 g, m max=210g
Broyeur	
Spectrophotomètre ultraviolet-visible	Spectro Scan 80DV
pipette	SL-plus 100
Bain marie	Memert Tmax =95°C

IV. 3.Extraction des composés phénoliques

IV.3.1.Méthode d'extraction A partir d'une quantité bien déterminé 1 g de Ruta chalepensis introduit dans un flacon et macérés dans 30ml de Hexane pendant 48 heures afin d'éliminer toutes traces de composés apolaires (pigments, lipides, etc.).Après filtration, on fait une autre macération sur le même résidu dans un mélange de Acétone /Eau (30/70) dans 48 heures. Après filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite. Après l'évaporation de l'acétone sous pression réduite à 50 °C, puis les extraits sont repris avec du méthanol (10ml), le résidu obtenu conservé jusqu'à leur analyse comme la quantification des polyphénols et flavonoïdes Ces opérations sont schématisées dans l'organigramme suivant

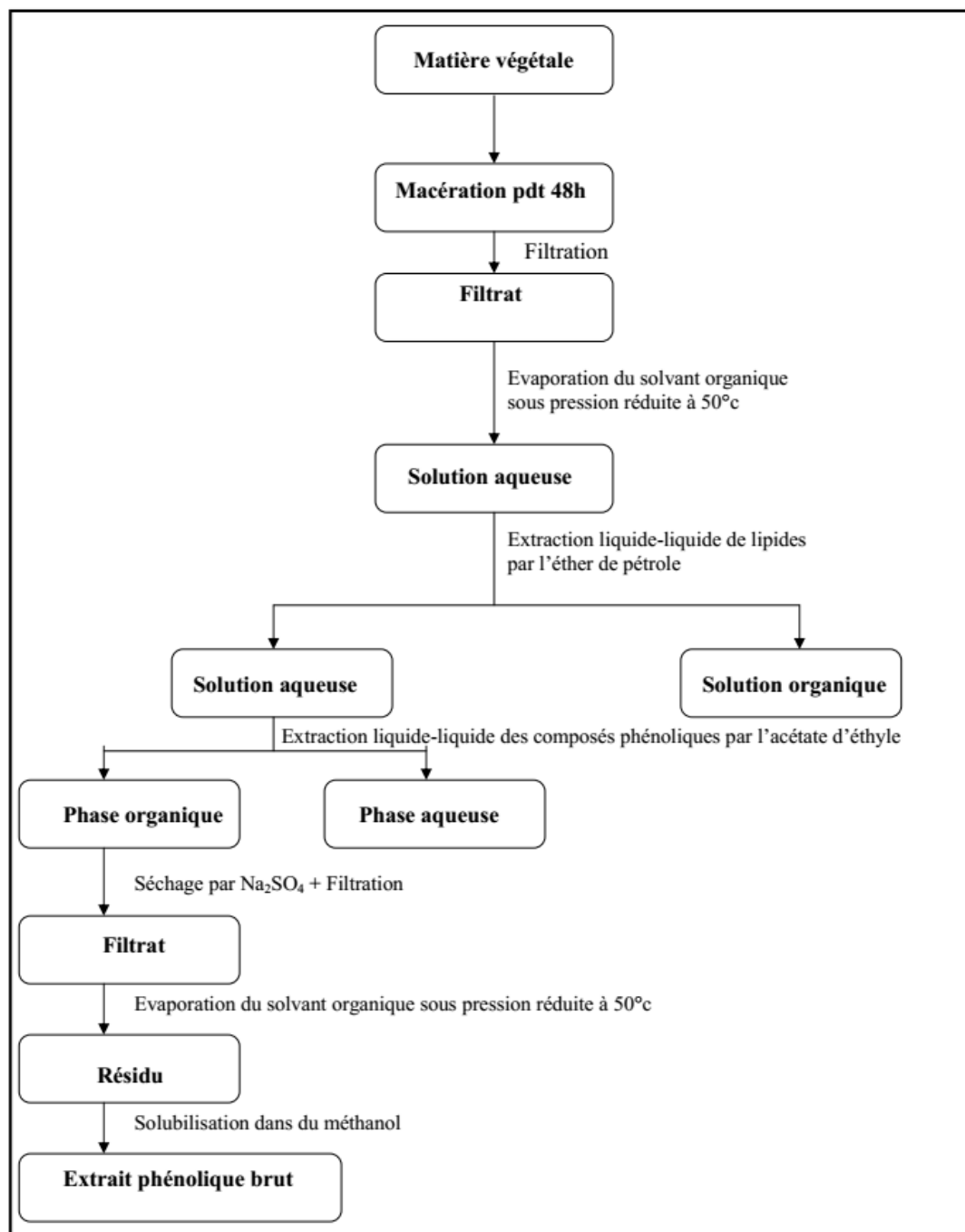


Figure IV.1: Méthodes d'extraction Les Composés Phénoliques

III. Mode d'action

Le processus d'extraction comprend les étapes suivantes

-Broyez la plante de raifort sec pour obtenir une poudre sèche fine et humide

Nous effectuons un processus de trempage de 48 heures pour éliminer le fritté avec du (solvant (ENAXHE

- La solution est filtrée sous pression et conserve la gravité (marc)

Une solution d'ammoniaque (HO_4NH) (0,5 N) est ajoutée à la gravité et laissée pendant au moins 10 heures

- La gravité est placée dans le dispositif d'extraction TELHXOS qui contient la solution de chloroforme merfoorolhC et l'extraction a lieu pendant 4 heures (cette période permet à 5 cycles de se produire) puis la solution organique est récupérée

-La phase organique (solution chloroformique) est lavée avec une solution d'acide sulfurique (0,5 N) trois fois à chaque fois afin de transformer les polyphénols de la forme organique en la forme sel

-Une solution d'ammoniac (HO_4NH) (0,5 N) est ajoutée à la solution aqueuse (solution d'acide sulfurique), où les polyphénols sont convertis après traitement en corps organique

- Les polyphénols sont extraits par lavage de la solution aqueuse de chlorméthanedi, et le processus est répété trois fois.

- L'eau est extraite de la solution de chlorméthanedi avec la poudre de ydrenha teafuS ed Sodium , puis évaporée dans un évaporateur rotatif

Le rendement en extrait de polyphénol est calculé par la relation suivante:

$$\mathbf{R \% = \text{poids de matière végétale} / \text{poids d'extrait} * 100}$$

1 - Détermination des conditions expérimentales pour étudier l'efficacité d'inhibition d'un extrait végétal:

La corrosion se produit sur la base des interactions qui se produisent entre le métal et le milieu environnant, et pour cela nous avons étudié l'effet du comportement des aciers au carbone en milieu acide.

2 - Base de sélection des extraits de plantes:

Dans notre sélection, nous avons utilisé les extraits suivants comme inhibiteurs:

La présence de groupes polaires (oxygène, azote ...) responsables de leur adsorption à la surface du métal.

Il a été démontré que l'action inhibitrice de nombreux extraits végétaux est due à la présence de composés hétérocycliques tels que: les alcaloïdes et les flavonoïdes.

Principes de choix des méthodes utilisées:

Il existe plusieurs méthodes pour définir et clarifier le phénomène de corrosion, dont la méthode classique (la méthode de perte de masse et la méthode de titrage volumétrique) et la méthode moderne (la méthode électrochimique et la méthode d'immunité électrique) et à partir de ces méthodes, nous avons sélectionné et comparé certaines méthodes pour des études antérieures.

Alors que, la méthode de perte dans la masse vise à déterminer la vitesse d'érosion de manière directe et à trouver le rendement d'amortissement

Méthode électrochimique permettant de déterminer indirectement la vitesse de corrosion. Ces méthodes sont utilisées

En le comparant aux études précédentes en raison des conditions difficiles

Etudes de l'efficacité inhibitrice d'extraits végétaux contre la corrosion

En raison des circonstances difficiles, nous avons étudié certaines méthodes à travers des études antérieures et les avons comparées

IV-1 Méthode de masse perdue:

Principe

Cette méthode dépend du changement de poids, de sorte que l'échantillon soit pesé avant d'être plongé dans la solution d'électrolyte, et il est également pesé après trempage 3

Outils d'occasion

- Coupe Beecher
- Échelle précisément sensible
- Un pied de canule
- Acier Carbone
- Feuilles abrasives (800 -1200-1500)

.Une ficelle en plastique très fine pour accrocher la pièce d'acier

Mode d'action:

- Polissage de la pièce d'acier de tous les côtés de sa surface jusqu'à ce qu'elle devienne comme une femme et homogène par des feuilles abrasives, ascendantes de 800 à 1500, et afin d'éviter l'apparition de réactions latérales sur les surfaces en acier en raison de la chaleur de friction causée par le polissage, nous versons de l'eau distillée sur les papiers abrasifs pendant que nous polissons.

-Nous lavons la pièce en acier au carbone avec de l'eau, puis l'essuyons doucement avec du papier à base d'eau sec.

-Nous pesons une pièce d'acier au carbone et enregistrons un poids initial de 1 M.

Nous mesurons les dimensions du segment dans le pied canalisé et notons la longueur L, la largeur D, l'épaisseur H.

-Plonger le morceau dans une coupe bischer, qui est contenue au milieu, pendant qu'il est suspendu par une ficelle en plastique pendant une demi-heure.

-Lavez doucement la pièce avec de l'eau distillée, puis essuyez-la avec du papier séché et pesez-la pour enregistrer le poids final de 2M.

- Nous calculons l'aire de la parcelle S comme suit et son unité (mc²):

$$S = 2(LD + LH + HD)$$

-Calculez la quantité de perte dans la masse et son unité (g:(

$$\Delta m = M1-M2$$

M1 Poids primaire :

M2 poids final:

- Nous calculons la vitesse et l'intensité de la corrosion:

$$V_{corr} = \Delta m / St$$

Afin de convertir la vitesse unitaire de:

Pour na/mm, on multiplie par la constante κ où: g / cm².min

$$\text{Pour nt: nt : (mi) } V = \kappa v$$

$$k = 673846.153$$

Nous calculons le rendement et appliquons la relation suivante:

$$R\% = (v_0 - V_{corr}) / v_0 * 100$$

V: est la vitesse en l'absence d'amortisseur

V_{corr}: est la vitesse en présence de l'amortisseur

Rapport de couverture de surface θ :

$$\theta = 1 - m/m_0$$

m: Est la quantité de perte de masse dans le milieu corrosif en présence de l'amortisseur

M est la quantité de perte de masse dans le milieu corrosif en l'absence d'inhibiteur.



Figure 3) Le processus de brunissage

2 Méthode électrochimique:

- Outils d'occasion:

-dispositif potentiostat connecté à un ordinateur doté d'un programme spécial.

- Electrodes utilisées:

Electrode auxiliaire (EC): Elle permet le passage du courant électrique.

-Electrode de référence (CSE)

Électrode de travail (ET): C'est un morceau de métal cylindrique attaché à un support en plastique.

Champ sélectionné.

Vitesse de numérisation: la vitesse de numérisation optimale des études précédentes

Vitesse d'agitation.

3 Mode d'action:

Préparation de l'échantillon:

Pour calculer l'échantillon, il faut passer par plusieurs étapes:

Coupez l'échantillon à froid.

Choisissez la forme appropriée selon la méthode utilisée.

Polissage de l'échantillon au moyen de papiers abrasifs sous flux de gradient d'eau pour obtenir une surface brillante.

Ces conditions expérimentales sont définies sur l'ordinateur, et après avoir préparé l'échantillon et la solution, nous insérons l'électrode de travail et versons la solution préparée dans la cellule, puis appuyez sur la touche de démarrage. Immédiatement après la fin du versement, l'expérience commence et l'appareil commence par dessiner la courbe de stabilité $(t) f =$, puis dessiner la courbe de polarisation $(E) = f(t)$ puis on obtient une courbe $\ln i(E) = f(t)$ et cette dernière nous donne plusieurs valeurs électriques importantes, à savoir:

-Tension lorsque le courant est égal à zéro $E (i = 0)$.

-Résistance de polarisation R_p .

-courant de corrosion i_{cor} .

La pente de la tangente à l'anode de la courbe aB.

-La pente de la tangente à la branche cathodique de la courbe Bc.

Le coefficient de corrélation, r_C , va de zéro à un.

Vitesse de corrosion v_{cor}



Figure (VI-4) Structure expérimentale de la méthode électrochimique

Comparez les résultats et discutez des études précédentes

VI-4 Études antérieures:

Il y a eu de nombreuses études sur l'étude de l'action inhibitrice d'extraits de plantes avec différents milieux corrosifs utilisant différents minéraux, et c'est ce qui a rendu les chercheurs plus intéressés par ces études et compte tenu des conditions difficiles, nous avons abordé des études antérieures sur l'effet des polyphénols sur la corrosion de l'acier métal d'extraits de la plante phyllo en milieu acide.

Etude de l'extraction des polyphénols et du rendement d'extraction

mémoire de fin d'études	Pays	méthode	milieu acide	Vitesse de corrosion	Rendement d'inhibition	concentration
Investigation Phytochimique de l' <i>Acacia arabica</i> Aux propriétés antioxydantes et inhibitrices Presentée par : Mme MOULAY Yamina	ourgla	Perte de masse	HCL	0.11593	66.66	0.002
Etude de l'efficacité anticorrosion de certains extraits de plantes Presentée par Roiha zohra	ourgla	Perte de masse	HCL	0.3962	94,0456868	10

Comparaison:

D'après les résultats, on constate que le taux d'inhibition du chercheur Roiha zohra est meilleur que celui du chercheur MOULAY Yamina, il est dû à l'augmentation de la concentration.

Analyse et comparaison des résultats:

À la lumière des résultats obtenus grâce aux études précédentes, nous avons remarqué que le taux d'inhibition variait légèrement, et de là nous concluons que toutes les méthodes de leurs résultats sont proches



Conclusion

Conclusion

De nos jours, les plantes médicinales sont utilisées en phytothérapie et bien d'autres. Les extraits naturels de plantes contiennent une variété de composés phénoliques. Il est crédité de ses capacités antioxydantes et anticorrosion.

Par l'étude de l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'extraits aqueux de l'usine Feigel sur l'échantillon d'acier au carbone dans un milieu corrosif acide représenté par l'eau chlorée acide et comment les extraits phénoliques se corrodent sur la corrosion de l'acier métallique. Où nous avons étudié une étude théorique des méthodes d'extraction phénolique et une méthode de détection de celui-ci comme extrait inhibiteur. Au vu des circonstances difficiles, nous avons évoqué des études antérieures où des études ont été menées sur l'efficacité inhibitrice d'extraits de plantes contre l'érosion, en utilisant plusieurs méthodes, dont la méthode de perte de masse et la méthode électrochimique. Dans ce travail, nous nous intéressons à ses effets antioxydants et inhibiteurs. Corrosif aux extraits phénoliques.

Ils sont largement utilisés en médecine traditionnelle dans le monde entier.

Les résultats obtenus dans l'analyse quantitative des composés phénoliques (polyphénols Macro et flavonoïdes). Voyons que les gousses et les feuilles de cette plante sont présentes. Source parallèle importante et prometteuse de polyphénols,

Et à travers la comparaison des résultats obtenus, on note le taux d'amortissement et la vitesse d'usure. On peut dire que l'on peut se tourner vers la chimie végétale comme solution au problème de la corrosion ou la réduire, car ces ressources naturelles sont riches en matières actives qui ont la capacité de s'adsorber à la surface du minéral et de le protéger.

Références

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [3] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113
- [4] F.Abdelali. (2007), thèse de doctorat, université mentouri Constantine.
- [5] M. Garcia, F. Ruben, K.S. Brown, (1976), Phytochemistry, 15, 1093.
- [6] Mohamed Chaouki NEBBAR, mémoire Magistère, Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion Université Mohamed
- [7] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature ».
- [8] K. Rouibah, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », mémoire de magistère (2003).
- [9] S. Pineau, I. Dupont, « Matériaux et techniques », N° 9-10, (2002).
- [10] : M. SERGHINI IDRISSE, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V Rabat, Maroc (2016).
- [11] : S.KHERRAF, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister, Université de Skikda (2008).
- [12] : J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET, P. COMBRADE, « MÉTALLURGIE. Du minerai au matériau », Dunod, 2e édition, Paris, 2002, p. 959.
- [13] : D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997).
- [14] : A. Col, M. COLOMBIÉ, MATÉRIAUX MÉTALLIQUES, « Phénomènes de Corrosion,
- [15] S. SAADOUNE, (2010), Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif,.
- [16] H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion , A.S.M., Metals Park, Ohio, 13 (1990) 234-238.
- [17] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition Beau chemin, canada (1994).

Références

- [18] : C. NARGEL, « CORROSION DE L'ALUMINIUM », DUNOD, Paris, 1999, p. 92.
- [19] : C. F. PEREZ BROKATE, « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, paris-France (2016).
- [20] : P. MARCUS and V. MAURICE, « Comparaison of Atomic Structures of Passive Films on Chromium and on FerriticStainlessSteels », Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces CNRSURA, Paris (1997).
- [21] : STAINLESS EUROPE, « l'acier inoxydable et la corrosion », FR-93212, Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris (2010).
- [22] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surface des matériaux , traité des matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [23] D. Wang, L. Shuyuan, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, «Theoretical an experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives», Cor. Sci, 41 (1999)1911 - 1919.
- [24] [http:// www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse](http://www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse)
- [25] P.L. Véronique Nobel, « Etude du mécanisme d'action de monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », Université Pierre & Marie Curie, Paris 6 (2004)21 -26
- [26] H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris (1970) 87-102.
- [27] P. OLAV GARTLAND, « Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines» ,Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, (1998) 83-86.
- [28] H.E. Waldrip, « Corrosion » 4 (1948) 61.
- [29] E. Hamner Norman, «Scope and importance of inhibitor technology». In: Et By C.C.
- [30] : CLERC CLAUDE, « Étude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2- mercaptobenzothiazol », Ingénieurs et architectes suisses n° 14, 109 (1983).
- [31] : A.FIALA, « synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition Application a la protection du cuivre en milieux Acides», Université Mentouri, Constantine (2007).
- [32] NACE Glossary of Corrosion Terms.Materials Protection, 4, (1965), 79.

- [33] MagalyHenriquez Gonzalez, 2011, thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ » l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [34] Hack H P., Taylor. D, Metals Handbook, Corrosion, Vol .13, Ohio: Metals Park, P.238, 1990.
- [35] BELLOUFI Abderrahim, comportement à la corrosion d'un acier doux, dans un milieu à différents PH, en présence de zncl₂, mémoire de magister. UV hadj lakhdar de batna – 08 décembre 2010.
- [36] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [37] KUHN R., BIRETT K. –MerkblättergefährlicheArbeitsstoffe. Lech. Verlag Moderne Industrie, 1981, Blatt N° T16.
- [38] P. C. Ebenso, Okafor, E.E. El-Etre, A.Y And Quraishi, M. A, Inter J oforros, (2012), doi : 10.1155/2012/908290.
- [39] A.Bouyanzar, , Hammouti, B., Majidi, L, L, Mater Let, 60, (2009)2840-2843.
- [40] A.Bouyanzer, , Hammouti, B, Pigment & Resin Technology, 33 (2004) 287–292.
- [41] D.Benmessaoud Left, M.Zertoubi, A.Irhzo, M.Azzi, J Mater Environ Sci, 4(6) (2013) 855-866.
- [42] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, Arab J chem, (2011)865-869.
- [43] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike, J col inter sci, 349, (2010), 283–292.
- [44] Bock, B. (2011). *Ruta chalepensis* L. BDNFF, Tela Botanica, 4(2).
- [45] Günaydin, K. &Savcib, S. (2005). Phytochemicalstudieson *Ruta chalepensis* (lam.) lamarck. Natural ProductResearch, 19 (3): 203 - 210.
- Tounsi, S.M., Aidi-Wannes, W., Ouerghemmi, I., Msaada, K., Smaoui, A. & [46] Marzouk, B. (2011). Variation in essential oil and fatty acid composition in different organs of cultivated and growing wild *Rutachalepensis* L. Industrial Crops and Products, 33: 617 - 623.
- [47] Iauk, L., Mangano, K., Rapisarda, A., Ragusa, S., Maiolino, L., Musumeci, R., Costanzo, R., Serra, A. &Speciale, A. (2004). Protection against murine

endotoxemia by treatment with *RutaChalepensis*L., a plant with anti-inflammatory properties. *Journal of Ethnopharmacology*, 90: 267 - 272.

[48] Brener, S. & Friedman, J. (1985). Phytophotodermatitis induced by *Ruta chalepensis* L. *Contact-dermatitis*, 12 : 2 – 230.

[49] Bock, B. (2001). *PhotofloraRuta chalepensis*. Grimaud, France, BDNFF.

[50] Tasset, J.L. (2004). *PhotofloraRutachalepensis*. Hyères - Var, France, BDNFF.

[51] Bock, B. (2004). *PhotofloraRuta chalepensis*. Hyères, France, BDNFF.

[52] Lamark, J.P. (1804). *Encyclopédie méthodique, ou par ordre de matière botanique*. Agasse, Paris, 333-335.

[53] Merghache, S., Hamza, M. &Tabti, B. (2009). Etude physicochimique de l'huile essentielle de *RutaChalepensis* L. de Tlemcen, Algérie. *Afrique Science*, 05(1): 67 - 81.

[54] Joy, P.P., Thomas, J., Mathew, S., &Skaria, B.P. (2001). *Medicinal Plants*. *Tropical Horticulture*, 2: 449 - 632.

[55] Mansion, G. & Salvo, G. (2005). Dating the origin of plants endemic to the Corso Sardinian Plate: a window on the biogeography of the Mediterranean Basin. 268 – 280

[56]. Daayf, F. &Lattanzio, V. (2008). *Recent advances in polyphenol Research*. Blackwell Publishing, Singapore, p 1.

[57] Facchini, P.J. (2001). Alkaloid biosynthesis in plants: biochemistry, Cell Biology, Molecular Regulation, and Metabolic Engineering Applications. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 52: 29 - 66.

[58] Vercauteren, J. (2012). *Plan, formule et illustrations du cours de pharmacologie*. 1 - 296.

[59] El Sayed, K., Al-Said, M.S., El-Ferally, F.S. & Ross, S.A. (2000). New Quinoline Alkaloids from *Rutachalepensis*. *J. Nat. Prod.*, 63: 995 - 997.

[60] Anton, R., Carere, A., Delmulle, L., Corrado, L.G., Rietjens, I., Silano, V. & Speijers, G. (2009). Compendium of botanicals that have been reported to contain toxic, addictive, psychotropic or other substances of concern. *EFSA Journal*, 7(9): 1 - 100.

[61] An, Z.Y., Yan, Y.Y., Peng, D., Ou, T.M., Tan, J.H., Huang, S.L., An, L.K., Gu, L.Q. & Huang, Z.S. (2010). Synthesis and evaluation of graveoline and graveoline

- derivatives with potent anti-angiogenesis activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45: 3895 - 3903.
- [62] Mladěnka, P., Macáková, K., Zatloukalová, L., Reháková, Z., Singh, B.K., Prasad, A.K., Parmar, V.S., Jahodáček, L., Hrdina, R. & Saso, L. (2010). In vitro interactions of coumarins with iron. *Biochimie*, 92: 1108 - 1114.
- [63] Lamnaouer, D. (2002). Composition chimiques et activités biologiques de quelques plantes médicinales du PNT, 2 - 9.
- [64] Milesi, S., Massot, B., Gontier, E., Bourgaud, F. & Guckert, A. (2001). *Ruta graveolens* L.: a promising species for the production of furanocoumarins. *Plant Science*, 161: 189 - 199.
- [65] Ren, W., Qiao, Z., Wang, H., Zhu, L. & Zhang, L. (2003). Flavonoids: Promising Anticancer Agents. *Medicinal Research Reviews*, 23(4): 519 - 534.
- [66] Attou, A. (2011). Contribution à l'étude phytochimique et activités biologiques des extraits de la plante *Rutachalepensis* (Fidjel) de la région d'Ain Témouchent. Mémoire soutenue publiquement en vue de l'obtention du diplôme de Magister en biologie, Université de Tlemcen, 119 p.
- [67] Turgeon, M. (2001). Profil des produits forestiers première transformation. Huiles essentielles. Gouvernement du Québec Ministère des Ressources naturelles, Bibliothèque nationale du Québec
- [68] Bruneton, J. (1999). *Pharmacognosie Phytochimie plantes médicinales*. tec & toc, Paris, 1120 p.
- [69] Fleuriet A., (1982). Expression et régulation du métabolisme des dérivés hydroxycinnamiques au cours de la croissance Thèse Doc. Etat, Montpellier.
- [70] Yusuf Y., (2006). Catechins in foods, *Trends Food Science Technology* ., 17, 64-71.
- [71] Bloor S. J., (2001). Overview of methods for analysis and identification of flavonoids. *Method. Enzymol.*, 335, 3-14.
- [72] Harborne J.B., (1980). Plant Phenolics: *Encyclopedia of Plant Physiology*, New series, vol 8, 329-402.
- [73] Macheix J.J., Fleuriet A., Sarni-Manchado P., (2006). Les Polyphénols en agroalimentaire, Lavoisier, 1-28.
- [74] Dangles O., (2006). The physico-chemical properties of polyphenols. *Agrofood industry Hi-tech* Lavoisier, 29-50.
- [75] Maillard M. N., (1996). Antioxydant activity of barley and Malt; relationship with phenolic content, Thèse Doct., E.N.S.I.A., Paris, 148p.
- [76] Fukai K, Ishigami T, Hara Y (1991) Antibacterial activity of tea polyphenols against phytopathogenic bacteria. *Agric Biol Chem* 55, 1895-1897