



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

N° d'ordre
N° de série

Département de Génie des Procédés

Thèse

Présenté pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT de 3^{eme} cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés, environnement et matériaux

Par : GUESSOUM Belkis

Thème

**Etude des extraits de la plante *Cyperus
Conglomeratus*, leurs activités biologiques et leurs
efficacités inhibitrices de la corrosion**

Soutenu publiquement le : 22/ 03 /2021

Devant le jury composé de :

Mr.	Ladjel SEGNI	Pr	Université de Ouargla	Président
Mr.	Mohamed lakhder BELFAR	MCA	Université de Ouargla	Examineur
Mr.	Brahim LABED	MCA	Ecole supérieure de Ouargla	Examineur
Mr.	Abdelkrim REBIAI	MCA	Université d'El Oued	Examineur
Mr.	Hadef DARAJI	MCA	Université de Ouargla	Examineur
Mr.	Abdelkader HADJ SEYD	Pr	Université de Ouargla	Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Pr. HADJ SEYD Abdelkader d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et conseils, je lui adresse également mes remerciements distingués d'avoir consacré son temps précieux, pour des critiques constructives, que j'estime beaucoup en ses qualités personnelles et professionnelles. Qu'il trouve aussi l'expression de mon respect le plus distingué.

Je suis particulièrement reconnaissante à Pr. SEGNI Ladjel de l'université de Ouargla pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté la présidence de jury de ma thèse, ainsi qu'aux Dr. BELFAR Mohamed lakhder de l'université de Ouargla, Dr. LABED Brahim de l'école supérieur de Ouargla, Dr. REBIAI Abdelkrim de l'université d'El Oued et Dr. DARAJI Hadeef de l'université de Ouargla d'avoir accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et d'examiner ces travaux de recherche et de m'avoir accompagné dans cette dernière étape de mon travail.

Je remercie le Pr. Hadjaj Mohammed, directeur du laboratoire Valorisation et de Promotion des Ressources Sahariennes (VPRS) de l'université de Ouargla ainsi que tous les membres des laboratoires de VPRS et de Génie des Procédés, de l'université KASDI Merbah, pour leur aide et leur soutien durant toute la période de réalisation de ce travail.

Je remercie Pr. MESSAOUD Chokri responsable au laboratoire Nanobiotechnologie et Valorisation des Phytoressources Médicinales à l'Institut national des sciences appliquées et de biotechnologie (INSAT) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour son encadrement exemplaire et ses conseils scientifiques.

J'adresse mes chaleureux remerciements à madame RAHIM omelkhir et madame CHELGHAM Fatiha. Sans oublier le soutien continu de mon père durant mon parcours de préparation de ma thèse de Doctorat.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué, de loin ou de près pour la réalisation de cette thèse.

Dédicaces

Du plus profond de mon cœur et avec l'immense intensité de mes émotions,

Je dédie ce modeste travail

A

Mes très chers parents Naserdine GUESSOUM et Salima DJOUGHI

Aucune dédicace ne saurait-je exprimer par l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que

j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne val l'effort fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être, que le produit de ce travail soit le témoignage de mon affection infinie et mon attachement, qui me rapporte fierté et satisfaction.

A

Mes chers frères Louai Abdelouadoud, Taha Abdelbari et Ahmed khalil Rahmen

Source de bonheur, que Dieu puisse vous donner santé, bonheur et réussite.

A

Mes chers sœurs Nesrine, Hadil et Mountaha

Source de joie et de motivation, que Dieu vous préserve un avenir radieux.

A

Toute ma famille

GUESSOUM & DJOUGHI

ملخص

تهدف هذه الدراسة الى تسليط الضوء على كيفية الاستفادة من النبتة *Cyperus conglomeratus* من عائلة *Cyperaceae* التي تم الحصول عليها من منطقة واد ريغ في صحراء الجزائر. كشفت الدراسة الإثنوباتية ان لهذه النبتة اثار في العديد من التطبيقات العلاجية من قبل سكان المنطقة، كما لها خصائص علاجية متنوعة. أجريت اختبارات الفحص الكيميائي على النبتة لتحديد العائلات الكيميائية النشطة فيها، مثل: الفينولات، الفلافونويدات، التانينات، التربينات، الستيرويدات، الصابونيزيدات، الكومارينات والجليكوزيدات . كشفت الدراسة ان المستخلصات العضوية للنبتة تحتوي على خصائص مضادة للاكسدة، مضادة للبكتيريا، مضادة السكر و مضادة الزهايمر. تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لمختلف المستخلصات العضوية بواسطة اربعة طرق DPPH، ارجاع الحديد، ABTS و فوسفوموليبيدات. النتائج المتحصل عليها بالطرق اللونية تبين ان مستخلص البوتانول غني بالفينولات الكلية مقارنة بمستخلص الكلوروفورم ومستخلص اسيتات الايثيل ، رغم ذلك هذا الاخير لديه نشاط مضاد للأكسدة اكبر، اما أفضل نشاط مضاد للبكتيريا والمثبط لانزيم ألفا أميليز و انزيم أسيتيل كولينستراز فقد سجل في وجود مستخلص الكلوروفورم. من ناحية أخرى ، أظهرت نتائج دراسة الجاذبية والكهروكيميائية أن المستخلصات المائية للنبتة *Cyperus conglomeratus* تمنع بشكل فعال التآكل تأكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي 1M من HCl .

الكلمات الدالة: *Cyperus conglomeratus* ، تثمين، مضادة الاكسدة، مضادة البكتيريا، مضادة السكر، مضادة الزهايمر، مضاد للتآكل ، المستخلصات العضوية والمائية.

Résumé

L'objectif de ce travail est la valorisation d'une plante saharienne de la famille des cyperaceae (*Cyperus conglomeratus*), récolté de la zone d'Oued Righ. L'enquête ethnobotanique montre que cette plante est suscitée dans plusieurs applications phytothérapeutiques par les habitants de la région et possède des propriétés thérapeutiques très diversifiées. Le screening phytochimique sur la plante à permet d'identifier les familles chimiques actives de celle-ci, tel que : les phénols, les flavonoïdes, les tannins condensés, les stérols, les terpénoïdes, les glycosides, les saponines et les coumarines. L'étude des extraits organiques de la plante révèle qu'elle possède des propriétés anti-oxydantes, antibactérienne, antidiabétique et anti-Alzheimer importantes. L'activité anti-oxydante a été évaluée par quatre méthodes à savoir les méthodes de DPPH, réduction de fer, ABTS, et de phosphomolybdate. Les résultats obtenus par des méthodes chlorométriques montrent que l'extrait butanolique est le plus riche des composés phénoliques par rapport aux extraits chloroformique et à l'acétate d'éthyle. Par contre l'extrait de ce dernier possède une activité anti-oxydante plus importante, et la meilleure activité antibactérienne et inhibitrice des enzymes alpha-amylase et acétylcholinestérase détectés dans l'extrait chloroformique. D'autre par l'étude gravimétrique et électrochimique montrent que les extraits aqueux de la plante *Cyperus conglomeratus* inhibent efficacement la corrosion sur l'acier XC70 en milieu acide 1M d'HCl.

Mots clés : *Cyperus conglomeratus*, valorisation, anti-oxydantes, antibactérienne, antidiabétique, anti-Alzheimer, anticorrosion, extraits organiques, extraits aqueux.

Abstract

The objective of this work is to valorize a Saharan plant of the *cyperaceae* family *Cyperus conglomeratus* that harvested from Oued Righ area. The ethnobotanical survey shows that the plant is used in several phytotherapeutic applications by the inhabitants of the region and has a wide range of therapeutic properties. Phytochemical screening of the plant allows the identification of the chemical families existing in the plant, such as: phenols, flavonoids, condensed tannins, sterols, terpenoids, glycosides, saponins and coumarins. The study of the organic extracts of the plant reveals that it has important anti-oxidant, antibacterial, anti-diabetic and anti-Alzheimer's properties. The antioxidant activity was evaluated by the methods of 'DPPH', iron reduction, ABTS, and phosphomolybdate. The results obtained by chlorometric methods show that the butanolic extract is the richest in phenolic compounds compared to the chloroformic extracts and ethyl acetate. On the other hand, the extract of the latter has a higher antioxidant activity, also a best antibacterial and inhibitory activity of alpha-amylase and acetylcholinesterase enzymes detected in the chloroformic extract. Furthermore, gravimetric and electrochemical studies show that the aqueous extracts of the plant *Cyperus conglomeratus* effectively inhibit corrosion on XC70 steel in acidic environments 1M HCl.

Keywords: *Cyperus conglomeratus*, valorization, anti-oxidant, antibacterial, anti-diabetic, anti-Alzheimer, anticorrosion, organic extracts, aqueous extracts.

Liste des figures

Figure I.1. Voie de biosynthèse simplifiée des flavonoïdes.....	9
Figure I.2 : Structure de base des flavonoïdes.....	13
Figure I. 3 : Les différentes classes des flavonoïdes.....	14
Figure I.4 : Principaux types de coumarines.....	15
Figure I.5: Structures des saponines.....	17
Figure I.6: Le stress oxydant.....	19
Figure I.7 : Sites de chélation des ions métalliques par les flavonoïdes.....	21
Figure II.1 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.....	36
Figure II.2 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	37
Figure II.3: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	40
Figure II.4 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.....	41
Figure II.5 : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.....	42
Figure II.6: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	44
Figure II.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	45
Figure III.1 : Plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	49
Figure III.2 : Protocole d'extractions des polyphénols.....	56
Figure III.3 : Structure de l'acide gallique.....	57
Figure III.4 : Structure du quercétine.....	58
Figure III.5 : Structure de la catéchine.....	59
Figure III.6: Réduction du radical DPPH [•]	60
Figure III.7: Formation et piégeage du radical ABTS ^{•+} par un antioxydant.....	63

Figure III.8 : Activité antidiabétique in vitro par test d'amidon-iodure	67
Figure III.9 : Réaction colorimétrique d'Ellman.....	68
Figure IV.1 : Protocole de préparation des extraits aqueux	73
Figure V.1 : Propriétés thérapeutiques de la plante <i>C. conglomeratus</i>	84
Figure V.2 : Pourcentage d'utilisation des plantes dans les remèdes à base de <i>C. conglomeratus</i>	84
Figure V.3 : Mode de préparation des remèdes à base de <i>C. conglomeratus</i>	85
Figure V.4 : Parties utilisées de la plante <i>C. conglomeratus</i> dans les remèdes.....	85
Figure V.5 : L'utilisation selon l'âge des remèdes de <i>C. conglomeratus</i>	85
Figure V.6 : L'utilisation des remèdes à base de <i>C. conglomeratus</i> selon le sexe.....	85
Figure V.7 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	90
Figure V.8 : Courbe d'étalonnage de quercétin	90
Figure V.9 : Courbe d'étalonnage de catéchine.....	91
Figure V.10 : Evaluation du pourcentage de piéger du radical DPPH en fonction de la concentration des extraits	93
Figure V.11 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration des extraits	94
Figure V.12 : Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique	96
Figure V.13 : Courbes représentants l'activité anti-oxydante totale	97
Figure V.14 : Evaluation du pourcentage de piéger du radical ABTS en fonction de la concentration des extraits.....	98
Figure V.15 : Evaluation du pourcentage d'inhibition l'enzyme alpha amylase en fonction de la concentration des extraits.....	102
Figure V.16 : Evaluation du pourcentage d'inhibition l'enzyme Acétylcholinestérase en fonction de la concentration des extraits.....	104
Figure VI.1 : Evaluation de la vitesse de la corrosion en fonction de temps d'émersion dans un milieu 1M HCl.....	108
Figure VI.2 : Evaluation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration des trois extraits dans un milieu 1M de HCl.....	110
Figure VI.3 : Evaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration des trois extraits dans un milieu 1M de HCl.....	111

Figure VI.4 : La courbe d'Arrhenius de la corrosion dans une solution 1 M HCl en l'absence et en présence des extraits de la plante <i>Cyperus Conglomeratus</i>	114
Figure VI.5 : Diagramme d'état de transition de l'acier XC70 dans une solution 1 M HCl en l'absence et en présence des extraits de la plante <i>Cyperus Conglomeratus</i>	114
Figure VI.6 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de feuilles dans une solution 1M de HCl.....	115
Figure VI.7 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de tiges dans une solution 1M de HCl.....	116
Figure VI.8 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de racines dans une solution 1M de HCl.....	116
Figure VI.9 : Evaluation l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de concentration des extraits aqueux par voie électrochimie dans un milieu 1M de HCl.....	117
Figure VI.10 : Diagrammes de Nyquist à différente concentration de l'extrait aqueux de feuilles dans une solution 1M de HCl.....	119
Figure VI.11 : Diagrammes de Nyquist à différente concentration de l'extrait aqueux de tiges dans une solution 1M de HCl.....	120
Figure VI.12 : Diagrammes de Nyquist à différente concentration de l'extrait aqueux de racines dans une solution 1M de HCl.....	120
Figure VI.13 : isothermes de Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de feuilles par les trois méthodes.....	123
Figure VI.14 : isothermes de Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de tiges par deux méthodes.....	124
Figure VI.15 : isothermes de Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de racines par les trois méthodes.....	124

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Classification des polyphénols.....	10
Tableau III.1 : Les bactéries testées pendant l'évaluation d'activité antimicrobienne.....	65
Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier XC70.....	74
Tableau V.1 : Utilisation phytothérapeutique de la plante <i>Cyperus Conglomeratus</i>	82
Tableau V.2 : Tableau récapitulatif regroupant les rendements des différents extraits.....	86
Tableau V.3 : Criblage phytochimique des fractions de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i> ...	87
Tableau V.4 : La quantité des phénols totaux, des flavonoïdes totaux et des tanins condensés dans les extraits	88
Tableau V.5 : Evaluation de l'activité anti-oxydante par la méthode DPPH, FRAP, PPM et ABTS.....	92
Tableau V. 6 : Evaluation de l'activité antimicrobienne des extraits de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	100
Tableau V.6 : Evaluation de l'activité l' α -amylase et anti-AChE des extraits de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	103
Tableau VI.1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentration de l'extrait aqueux de feuilles, l'extrait aqueux de tiges et l'extrait aqueux de racines pour la corrosion de l'acier XC70 en milieu HCl 1M à 301°K	109
Tableau VI.2 : Les efficacités inhibitrices de corrosion pour les différents extraits aqueux de la plante de l'acier XC70 en milieu HCl 1M	112
Tableau VI.3 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques en absence et en présence de l'inhibiteur.....	113
Tableau VI.4 : Les paramètres électrochimiques de l'acier XC70 dans 1M HCl sans et avec l'addition de l'inhibiteur.....	118
Tableau VI.5 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice du l'inhibiteur.....	121
Tableau VI.6 : Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur et chaque isotherme par les trois méthodes	125

Liste des abréviations

ABTS : Acide 2,2-azino-bis-3-(ethylBenzoThiazoline-6-Sulfonique)

AChE : Acétylcholinestérase

ADN : Acide désoxyribonucléique

AEAC : Capacité antioxydante équivalente à l'acide ascorbique

APG 3 : Angiosperms Phylogeny Group 3

ARN : Acide ribonucléique

ATCC : American Type Culture Collection

BSR : Bactéries Sulfato Réductrices

BHA Butylated Hydroxy Anisole

BHT Butylated Hydroxy Toluene

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DPPH : 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

DTNB : 5,5'-dithiobisnitrobenzoate

ERO : Les espèces réactives oxygénées

EIS : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

FRAP : Ferric reducing antioxydant power

NACE : National association of corrosion engineers

MH : Gélose Mueller-Hinton

PPM : Phosphomolybdate

Trolox : Acide 3,4-dihydro-6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthyl-2H-1-benzopyran-2-carboxylique

UV : Rayonnement ultraviolet

IC₅₀ : Concentration inhibitrice à 50%

EC₅₀: Concentration exacte à l'absorbance de 0.5nm

O₂^{•-}: Anion super-oxyde

XC70 : Acier

V_{corr} : Vitesse de corrosion

IE% : L'efficacité d'inhibition

E_{corr} : Potentiel de corrosion

R_p : Résistance de polarisation

I_{corr} : Densité de courant de corrosion

b_c : Pente cathodique de Tafe

b_a : Pente anodique de Tafe

F : Fréquence

Z(ω) : L'impédance électrochimique

CEE : Circuit électrique équivalent

R_t : Résistances de transfert de charge

C_{dl} : Capacité de la double couche

θ : Taux de recouvrement

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicaces.....	II
ملخص.....	III
Résumé.....	IV
Abstract.....	V
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX
Liste des abréviations	X
Introduction générale.....	1

Partie bibliographique

<i>Chapitre I: Les polyphénols</i>	6
1. Les substances naturelles provenant du métabolisme de la plante	6
2. Les polyphénols	7
2.1 Définition des polyphénols.....	7
2.2 Localisation des composés phénoliques.....	7
2.3 Rôle des polyphénols dans les plantes.....	7
2.4 Biosynthèse des composés phénoliques	8
2.5 Classifications des composés phénoliques	9
2.5.1 Les acides phénoliques.....	11
2.5.2 Les flavonoïdes.....	12
2.5.3 Les stilbénoides.....	14
2.5.4 Les tanins.....	14
2.5.5 Coumarines	15
2.5.6 Quinones	16
2.5.7 Lignines	16
2.5.8 Les saponines	17
2.6 Activités biologiques des Polyphénols	18

2.6.1	Activité antioxydant	18
2.6.1.1	Radicaux libres et espèces réactives.....	18
2.6.1.2	Stress oxydant.....	18
2.6.1.3	Modes d'action des polyphénols.....	19
2.6.2	Activité antibactérienne.....	22
2.6.2.1	Mécanisme de l'effet antibactérien.....	22
2.6.3	Activité anti-inflammatoire	22
2.6.4	Activité anticancéreuses.....	23
2.6.6	Activité antidiabétique (anti-hyperglycémiant).....	23
2.6.6.1	La maladie de diabète sucré.....	23
2.6.6.2	Le traitement de diabète et l'alpha- amylase ; l'alpha-glucosidase.....	24
2.6.5	Activité anti-Alzheimer.....	25
2.6.5.1	La maladie d'Alzheimer	25
2.6.5.2	Traitement d'Alzheimer et l'Acétylcholinestérase	25
	Références bibliographiques	27
	Chapitre II: Protection contre la corrosion par les inhibiteurs	33
1.	Généralité de la corrosion.....	33
1.1	Définition de corrosion.....	33
1.2	Type de corrosion.....	33
1.2.1	Corrosion chimique.....	33
1.2.2	Corrosion électrochimique.....	33
1.2.3	Corrosion biochimique	34
2.	Protection de la corrosion par les inhibiteurs.....	34
2.1	Définition d'un inhibiteur	34
2.2	Classification des inhibiteurs.....	35
2.2.1	Selon leur composition chimique.....	35
2.2.2	Selon les Mécanismes d'action électrochimique.....	36
2.2.3	Selon Mécanisme d'action inter-facial d'inhibition.....	37
2.3	Fonction de l'inhibiteur dans un milieu acide (l'interface métal /électrolyte)	39
3.	Techniques utilisées pour mesurer la corrosion des inhibiteurs.....	41
3.1	Techniques gravimétriques.....	41
3.2	Techniques électrochimiques.....	41
3.2.1	Courbe de polarisation.....	42
3.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS.....	43

4. Méthodes d'analyse de surface.....	45
Références bibliographiques	46

Partie matériels et méthodes

Chapitre III: Méthode d'évaluation de l'activité biologique dans les extraits phénoliques de la plante.....	49
1. Monographie de <i>Cyperus conglomeratus rothb</i>	49
1.1 Classification systématique botanique de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	49
1.2 Généralité sur <i>Cyperus conglomeratus</i>	50
1.3 Habitat et distribution géographique de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	50
1.4 Description de la plante <i>Cyperus conglomeratus</i>	50
2. Présentation de la région d'étude.....	51
3. Enquête ethnobotanique.....	51
4. Préparation des extraits phénoliques	52
5. Rendements des extraits secs	52
6. Criblage phytochimique des extraits	53
7. Analyses quantitatives des extraits.....	57
7.1 Dosage des composés phénoliques totaux	57
7.2 Dosage des flavonoïdes	58
7.3 Dosage des tannins condensés	59
8. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits.....	59
8.1 Teste de DPPH (2,2-diphenyl- 1-picryl hydrazyl).....	59
8.2 Teste de pouvoir réducteur de fer (FRAP).....	61
8.3 Teste d'évaluation de la capacité anti-oxydante totale (PPM).....	61
8.4 Test ABTS (Acide 2,2-azino-bis-3-(ethylBenzoThiazoline-6-Sulfonique)).....	62
9. L'activité antibactérienne	64
9.1 Stérilisation du matériel	64
9.2 Les bactéries testées	64
9.3 Evaluation de l'activité antimicrobienne	64

10. L'activité antidiabétique (anti alpha amylase)	66
10.1 Préparation de substrat	66
10.2 Solution enzymatique de l'alpha amylase	66
10.3 Evaluation de l'activité inhibitrice de l'enzyme par les extraits phénoliques	66
11. L'activité anti-acétylcholinestérase (anti-ACHE)	68
11.1 Principe du teste d'Ellman	68
11.2 Evaluation de l'activité inhibitrice de l'enzyme par les extraits phénoliques	69
Références bibliographiques.....	70
<i>Chapitre IV: Évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion des extraits aqueux de la plante</i>	73
1. Préparation des extraits aqueux	73
2. Préparation d'échantillon XC70	74
3. Techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion	74
3.1 Etude gravimétrique	74
3.2 Méthodes électrochimiques	75
3.2.1 Appareillage.....	76
3.2.2 Evolution du potentiel libre en fonction du temps	76
3.2.3 Les courbes de polarisation de Tafel	76
3.2.4 La spectroscopie d'impédance électrochimique	77
4. Isotherme d'adsorption	78
4.1 Isotherme Langmuir	78
4.2 Isotherme Temkin	79
4.3 Isotherme Frumkin	79
Références bibliographiques	80

Partie résultats et discussion

<i>Chapitre V: Résultats d'évaluation de l'activité biologique des extraits phénoliques de la plante</i>	82
1. Résultats de l'enquête ethnobotanique	82
2. Le rendement d'extraction	85
3. Criblage phytochimique	86
4. Analyses quantitatives des phénols totaux, des flavonoïdes totaux et les tanins condensés.....	88

5. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits	91
5.1. Test au radical libre 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl (DPPH)	92
5.2. Test du pouvoir réducteur du fer (FRAP)	94
5.3. Test d'évaluation de la capacité anti-oxydante totale (PPM)	95
5.4. Test ABTS (Acide 2,2-azino-bis-3-(éthylBenzoThiazoline-6-Sulfonique))	97
6. Activité antibactérienne	99
7. L'activité antidiabétique	101
8. L'activité anti-acétylcholinestérase (anti-AChE)	103
Références bibliographiques	105
<i>Chapitre VI: Résultats d'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion des extraits aqueux de la plante</i>	108
1. Etude gravimétrique	108
1.1. Optimisation du temps d'immersion	108
1.2. Optimisation de la concentration de l'extrait aqueux	109
1.3. Effet de température sur l'efficacité inhibitrice de corrosion	111
2. Méthodes électrochimiques	115
2.1. Les courbes de polarisation de Tafel	115
2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS	119
3. Isotherme d'adsorption	123
Références bibliographiques	126
Conclusion générale.....	128
Annexe	130

Introduction générale

Depuis les premières ères de l'humanité et de l'antiquité, l'homme a utilisé les plantes médicinales pour leurs caractéristiques et leurs propriétés thérapeutiques, cosmétiques, chimiques, diététiques, pharmaceutiques, agro-alimentaires et industrielles. Actuellement, la médecine traditionnelle est omniprésente dans beaucoup de pays du monde, notamment, dans les pays en voie de développement, malgré les progrès pharmacologiques [1-3].

L'usage thérapeutique des plantes dépend donc de la diversité des espèces végétales et des connaissances associées à leur utilisation en phytothérapie traditionnelle. Les chercheurs et les scientifiques dans ce domaine, sont censés de traduire ce savoir-faire populaire, cumulé pendant des siècles, en savoir scientifique, par le biais d'enquêtes ethnobotaniques dans leurs sociétés, notamment, pour les plantes médicinales qui ont montrés leurs efficacités et leurs larges utilisation pour leurs vertus médicamenteuses [4, 5].

Les plantes médicinales ont été utilisées pendant des siècles comme remèdes aux différentes affections que les populations peuvent encourir, des études indiquent que 70 à 80% des habitants de la planète utilisent des plantes médicinales à des fins thérapeutiques. D'ailleurs, près de 6377 espèces de plantes sont utilisées en Afrique, dont plus de 4000 sont des plantes médicinales, ce qui constitue 60 % de la médecine traditionnelle en Afrique [6,7].

L'Algérie, de sa position géographique, présente une large gamme d'étages bioclimatiques, induisant une biodiversité de plantes utilisées comme condiments, aliments naturels et pour des fins thérapeutiques. En Algérie, la phytothérapie est utilisée depuis toujours dans le secteur de la médecine traditionnelle. Les pharmacopées régionales s'inspirent principalement de la médecine arabe classique et de l'expérience locale des populations en matière de soins.

Les produits synthétiques utilisés dans l'industrie possèdent des effets nocifs sur l'environnement et risquent de mettre des vies humaines en danger.

Dans ces dernières années il y'a une forte demande de la matière première à base des plantes médicinales, utilisée dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agro-alimentaires

et industrielles, grâce à leur importance médicinales apparente sur leurs propriétés thérapeutiques et biologiques [8].

Certain plantes sont très importantes pour la protection des installations qui ne cessent de se corroder lors de leurs contacts avec l'humidité et les milieux aqueux qui sont très répandus dans la nature, ces plantes peuvent être efficaces comme étant des inhibiteurs verts pour la protection des installations fabriqués par des métaux divers et des alliages, qui sont des éléments nocifs, à combattre avec des composés non-toxiques, biodégradables et à faible coût.

Les extraits de plantes obtenus par différentes méthodes d'extraction, ont une composition chimique complexe, car elles sont constituées d'un mélange de composés, appartenant aux différentes classes de composés organiques, tel que : phénols, hydrocarbures, alcools, cétones, etc..., ces extraits peuvent avoir beaucoup d'intérêt comme étant des sources potentielles des molécules naturelles bioactives. Par ailleurs, elles font l'objet d'études pour leur éventuelle utilisation, de part leur alternative pour le traitement des maladies infectieuses (activité antimicrobienne, antifongique...), et d'autre part, pour la protection des aliments contre l'oxydation (activité antioxydante), ainsi que pour leur utilisation dans le domaine industriel, pour la protection contre la corrosion (activité anticorrosion).

Une plante médicinale locale appartenant à la famille des *Cyperaceas* poussé dans le désert algérien en particulier dans la région d'Oued Right a attiré notre attention, il s'agit du *Cyperus conglomeratus* Rottb, qui est utilisée en médecine traditionnelle comme pectoral, pour le traitement anthelminthique, comme émollient, stimulant, aromatique stomacal dans les gastralgies nerveuses, comme carminatif, tonique, diurétique et analgésique. [9]

Les chercheurs Fakhry M, et al ont étudiés la diversité des espèces de la communauté végétale de *C. conglomeratus*, ayant évalué les impacts de l'utilisation des terres et les différentes manipulations humaines sur sa composition et la diversité de cette espèce. [10]

Cependant, quelques études ont été menées sur l'activité biologique de la plante *C. conglomeratus*, les activités antibactérienne et antifongique des huiles essentielles des rhizomes de *C. conglomeratus*, prélevés à Oman ont été montrés par les chercheurs Hisham A. et al, ainsi que les Ghaferah H. et al qui ont révélés la forte activité anti candida de l'extrait du chloroforme de l'espèce *Conglomeratus* de Arabie saoudite. [9, 11]

L'objectif de ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la mise en valeur de la plante saharienne « *Cyperus conglomeratus* » est de mettre en évidence les activités biologiques de ses extraits ainsi que la possibilité de leurs utilisations en tant qu'inhibiteurs de corrosion, par évaluation de l'activité anticorrosion.

Le manuscrit de ce travail est partagé en trois parties essentielles: une partie pour synthèse bibliographique, une partie de matériel et méthode et une partie de résultat et de discussion.

- ❖ Dans la première partie, nous avons abordés, l'état de connaissances bibliographiques, incluant deux chapitres :
 - Chapitre I illustrant une approche bibliographique sur les polyphénols.
 - Chapitre II consacré pour des généralités sur la protection contre la corrosion par les inhibiteurs.

- ❖ La deuxième partie s'articule sur le matériel et les méthodes appliquées, à savoir :
 - Chapitre III décrivant la méthode d'évaluation de l'activité biologique des extraits phénoliques de la plante *Cyperus Conglomeratus*.
 - Chapitre IV portant sur la méthode d'évaluation de l'activité inhibitrice de la corrosion, et les extraits aqueux de la plante *Cyperus Conglomeratus*.

- ❖ La troisième partie représentée par les chapitres cinq et six, qui regroupe l'ensemble des résultats des évaluations de l'activité biologique des extraits phénoliques, ainsi que les évaluations de l'activité inhibitrice de la corrosion, des extraits aqueux, qui seront suivis d'une large interprétation et d'une longue discussion.

Références bibliographiques :

- [1] Tabuti J.R.S., Lye K.A, Dhillion S.S. Traditional herbal drugs of Bulamogi, Uganda: plants, use and administration. *J. Ethnopharmacology*. 2003; 88: 19-44.
- [2] Hadj Seyd A., Kemassi A., Hadj Kouider Y., A. Harma. Traitement de l'infertilité : plantes spontanées du Sahara septentrional. *Phytothérapie*. 2016; 14: 241-245.
- [3] Ogbole O.O., Segun P.A., Fasinu P.S. Antimicrobial and antiprotozoal activities of twenty-four Nigerian medicinal plant extracts. *South African Journal of Botany*. 2018; 117: 240–246.
- [4] Bye R.A. Medicinal plant of Sierra Madre: Comparative study of Tarahumara and Mexican market plants. *Econ. Bot.* 1986; 40(1):103-124.
- [5] Sobiecki JF. The intersection of culture and science in South African traditional medicine. *Indo-Pacific Journal of Phenomenology*. 2014 ;14 (1): 1-10.
- [6] Lhuillier A. Thèse de doctorat. Contribution à l'étude phytochimique de quatre plantes malgaches : *Agauria salicifolia* Hook F Ex Oliver, *Agauria polyphylla* Baker (Ericaceae), *Tambourissa trichophylla* Baker (Monimiaceae) ET *Embelia Concinna* Baker (Myrsinaceae). 2007; N° d'ordre : 2467. L'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [7] Halis Y., Benhaddya M. L., Bensaha H. Diversity of Halophyte Desert Vegetation of the Different Saline Habitats in the Valley of Oued Righ, Low Sahara Basin, Algeria. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*. 2012; 4(3): 308-315.
- [8] Jorge E, Juan C, María L, Lluvia I, Guadalupe V, Nevárez M. Total phenolic content, in vitro antioxidant activity and chemical composition of plant extracts from semiarid Mexican region. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*. 2015; 8:104-111.
- [9] Ghaferah H, Amani S, Monerah R. Anticandidal activity of the extract and compounds isolated from *Cyperus conglomeratus* Rottb. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2018; 26: 891–895.
- [10] Fakhry A , khazzan M, Aljedaani G. Impact of disturbance on species diversity and composition of *Cyperus conglomeratus* plant community in southern Jeddah, Saudi Arabia. *Journal of King Saud University*. 2020 ; 32 : 600-605
- [11] Hisham A, Rameshkumar KB, Sherwani N, Al-Saidi S, Al-Kindy S. The composition and antimicrobial activities of *Cyperus conglomeratus*, *Desmos chinensis* var. *lawii* and *Cyathocalyx zeylanicus* essential oils. *Nat Prod Commun*. 2012; 7(5): 663-666.



PARIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Les polyphénols

1. Les substances naturelles provenant du métabolisme de la plante

La plante est le siège d'une activité métabolique aboutissant à la synthèse des métabolites primaires et secondaires.

Les métabolites primaires sont indispensables à l'existence de la plante, se trouvent dans toutes les cellules de l'organisme d'une plante pour y assurer sa survie, ils sont classés en quatre grandes familles, à savoir, les glucides, les lipides, les acides aminés (Protéines) et les acides nucléiques.

Une des originalités majeures des végétaux réside dans leur capacité à produire des substances naturelles très diversifiées, à côté des métabolites primaires, il s'avère qu'il y a un cumul fréquent d'un grand nombre de composés qui ne sont pas issus directement de la photosynthèse, mais résultent des réactions chimiques ultérieures.

Ces composés sont appelés «métabolites secondaires» dont la fonction physiologique n'est pas toujours évidente mais représentant une source importante de molécules bioactives utilisables par l'homme, dans des domaines aussi différents que la pharmacologie ou l'agroalimentaire [1,2].

Les métabolites secondaires sont des molécules organiques complexes synthétisées, et accumulées en petites quantités, dans un grand nombre de plantes parasites autotrophes. Ce sont des molécules à structure chimique souvent complexe, ils sont très dispersés et très différents, selon le type d'espèce. Ce genre de métabolite pourrait jouer un rôle de défenseur, contre les herbivores dans les relations entre la plante et son environnement agressif [3,4].

Nombre de composés du métabolisme secondaire sont découverts ; soit dans le cadre des investigations purement chimiques, soit au cours de recherches de substances potentiellement bioactives. Les métabolites secondaires sont produits en très faible quantité, il en existe plus de 200000 qui sont classés, selon leur appartenance chimique, en l'occurrence, les terpènes, les alcaloïdes, les composés acétyléniques, les cires, et les composés phénoliques [5,6].

2. Les polyphénols

2.1. Définition des polyphénols :

Les polyphénols, sont également dénommés être des composés phénoliques, ce sont des molécules spécifiques du règne végétal [7], leurs fonctions ne sont pas strictement indispensables à la vie des végétaux, cependant, ces substances jouent un rôle majeur dans les interactions des plantes avec leur environnement, contribuant ainsi à la survie de l'organisme dans son écosystème [8].

Le terme « phénol » désigne un vaste ensemble de substances aux structures variées qui est difficile à définir, cependant, l'élément structural de base est un noyau benzénique, auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou engagés dans une autre fonction chimique, tel que : éther, ester, hétéroside...etc. [9,10].

Les polyphénols sont des métabolites secondaires ainsi présents dans toutes les plantes vasculaires [11]. Ils regroupent un grand nombre d'ensemble de molécules qui peut atteindre plus de 8000 molécules, divisées en dizaine de classes chimiques, qui présentent toutes la même fonction [12, 13].

En effet ces composés se manifestent en grande diversité de structures, ils sont classés selon leur composition chimiques et leur nombre d'atomes de carbone et dans leur squelette de base [14], les polyphénols sont dérivés de plus de dix classes, principalement, les acides phénoliques simples, stilbènes, coumarines, tanins, quinones, flavonoïdes, lignanes, lignines et xanthonnes [15,16].

2.2. Localisation des composés phénoliques:

Les polyphénols sont présents dans toutes les parties des végétaux (racines, tiges, feuilles, fleurs, pollens, fruits, graines et bois) [17]. Ils sont présents aussi dans diverses substances naturelles comme les fruits rouges, le raisin ...etc. [18]

2.3. Rôle des polyphénols dans les plantes

Depuis longtemps, les biologistes se sont intéressés aux composés phénoliques en raison de leur participation bien connue à des structures essentielle, à la coloration bleue, rouge ou

jaune de certains tissus végétaux. Ils ont été impliqués dans certains aspects de la physiologie de la plante, ils jouent un rôle important dans les interactions avec les insectes.

Il existe aussi des interactions entre les composés phénoliques, organogénèse et la croissance de la plante [19], car les composés phénoliques contrôlent la croissance et le 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.

Ils ont participé à la protection de la plante vis-à-vis de son environnement biologique contre un agent pathogène (les herbivores et les attaques microbiennes). Ils interviennent aussi dans les processus de défense contre le rayonnement UV [9,20].

2.4. Biosynthèse des composés phénoliques

2.4.1 La voie de Shikimate :

C'est souvent la voie de biosynthèse des composés aromatiques, qui joue le rôle critique pour contrôler le métabolisme de la voie de phénylpropanoïde.

2.4.2 La voie des phénylpropanoïdes :

La voie de phénylpropanoïde commence en premier par la phénylalanine (Phe), qui fournit des principaux acides phénoliques simples, des coumarines, des isoflavonoïdes, des flavonoïdes, de l'acide salicylique, ainsi que des précurseurs de lignine, qui est quantitativement le second bio-polymère le plus important après la cellulose.

2.4.3 La voie de biosynthèse des flavonoïdes :

La voie des flavonoïdes, se combine à la voie des phénylpropanoïde et à celle de l'acide acétique pour nous conduire vers les polyacétates.

Tous les flavonoïdes ont une origine biosynthétique commune, de ce fait, ils gardent toujours la même structure de base, l'étape principale de la formation des flavonoïdes est la condensation, catalysée par la chalcone synthase, provenant d'une unité de phénylpropanoïde additionné à trois unités de malonyl-CoA. Cette chalcone est l'intermédiaire caractéristique de la synthèse des divers flavonoïdes, des tanins condensés et des anthocyanes (figure I.1) [9,21].

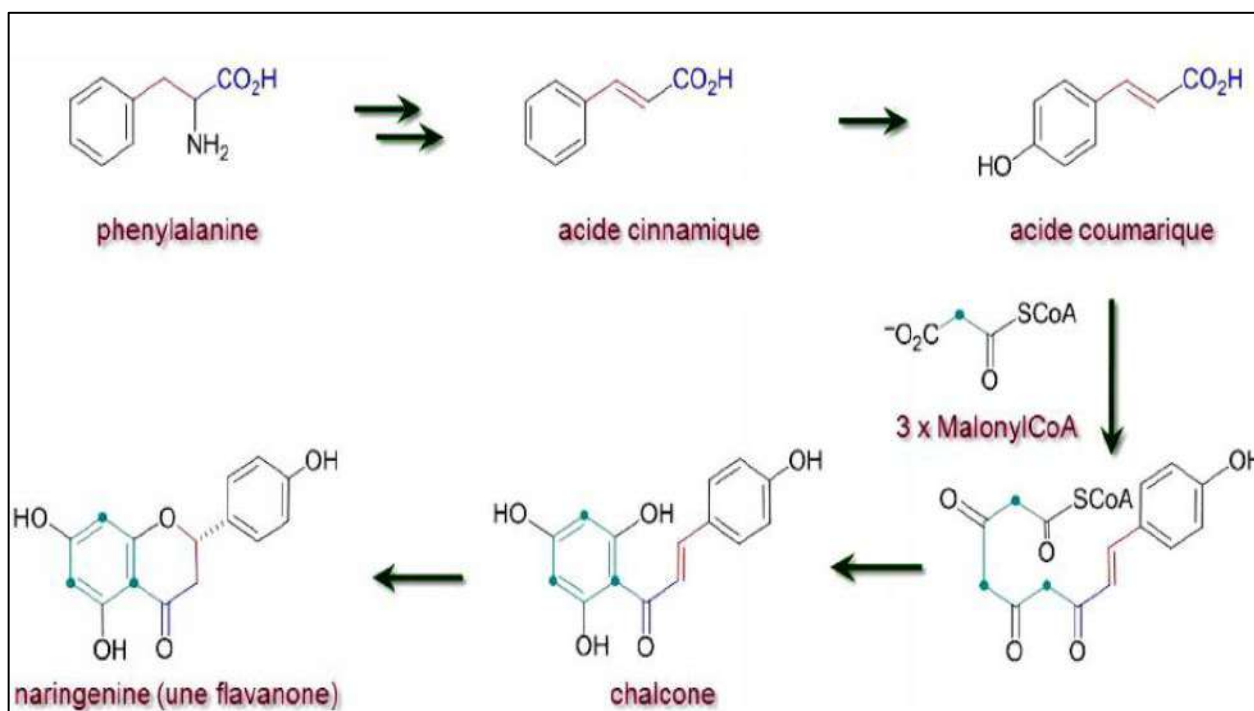


Figure I.1. Voie de biosynthèse simplifiée des flavonoïdes

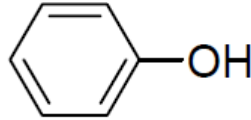

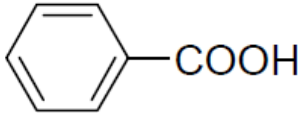
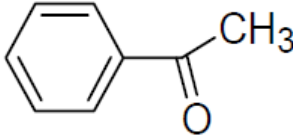
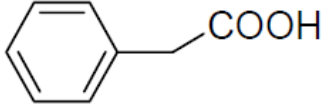
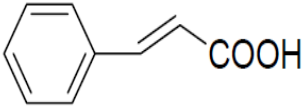
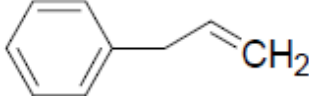
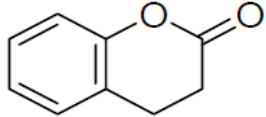
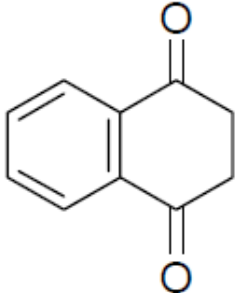
Il existe donc des différentes classes de polyphénols, on y trouve les acides phénoliques, les flavonoïdes, les stilbénoides et les tanins comme dérivés.

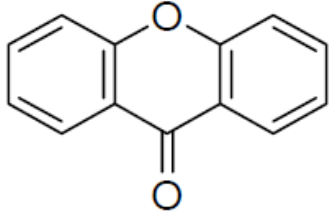
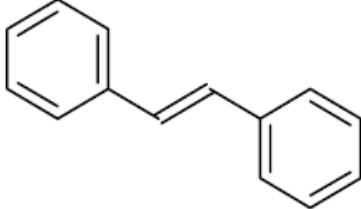
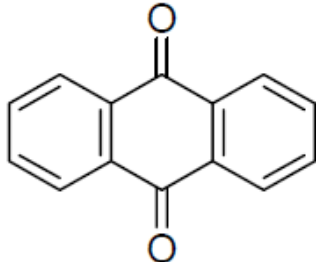
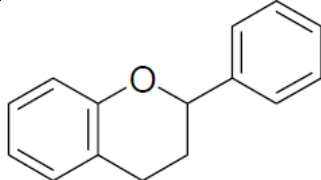
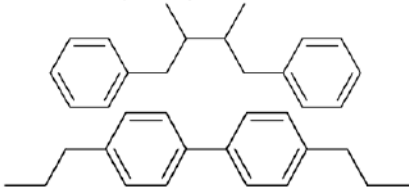
2.5. Classifications des composés phénoliques :

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en plusieurs catégories qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base, ensuite par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation etc.) et enfin par les liaisons possibles de ces molécules de bases avec d'autres molécules (glucides généralement) [14].

On distingue l'existence des acides phénoliques, des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des stilbènes et des quinones [2,22]. Les différentes classes de ces composés phénoliques sont représentées dans le tableau I.1 [23].

Tableau I.1 : Classification des polyphénols

Le nombre de carbone	La famille	Structure
C6	Phénols simples	
	Benzoquinones	
C6-C1	Acides hydroxybenzoïques	
C6-C2	Acétophénonnes	
	Acide phénylacétique	
C6-C3	Acides hydroxycinnamique	
	Phénylpropène	
	Coumarines	
C6-C4	Naphthoquinones	

C6-C1-C6	Xanthones	
C6-C2-C6	Stilbenes	
C6-C2-C6	Anthraquinones	
C6-C3-C6	flavonoïdes	
(C6-C3)₂	Lignanes, neolignanes	
(C6-C1) n	Tannins hydrolysables	Polymère hétérogène composé d'acides phénoliques et des sucres simples
(C6-C3) n	Lignines	Aromatique hautement réticulé en polymère

2.5.1 Les acides phénoliques

Des acide-phénols (ou acides phénoliques) sont des composés organiques possédant, au moins, une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique [23].

Ils sont représentés par deux catégories de classes, les acides hydroxy-benzoïques et les acides hydroxy-cinnamiques.

➤ **Les dérivés de l'acide hydroxy- benzoïques**

Ils dérivent de l'acide benzoïque et ont une structure de base de type C₆-C₁. Ces acides hydroxy-benzoïques sont très communs, aussi bien sous forme libre que sous forme d'esters ou d'hétérosides [14].

➤ **Les dérivés de l'acide hydroxy-cinnamique**

Ils ont une structure de base de type C₆-C₃. Les fonctions phénols (OH) de ces dérivés peuvent aussi être méthylés (-O-CH₃) [23].

2.5.2 Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont les composés les plus abondants parmi tous les composés phénoliques. Ils sont considérés comme étant les pigments quasiment universels des végétaux, souvent responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. À l'état naturel les flavonoïdes se trouvent le plus souvent sous forme d'hétérosides. On les retrouve aussi dans toutes les plantes vasculaires, dans divers organes de la plante : racines, tiges, feuilles et fruits [24,25].

Ils sont synthétisés au niveau du chloroplaste et participent à la phase lumineuse de la photosynthèse comme transporteurs d'électrons, dont certains quittent le chloroplaste et s'accumulent dans les vacuoles [26].

Ils possèdent de nombreuses vertus thérapeutiques. Ils sont particulièrement actifs dans le maintien d'une bonne circulation. Certains ont aussi des propriétés anti-inflammatoire, anti-oxydante, anti-enzymatique et hépatoprotectrice ; ces flavonoïdes jouent un rôle important dans le système de défense et anti virales [27].

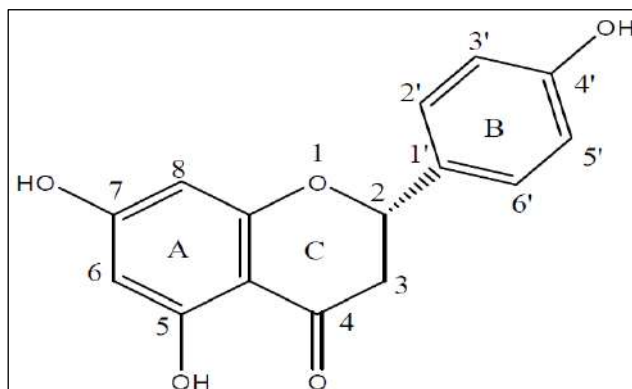


Figure I.2 : Structure de base des flavonoïdes

Tous les flavonoïdes (plus de 6000) possèdent le même élément structural de base, avec un squelette à quinze carbones qui a, à son niveau la forme la plus simple, qui sont constitués de deux cycles phényles, les cycles A et B, connectés par un pont à trois carbones (structure en $C_6-C_3-C_6$). Le pont en C_3 entre les cycles A et B est communément cyclisé pour former le cycle C [28]. La figure I.2 représente la structure de base des flavonoïdes.

La nature chimique des flavonoïdes dépend de leur classe structurale, du degré d'hydroxylation et de méthylation, du degré de polymérisation, des substitutions et des conjugaisons sur le pont à trois carbones entre les deux cycles [29] .

En basant sur leur squelette, les flavonoïdes peuvent être divisés en différentes classes : les anthocyanidines ; les flavonoles ; les isoflavonoles ; les flavones ; les isoflavones ; les flavanes ; les isoflavanes ; les flavanols ; les isoflavanols ; les flavanones ; les isoflavanones ; les aurones [30].

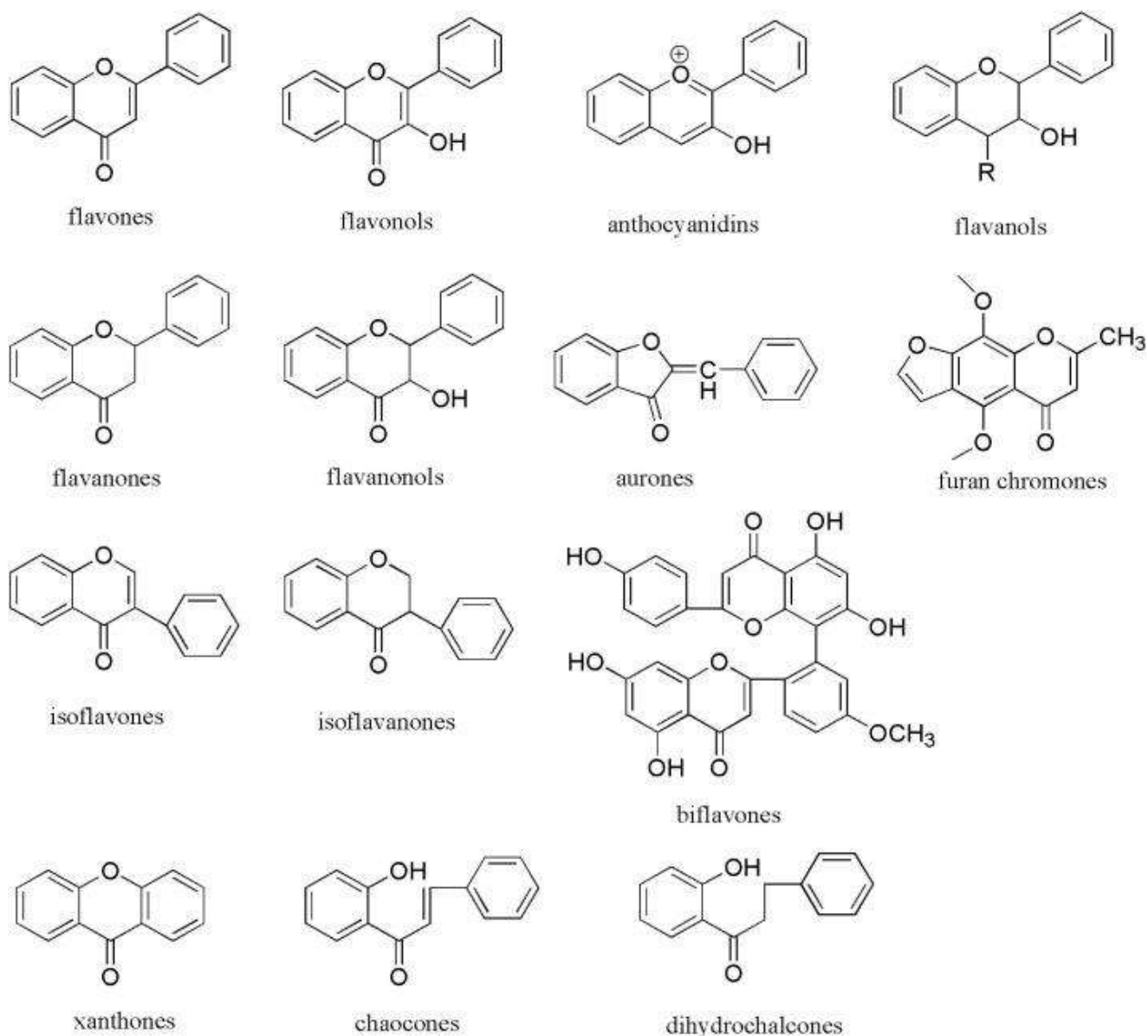


Figure I. 3 : Les différentes classes des flavonoïdes

2.5.3 Les stilbéoïdes

Cette nomination souligne la parenté biogénétique avec les flavonoïdes. Les stilbéoïdes regroupent les composés qui possèdent la structure $C_6-C_2-C_6$ (Tableau 1.1). Les stilbéoïdes possèdent des propriétés anticancéreuses mises en évidence lors des études des activités biologiques de plantes médicinales [31].

2.5.4 Les tanins

Les tanins représentent une classe très importante de polyphénols localisés dans les vacuoles. Ce sont des composés phénoliques ayant une masse moléculaire comprise entre 500

et 3000 PM et qui présentent, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines. Sur le plan structural, on distingue les tanins hydrolysables, les esters d'acide phénolique, les tanins condensés plutôt sous forme de polymères de polyhydroxyflavan-3-ols.

Les tanins sont répandus, particulièrement, dans les tissus âgés ou d'origine pathologique. Ces composés ayant en commun la propriété de tanner la peau (combinaisons à des macromolécules (Protéines, Polysaccharides...) par des liaisons résistantes aux attaques fongiques et bactériennes). De plus, ils ont le caractère des inhibiteurs enzymatiques.

La capacité des tanins de créer des complexes avec des protéines, par des liaisons d'hydrogènes, des liaisons hydrophobes ou des liaisons covalentes, qui leur permet alors de désactiver les adhésions microbiennes, enzymatiques et des enveloppes cellulaires transportant les protéines, des microorganismes [2,32].

2.5.5 Coumarines

Les coumarines sont aussi les dérivés de C₆-C₃, Elles se trouvent dans la nature, soit à l'état libre ou combiné avec les sucres. Elles sont produites en grande quantité, en réponse à une attaque biotique ou abiotique qui semble avoir constitué un moyen de défense du type phytoalexine (Figure I.4) [33].

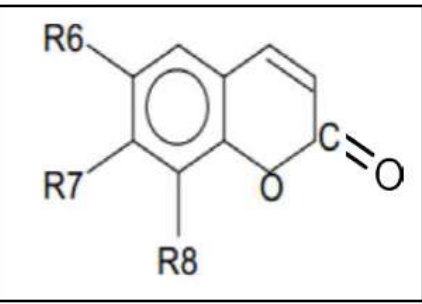
R6	R7	R8	Acides phénoliques	
H	OH	H	Umbelliférol	
OH	OH	H	Aescultol	
OCH ₃	OH	H	Scopolétol	
OCH ₃	OH	OH	Fraxétol	
H	OH	OH	Daphnétole	

Figure I.4 : Principaux types de coumarines

Les coumarines libres sont solubles dans les alcools et dans les solvants organiques, tels que les solvants chlorés avec lesquels on peut les extraire. Elles ont un spectre d'UV de caractéristique fortement influencé par la nature, par la position des substituants et profondément modifié en milieu alcalin (KOH, NaOCH₃), elles sont examinées en lumière

ultra-violette [24]. Elles sont capables de prévenir la peroxydation des lipides membranaires et de capter les radicaux hydroxyles, superoxydes et peroxydes.

2.5.6 Quinones

Les quinones constituent une série de diènes (hydrocarbures qui contiennent deux doubles liaisons) différents que des composés aromatiques, comportant ainsi un noyau de benzène (C₆) comme les benzoquinones représentés dans le Tableau I.1, Les quinones sont utilisées dans les colorants, médicaments et fongicides.

Les quinones constituent un groupe de substances biologiquement très actives. Beaucoup d'entre elles sont antimicrobiennes, c'est à dire antibiotiques naturels agissant surtout sur les grams +, ce sont aussi des fongicides et parfois même des vermifuges.

Les quinones sont des transporteurs d'électrons spécifiques de la membrane mitochondriale (interne) et celle des thylakoïdes, où on trouve également dans ce groupe des plantes tinctoriales. Enfin, la majorité des anthraquinones sont apéritives, mais aussi purgatives, agissant directement sur la musculature lisse au niveau du côlon et entravant la résorption de l'eau. [34]

2.5.7 Lignines

D'après Macheix et al, il est difficile de considérer les lignines comme un métabolite secondaire compte tenu de leur importance quantitative et biologique et leur signification dans l'évolution des plantes terrestres, elles doivent être logiquement rattachées aux composés phénoliques en raison de leur structure chimique et des voies de biosynthèses qui sont directement liées à celle des phénylpropanoïde.

La lignine représente une biomasse considérable produite annuellement par les végétaux, la deuxième après la cellulose. Les lignines résultent de la polymérisation tridimensionnelle de trois molécules de bases dénommées monolignole [2].

2.5.8 Les saponines

Les saponosides ou saponines sont un groupe de métabolites secondaires, abondamment trouvés dans certaines familles du règne végétal. Ils sont principalement produits par les plantes supérieures, mais aussi par des animaux marins inférieurs et quelques bactéries. Leur nom provient du latin *sapo* signifiant "savon" en raison de leurs propriétés à former des solutions moussantes en présence d'eau. Ce sont des hétérosides de poids moléculaire élevé qui se composent d'une partie lipophile, de l'aglycone (ou génine) et d'une partie hydrophile osidique. Cette combinaison d'éléments de structure polaires et non polaires en leurs molécules, explique leur comportement moussant en solution aqueuse. Les saponines exercent donc des activités biologiques très variées [35, 36].

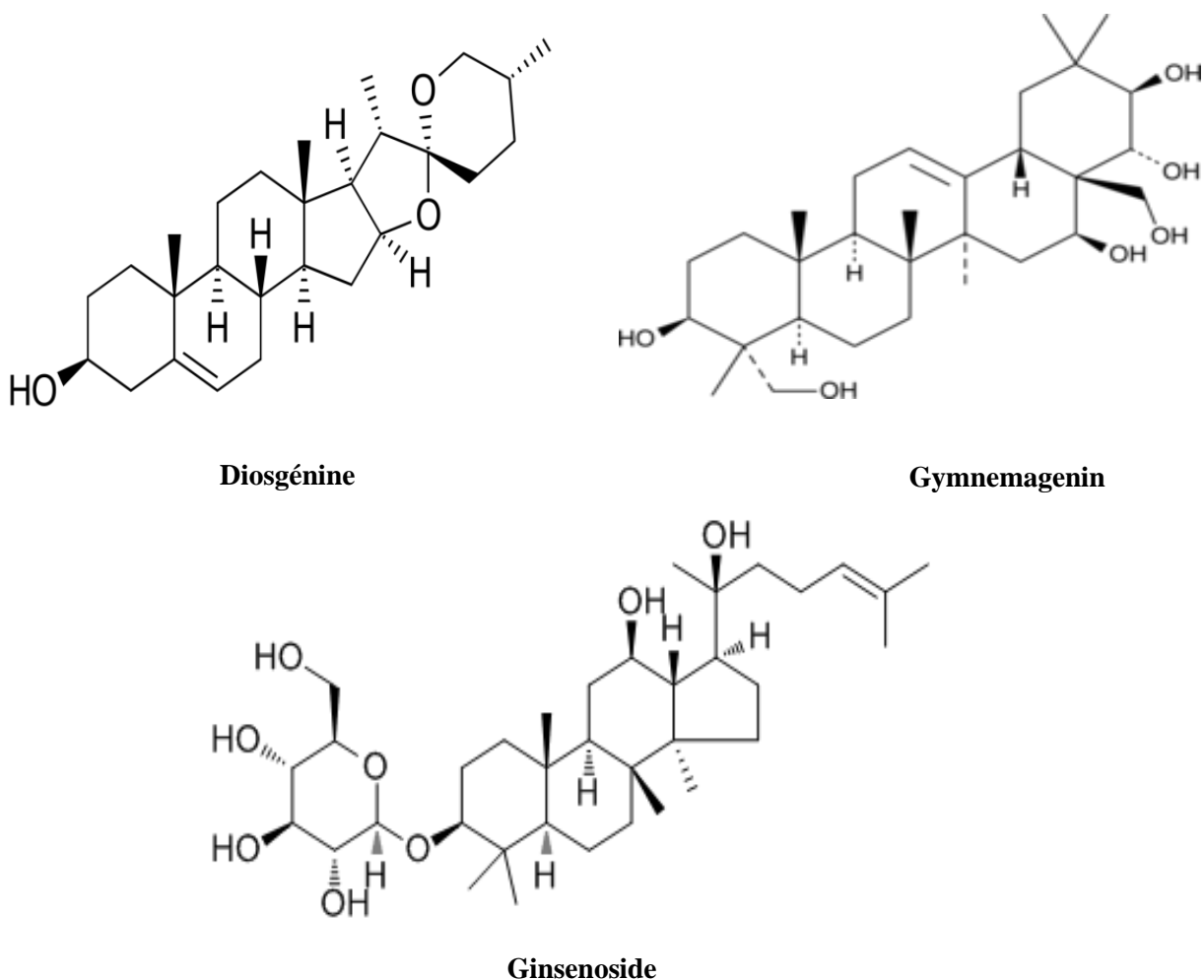


Figure I.5: Structures des saponines

2.6. Activités biologiques des Polyphénols :

Les polyphénols sont des molécules de défense contre les organismes pathogènes, leurs propriétés ont été exploitées pour un potentiel thérapeutique contre les microorganismes. Les propriétés biologiques des polyphénols sont essentiellement établies in vitro et qui découlent de leur activité réductrice et de leur affinité pour de grande variété de protéines (enzymes, récepteurs, facteurs de transcription). Ils possèdent alors, des activités antivirales, anti-tumorales, anti-inflammatoires, antiallergiques, anti-oxydantes et anticancéreuses. Ils ont également des actions positives sur le diabète, les maladies d'Alzheimer et de Parkinson.

2.6.1 Activité anti-oxydante

2.6.1.1 Radicaux libres et espèces réactives

Un radical libre est défini comme étant une molécule possédant un ou plusieurs électrons non appariés [37], cette molécule est très instable, qui réagit rapidement avec d'autres composants, tout en essayant de capturer les électrons nécessaire pour acquérir la stabilité, une réaction en chaîne débute lorsqu'un radical libre attaque la molécule stable la plus proche, en lui arrachant son électron, où la molécule attaquée devient elle-même un radical libre [38].

Les espèces réactives oxygénées ERO, classe spécifique de radicaux, incluant ainsi des radicaux libres comme celui de hydroxyde ($\text{OH}\cdot$), du radical super-oxyde ($\text{O}_2\cdot^-$) et une forme protonnée ($\text{HO}_2\cdot$), le radical peroxyde ($\text{ROO}\cdot$) ainsi que les espèces non radicalaires, comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène (O_2), qui sont produites par divers mécanismes physiologiques à dose raisonnable [39]. Ces espèces réactives de l'oxygène doivent être neutralisées immédiatement par différents systèmes antioxydants [40].

2.6.1.2 Stress oxydant

Le stress oxydatif, appelé aussi stress oxydant, se définit comme étant un déséquilibre entre les systèmes oxydants et les capacités anti-oxydantes de l'organisme en faveur des oxydants, ce qui conduit à des dommages cellulaires irréversibles [41].

Cette perturbation peut avoir diverses origines, telle que la surproduction endogène des agents pro-oxydants d'origine inflammatoire, qui conduit à un déficit nutritionnel en

antioxydants ou à une exposition environnementale à des facteurs pro-oxydants, comme la pollution, qui en contact avec le rayonnement gamma, ultraviolet ou même l’ozone, certains pesticides, métaux toxiques, des exercices intenses de consommation de tabac et d’alcool et aussi les effets secondaires des médicaments [42].

Cependant, le stress oxydatif est un fonctionnement de l’organisme qui est normal tant qu’il ne dépasse pas certaines limites. En effet, tous les organismes vivants qui consomment de l’oxygène produisent des radicaux libres qui sont de petites substances chimiques très oxydées par le contact avec l’oxygène, et dont nos cellules savent normalement comment s’en débarrasser. Le stress oxydatif devient anormal lorsque les cellules seront dépassées par la quantité de radicaux libres à éliminer, ou elles ne disposent pas de ressources anti-oxydantes (vitamines, oligoéléments, enzymes) suffisantes pour les éliminer [43].

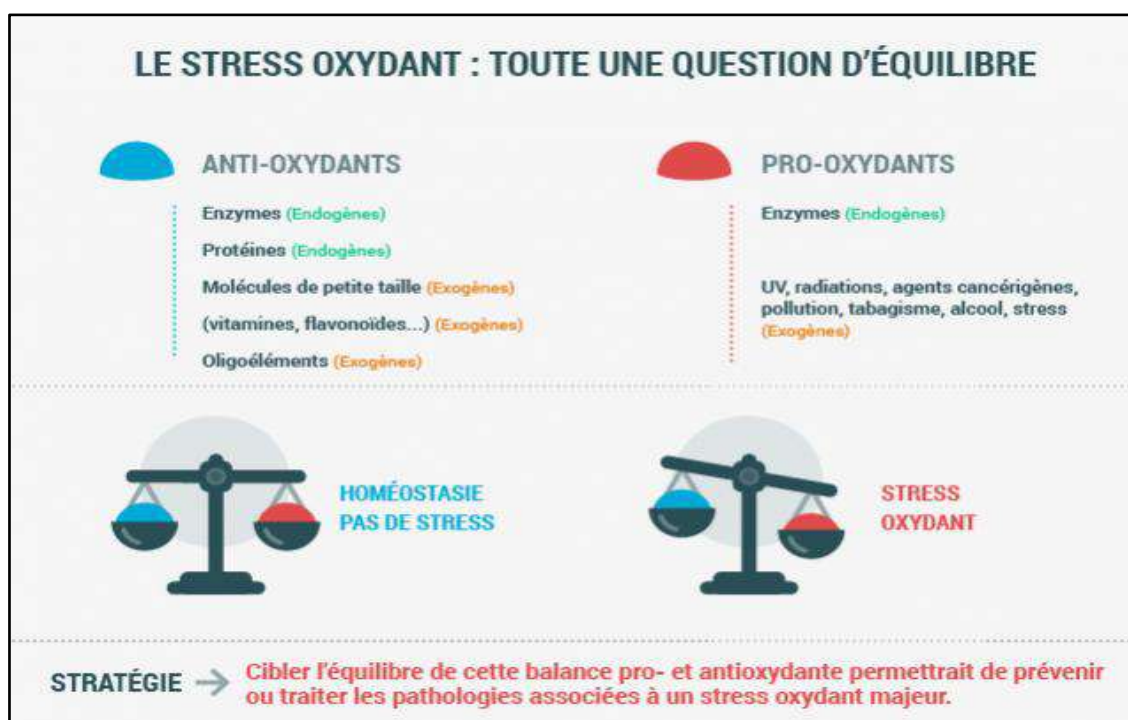


Figure I.6: le stress oxydant [43].

2.6.1.3 Modes d’action des polyphénols

Les polyphénols sont considérés comme des agents antioxydants très puissants, en raison de leur structure, en se rapportant à la position des groupements hydroxydes sur les noyaux aromatiques, et la capacité des composés aromatiques, à supporter sur la délocalisation

électronique [43,44]. Où ils exercent une activité anti-oxydante via plusieurs mécanismes cités ci-dessous:

➤ **Piégeage des radicaux libres**

La réduction de divers radicaux par les polyphénols a été beaucoup étudiée afin de déterminer les éléments majeurs de l'activité anti-oxydante. A cause de leur faible potentiel redox [46], les polyphénols (Ar-OH), sont capables de réduire rapidement les radicaux libres oxydants comme le super-oxyde, les peroxydes (ROO•), les alk-oxydes (RO•) et l'hydroxyde par transfert d'hydrogène :



Où

X[•] : Représente l'une des ERO

Ar-O[•] : radical aryl-oxyde

En outre, le radical aryl-oxyde peut interagir avec l'oxygène pour donner une quinone et un anion super-oxyde. Cette réaction est responsable d'un effet pro-oxydant indésirable des flavonoïdes. Ainsi, la capacité anti-oxydante des polyphénols dépend non seulement du potentiel redox du couple Ar-O•/Ar-OH mais aussi de la réactivité du radical Ar-O•.

L'efficacité de la conversion d'un phénol (ArOH) en un radical aryl-oxyde (ArO•) correspondant reflétant ainsi la stabilité de ce dernier, et peut être quantifiée par des paramètres expérimentaux et théoriques, tels que l'énergie de la dissociation de liaison du groupement OH, le potentiel redox du couple ArOH/ArO• et les constantes de vitesse de la réduction des ERO, déduites à partir des expériences de radiolyse pulsée ... [47, 48].

De nombreuses études ont été établies par des relations entre la structure des polyphénols et leur capacité afin de piéger les radicaux libres [49]. De ces données, il ressort que la présence d'un groupement catéchol (ortho-diphénol ou 1,2-dihydroxybenzène) est le déterminant majeur de l'activité redox des polyphénols. En effet, le radical correspondant, du type *ortho*semiquinone, est relativement stable grâce à une délocalisation des électrons et à une stabilisation par liaison d'hydrogène intramoléculaire [50].

➤ Chélation des ions métalliques

Les polyphénols contribuent à l'inhibition par la formation des radicaux libres, et par la chélation de métaux de transition tels que le fer (Fe^{2+}) et le cuivre (Cu^+), qui sont essentiels pour de nombreuses fonctions physiologiques. Ils entrent notamment dans la composition des hémoprotéines et des cofacteurs d'enzymes du système de défense antioxydant (Fe^{2+} pour la catalase et Cu^+ pour le super-oxyde dismutase). Par ailleurs, ils peuvent aussi être responsables de la production du radical $\text{OH}\cdot$ par la réduction de H_2O_2 lors de la réaction de Fenton [49, 51].



En outre, l'auto-oxydation des ions Fe^{2+} et Cu^+ est une source de super-oxyde $\text{O}^{2\cdot-}$ et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ainsi, complexant les polyphénols avec les ions du fer et du cuivre sous une forme qui bloque leur activité redox, qui est un mécanisme d'action antioxydante (Figure I.7) [52].

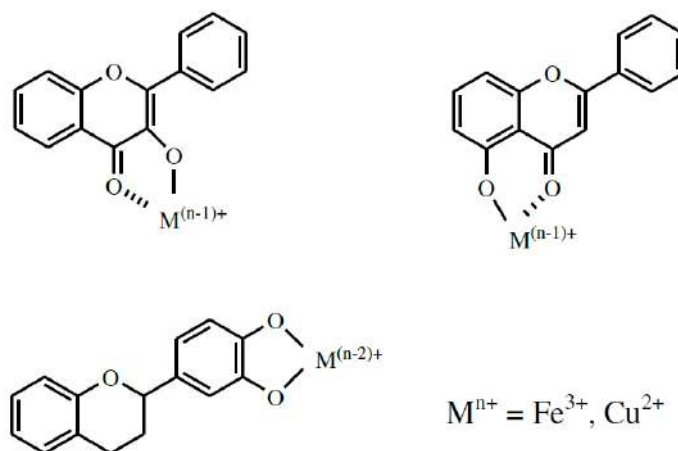


Figure I.7 : Sites de chélation des ions métalliques par les flavonoïdes

➤ Inhibition des enzymes

Les polyphénols possèdent une affinité pour une grande variété de protéines, via des interactions de van der Waals (cycles aromatiques) et des liaisons hydrogènes (groupements OH phénoliques) [53,54].

L'inhibition des enzymes génératrices des radicaux libres dans les systèmes biologiques est un mécanisme important sur les effets antioxydants des polyphénols. Plusieurs travaux ont rapporté que les flavonoïdes sont les molécules les plus susceptibles d'être impliquées

dans cet effet [55], par formation de complexe inhibiteur-enzyme et/ou par piégeage direct des ERO [56].

2.6.2 Activité antibactérienne

Les plantes ont une capacité intrinsèque pour synthétiser les métabolites secondaires, dont certains sont des composés aromatiques de types phénols. Ces composés jouent le rôle de protecteur des plantes contre les invasions microbiennes, et présentent d'autres mécanismes d'action de lutte contre les champignons, bactéries, virus et autres. Ces propriétés antifongiques et antivirales trouvent de nombreuses applications en médecine humaine.

Les actions des polyphénols peuvent être distinguées donc selon la base du type d'activité qu'ils exercent. Un extrait bactériostatique doit être capable d'arrêter la croissance des bactéries en évitant leur prolifération [57].

2.6.2.1 Mécanisme de l'effet antibactérien

Le mécanisme de l'effet antibactérien des composés phénoliques est très complexe, il implique de multiples modes d'actions tels que :

- l'inhibition des enzymes extracellulaires bactériennes, la séquestration des substrats nécessaires à la croissance bactérienne et la chélation de métaux tels que le fer.
- l'inhibition du métabolisme microbien, la dégradation de la paroi cellulaire, la perturbation de la membrane cytoplasmique, ce qui cause une fuite des composants cellulaires.
- L'interaction avec la synthèse de l'ADN et l'ARN des protéines, des lipides et de la fonction mitochondriale ainsi que la formation des complexes avec la paroi.

Le mode d'action des agents antibactériens dépend également du type de micro-organismes. Les composés phénoliques ont une action antibactérienne surtout contre les Gram- dont les groupes C=O réagissant avec les S-H et empêchant la croissance bactérienne, ils ont aussi une activité fongicide, parfois vermifuge et cytotoxique [58, 59].

2.6.3 Activité anti-inflammatoire

Bien que l'inflammation soit un phénomène normal d'autodéfense de l'organisme contre les blessures, l'activité anti-inflammatoire est parfois incontrôlée dans les maladies

auto-immunes (arthrite rhumatoïde) ou lorsqu'elle est liée aux réponses allergiques (asthme) [60].

Les mastocytes sont des cellules qui participent aux réactions allergiques et à l'inflammation en sécrétant des médiateurs inflammatoires comme l'histamine et les cytokines pro-inflammatoires. L'action pharmacologique des flavonoïdes suggère qu'ils pourraient présenter un intérêt dans le traitement des allergies en régulant ces mastocytes.

De nombreux travaux semblent indiquer que les flavonoïdes possèdent des propriétés anti-inflammatoires et qu'ils sont capables de moduler le fonctionnement du système immunitaire [61,62].

La famille des stilbènes a montré des propriétés anti-inflammatoires *in vivo* et *in vitro*. Les recherches se tournent actuellement vers la synthèse de produits à base de resvératrol dans le but de diminuer l'utilisation de médicaments synthétiques [63].

2.6.4 Activité anticancéreuses

L'identification, la caractérisation et le développement de molécules chimiothérapeutiques naturelles possédant des propriétés anticancéreuses est devenu un domaine plus important dans la recherche du cancer [64]. Par ailleurs, l'attention des chercheurs a été déplacée vers les composés naturels qui sont capables d'arrêter le développement des tumeurs [65].

Les propriétés anticancéreuses des polyphénols ont été mises en évidence dans de nombreuses études *in vitro*, utilisant ainsi des cultures cellulaires cancéreuses ou des animaux prétraités par des réactifs chimiques carcinogènes. Cependant, les données disponibles sur les effets des polyphénols vis-à-vis des cancers chez l'homme s'avèrent plus facile à disparates. L'effet des polyphénols sur les lignées de cellules cancéreuses humaines est fréquemment protecteur, qui induit une réduction le nombre de tumeurs et de leurs croissances [66].

2.6.5 Activité antidiabétique (anti-hyperglycémiant)

2.6.5.1 La maladie de diabète sucré

Le diabète sucré est un groupe de maladies métaboliques caractérisées par une hyperglycémie chronique résultant d'un défaut de la sécrétion de l'insuline ou de l'action de l'insuline ou de ces deux anomalies associées. Les symptômes classiques de cette maladie

sont une polyurie, une polydipsie et une perte de poids. Ils peuvent être même inexistantes au début, et que le diagnostic ne sera posé qu'à plusieurs années après l'apparition de la maladie [67].

Il existe différents types de diabète sucré, suivant la cause de la maladie, le diabète de type 1 et le diabète de type 2. Le diabète de type 1 (Insulinodépendant) représente de 5 à 10% du total des cas, et se caractérise par une destruction auto-immune, ou idiopathique des cellules β du pancréas.

Par conséquent ces patients doivent recevoir des injections quotidiennes d'insuline pendant toute leur vie. Le type 2 représente de 90 à 95% des cas de diabète totaux, ce type de cette maladie se manifeste lorsque le pancréas ne produit pas assez d'insuline ou que l'organisme n'utilise pas efficacement l'insuline qui est produite [68].

2.6.5.2 Le traitement de diabète et l'alpha- amylase ; l'alpha-glucosidase

L'alpha- amylase et l'alpha-glucosidase ce sont les enzymes importantes, impliqués dans la dégradation des glucides, l'alpha-amylase est impliqué dans la dégradation des hydrates de carbone à longue chaîne, il décompose l'amidon et les disaccharides en glucides simples.

Une approche thérapeutique pour traiter le diabète consiste à l'inhibition de la α -amylase ou la α -glucosidase, cela réduira les quantités de monosaccharides, en particulier du glucose, à absorber dans le corps. L'efficacité clinique des inhibiteurs de la α - amylase a été prouvée comme améliorant thérapeutiquement l'hyperglycémie, et un postprandiale dans le traitement du diabète en ralentissant la digestion des glucides [69].

Le ralentissement de digestion et la dégradation de l'amidon par l'inhibition des activités de ces enzymes digestives pourrait être une approche bénéfique dans le contrôle de l'index glycémique chez les personnes atteintes de diabète de type 2 [70].

Les polyphénols possèdent des effets sur le métabolisme des glucides, notamment l'inhibition de la α -amylase et de la α -glucosidase, en ralentissant la digestion des glucides alimentaires en glucose [71].

Ces polyphénols exercent une action inhibitrice sur l'alpha-amylase en s'y liant de façon covalente, modifiant son activité en raison de leur capacité à former des quinones ou des lactones qui réagissent avec les groupes nucléophiles de la molécule enzymatique [72].

2.6.6 Activité anti-Alzheimer

2.6.6.1 La maladie d'Alzheimer

L'Alzheimer est une maladie chronique et neuro-dégénérative progressive. Elle va détruire petit à petit les neurones de l'hippocampe qui gèrent la mémoire, puis ceux qui sont impliqués dans toutes les autres fonctions cognitives (le langage, l'émotion, le raisonnement, l'intelligence...) [73].

Cette pathologie entraîne une perte des fonctions cognitives, notamment de la mémoire et des troubles comportementaux. Elle se caractérise sur le plan neuropathologique par la présence de deux types de lésions en quantité importante ; des lésions histopathologiques bien précises, qui sont les plaques séniles (dus à l'accumulation du peptide β -amyloïde) et les dégénérescences neurofibrillaires (dus à l'hyperphosphorylation du tau de la protéine) et qui sont associées à une perte neuronale avec atrophie corticale [74]. Ces deux types de lésions ont pour conséquence la destruction neuronale, ils touchent principalement les voies cholinergiques, ce qui va entraîner une diminution de l'acétylcholine dû à la destruction de noyau Meynert et à la perte synaptique et neuronale [75,76].

2.6.6.2 Traitement d'Alzheimer et l'Acétylcholinestérase

L'acétylcholinestérase (AChE), c'est une protéine exprimée dans le système nerveux et sanguin, des eucaryotes appartiennent à une famille d'enzymes, qui catalyse l'hydrolyse du neurotransmetteur acétylcholine (ACh) en choline et en acide acétique, située principalement dans la fente synaptique.

Le cerveau d'une personne atteinte de la maladie d'Alzheimer, est habituellement soumis à un stress oxydatif, de radicalaire intense, causé par la peroxydation des lipides, et l'oxydation des protéines, dans les neurones ou les membranes des cellules du cerveau, ainsi que de la diminution de la concentration d'acétylcholine, ce qui explique les troubles cognitifs observés.

L'acétylcholine est un neurotransmetteur qui joue un rôle important dans le système nerveux central, où elle est impliquée dans la mémoire et l'apprentissage [77]. La solution pour éliminer les radicaux libres et augmenter le taux d'acétylcholine au niveau synaptique consiste alors à la présence des antioxydants et à diminuer la dégradation de l'acétylcholine, ceci étant l'action propice pour inhiber l'acétylcholinestérase [78].

Selon plusieurs chercheurs, les composés phénoliques ont été reconnus comme des inhibiteurs de l'AChE et des composés prometteurs pour les malades d'Alzheimer. L'étude de Mami et al ont montré qu'une fois les alcaloïdes et les composés phénoliques ont pénétré à l'intérieur du corps, ils atteignent le système nerveux et inhibent l'activité de l'acétylcholinestérase. De plus, il a été rapporté que les acides phénoliques inhibent l'activité des enzymes, telles que l'acétylcholinestérase, en raison de leur capacité de se lier aux protéines, qu'ils forment ainsi des complexes d'enzymes-inhibiteurs très stables et inactifs. Dans le même contexte, Il a été confirmé que les flavonoïdes se lient au site actif de l'enzyme (AChE) en bloquant le site actif [79-81].

Un certain nombre de travaux ont été menés sur la plante *Cyperus conglomeratus* concernant leur activité biologique et ces constitutions bioactifs. Les études phytochimiques ont révélés que cette plante contient plusieurs composés bioactifs tels que les anthocyanes-glucosides, les huiles essentielles, les glycosides, les flavonoïdes, les tanins, les stérols, les terpénoïdes, les protéines et acides aminés [82].

Des études chimiques ont conduit à l'isolement des triterpènes pentacycliques et des stérol (a-amyrin & b-sitosterol), des flavans et des prenylflavans (7,3'-dihydroxy-8,4'-dimethoxyflavan; 7,4'-dihydroxy-5,3'-dimethoxy-8-methylflavan; 7,4'-dihydroxy-5,3'-dimethoxy-8-prenylflavan ; 7,3'-dihydroxy-5,5'-dimethoxy-8-prenylflavan and 5,7,3'-trihydroxy-5'-methoxy-8-prenylflavan), des stilbènes (4-hydroxy-5'-methoxy-6'',6''-dimethylpyran[2'',3'': 3', 2'] stilbene et 4'-hydroxy-3,5-dimethoxy-2-prenylstilbene) [83, 84], d'une part.

Et d'autre part, les Feizbakhsh, A. et al, ont pu identifier les huiles essentielles extraites de la plante *C. conglomeratus*, récoltée de l'Iran, contenant plus de vingt-sept composés, en particulier, des sesquiterpènes et des monoterpènes, dont le cyperène est apparu comme étant le composé majoritaire [85].

Références bibliographiques :

- [1] Jeun M, Annie. F, Chrystian. J. Les composés phénoliques des végétaux, 2005; 203- 204.
- [2] Macheix J., Fleuriet A. & Jay-Allemand C. Les composés phénoliques des végétaux. (Ed.) Presses polytechniques et universitaire romandes. 2005; 1-32.
- [3].Lutge U., Kluge M., Bauer G. Botanique 3ème Ed : Technique et documentation. Lavoisier .Paris. 2002; 211.
- [4] Abderrazak M. et Joël R. La botanique de A à Z. Ed. Dunod. ISBN 10: 2100506382. Paris.20072 ; p:177
- [5] Gravot A., 2008. Introduction au métabolisme secondaire chez les végétaux. Equipe pédagogique Physiologie Végétale, UMR 118 APBV. Université de Rennes 1 – L2.
- [6]Vermerris W. 2006. Phenolic compound biochemistry, Springer, Dordrecht. ISBN10 1-4020 5163-8 (HB).
- [7] Giron M.V., Ruiz-Jimenez J., Luque de Castro M.D. Dependence of fatty-acid composition of edible oils on their enrichment in olive phenol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009; 57: 2797-2802.
- [8] Keys A., Aravanis C., Van Buchem H .The diet and all causes death rate in the seven countries study. *Lancet*. 1981; 2: 58-61.
- [9] Bruneton J. Pharmacognosie (5° Éd.) Phytochimie - Plantes médicinales, Tec and Doc, Lavoisier, Paris. 2015; pp1504.
- [10] Šaponjac V T, Canadanovic-Brunet J, Cetkovic G, Djilas S . Detection of Bioactive Compounds in Plants and Food Products. In: Nedovic, Emerging and Traditional Technologies for Safe, Healthy and Quality Food. *Food Engineering Series. Springer*. 2016; 6 : 81-109.
- [11] Lebham A. 2005. Thèse au laboratoire d'Ecophysiologie et de Biotechnologie des Halophytes et des Algues au sein de l'Institut Universitaire Européen de la Mer. (IVEM). Université de Bretagne Occidentale (UBO).
- [12] Beta.T; Nams.S; Dexter.J.E; Sapirstein. H. D. Phenolic content and antioxidant activity of pearled ubeat and roller-milled fonctions, *Cereal Chemistry*. 2005; 82 (4): 390-393.
- [13]Garcia-Salas P., Morales-Soto A., Segura-Carretero A. and Fernández-Gutiérrez A. Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*. 2010; 15: 8813- 8826.
- [14] Dacosta Y. Les phytonutriments bioactifs. *Ed Yves Dacosta*. Paris. 2003; 317 p.
- [15] Hennebelle, T., Sahpaz, S., Bailleul, F. Polyphénols végétaux, sources, utilisations et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie* . 2004; 1(2): 3-6.
- [16] Stalikas C. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids Review. *Journal of separation science*. 2007; 30 (18): 3268–3295.

- [17] Middleton, E., Kandaswami, C., Theoharides, T. C. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacological reviews*. 2000; 52 (4): 673-839
- [18] Martin S. et Andriantsitohaina R., Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium. *Annales de cardiologie et d'angéiologie*. 2002 ; 51:304-315.
- [19] Macheix JJ .Les composés phénoliques des végétaux: quelles perspectives à la fin du XXème siècle. *Acta Botanica Gallica*. 1996;143(6): 473-479,
- [20] Maillard M. N., Antioxydant activity of barely and Malt; relationship with phenolic content, Thèse Doct., E.N.S.IA., Paris, 1996;148p.
- [21] Yao K., De Luca V. and Brisson N. Creation of a Metabolic Sink for Tryptophan Alters the Phenylpropanoid Pathway and the Susceptibility of Potato to *Phytophthora infestans*. *Plant, Cell*. 1995;7: 1787-1799.
- [22] Bragazza L. & Freeman C. High nitrogen availability reduces polyphenol content in Sphagnum peat. *Science of the Total Environment*. 2007; 377: 439–443.
- [23] Ignat I, Volf I, Popa V. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*. 2011; 126: 1821-1835.
- [24] Bruneton, J. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 3ème Ed. Paris. 1999
- [25] Ghestem A., Seguin E., Paris M., and Orecchioni A.M., Le préparateur en pharmacie dossier 2ème Ed TEC&DOC. Paris. 2001; 275. (cited in Djemai Zoueglache S, 2008)
- [26] Elichoh-middleton Jr, Chithan K, Theoharis C. Effect of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart diseases and cancer. *Pharmacology and Experimental therapeutics*. 2000; 4(52):673-751.
- [27] Iserin, P. Larousse Encyclopédie des plantes médicinales. *Ed Larousse*. 2001; 10, 335.
- [28] Schijlen E., Ric vos C.H., Van Tunen A.J. & Bovy A.G. Modification of flavonoid biosynthesis in crop plants. *Phytochemistry*. 2004; 65: 2631–2648.
- [29] Yao L.H, Jiang M, Datt R. Singanusong S, Chen S. Flavonoids in Food and Their Health Benefits. *Plant Foods for Human Nutrition*. 2004; 59 (3): 113–122.
- [30] Tian-yang W. Qing Li. kai-shun B. Bioactive flavonoids in medicinal plants: Structure, activity and biological fate. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018;13 (1): 12-23
- [31] El Gharras.H. Polyphenols: food sources, properties and applications – a review. *J Food Science and Technology*. 2009; 44 (12): 2512-2518
- [32] Aguilera-Carbo A, Augur C, Prado-Barragan L A, Favela-Torres E, Aguilar C N . Microbial production of ellagic acid and biodégradation of ellagitannins. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2008; 78: 189–199
- [33] O'kennedy R, Thornes R.D. Coumarins–Biology, Applications and Mode of Action, John Wiley & Sons Ltd., Chichester; Eds, 1997; p. 315.

- [34] Bruneton J. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. Lavoisier Tec & Doc (4ème Ed.), 2009; p.1268.
- [35] Betina B S. Isolement et caractérisation de saponosides extraits de deux plantes médicinales : *Cyclaen africanum*, *Zygophyllum cornutum*, et évaluation de leur activité anti-inflammatoire. *Thèse de Doctorat en cotutelle Université de Constantine I/Université de Bourgogne*. 2014.
- [36] Das T K., Banerjee D., Chakraborty D., Pakhira M C, Shrivastava B, Kuhad R C. Saponin: Role in Animal system. *Vet. World*. 2012; 5(4): 248-254.
- [37] Jacques B, André R. Biochimie métabolique Ed ellipses .Paris. 2004; 217-225.
- [38] Bouguerne. B. Production Des Radicaux Libres : Doctorat De Luniv De Toulouse. 2012.
- [39] Chu W L, Lim Y W, Radhakrishnan A K & Lim P E. Protective Effect of Aqueous Extract From *Spirulina Platensis* Against Cell Death Induced By Free Radicals. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 2010; 10 (53), pp 2-8.
- [40] Favier A. The Oxidative Stress: Concept And Experimental Interest To Understand Diseases Mechanisms And Therapeutic Approaches. *Actualité Chimique*. 2003; 108-115.
- [41] Pincemail J., Meurisse M ., Limet R., Defraigne J O. L'évaluation Du Stress Oxydatif D'un Individu: Une Réalité Pour Le Médecin. *Vaisseaux, Coeur, Poumons* . 1999; 4 (5): 8-133
- [42] Médart, J., Manuel Pratique De Nutrition: L'alimentation Préventive Et Curative. *Editions De Boeck Supérieur*. 2009; p. 49.
- [43] Boyd B., Ford C., Koepke M.C., GaryK., Horn E., Mc Analley S., and Mc Analley B.. Etude pilote ouverte de l'effet antioxydant d'Ambrotose sur des personnes en bonne santé. *Glycoscience & Nutrition*. 2003; 4 (6): 4-7.
- [44] Wang D., Tang W., Yang G.M. & Cai B.C. Anti-inflammatory, Antioxidant and Cytotoxic Activities of Flavonoids from *Oxytropis falcata* Bunge. *Chinese Journal of Natural Medicines*. 2010; 6(8): 461-465.
- [45] Soo Cheon C., Jai-Heon L. and Sang U.P.. Recent studies on flavonoids and their antioxidant activities. *Experimental and Clinical Sciences*. 2013; 12: 225-230.
- [46] Seye,A. Hoseinifara, H. Valiollah, J.Hajimora,A HienVan, D. Paoluccic, M. Dietary supplementation of polyphenols positively affects the innate immune response, oxidative status, and growth performance of common carp, *Cyprinus carpio* L. 2019.
- [47] Leopoldini M., Russo N., Toscano M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. *Food Chemistry*. 2011; 125: 288-306.
- [48] Fiorucci S., Golebiowski J., Cabrol-Bass D., Antonczak S. DFT study of quercetin activated forms involved in antiradical, antioxidant, and prooxidant biological processes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 2007; 55: 903-911.
- [49] Pietta P.G. *Flavonoids as antioxidants*. *Journal of Natural Production*. 2000; 63: 1035-1042.
- [50] Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F. Bond dissociation enthalpies of polyphenols: the importance of cooperative effects. *Journal of Organic Chemistry*. 2002; 67: 928-931.

- [51] Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 2002; 13: 572- 584.
- [52] Dangles O. Propriétés chimiques des polyphénols dans les polyphénols en agroalimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires. *Lavoisier*. 2006; 29-50.
- [53] Dangles O., Dufour C. Flavonoid-protein binding processes and their potential impact on human health. *In Recent Advances in Polyphenol Research*. Blackwell Publishing: Oxford. 2008; 01: 67-87.
- [54] Havsteen B-H. The biochemistry and medical significance of flavonoids. *Pharmacology and Therapeutics*. 2002; 96: 67-202.
- [55] Lin C., Chen C., Liang Y., Lin J. Molecular modeling of flavonoids that inhibits xanthine oxidase. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2002; 294: 167-172.
- [56] Dangles O., Dufour C. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications. Eds Andersen O. and Markham K. CRC Press. *Boca Raton*. 2006; Chapter 9: 443-469.
- [57] Milane H. La quercétine et ses dérivés: molécules à caractère pro-oxydant ou capteurs de radicaux libres; études et applications thérapeutiques. Thèse de doctorat. Strasbourg. 2004.
- [58] Zhang W.J. & Bjorn L.O. The effect of ultraviolet radiation on the accumulation of medicinal compounds in plants. *Fitoterapia*. 2009; 80, 207-218.
- [59] Gangoué J. Caractérisation des beta-lactamases et leur inhibition par les extraits de plantes médicinales. Thèse de doctorat. Liège. 2007.
- [60] Conforti F., Silvio S., Mariangela M., Federica M., Giancarlo A.S., Dimitar U., Aurelia T., Francesco M. and Roberto D.L. In vivo anti-inflammatory and in vitro antioxidant activities of Mediterranean dietary plants. *Journal of Ethnopharmacology*. 2008; 116: 144–151.
- [61] De Medina F., Sanchez F., Posadas O., Lopez R., Romero-Calvo C., Mascaraque G., Daddaoua A., Perez R., Gonzalez Herrera M.M., Gonzalez G.H., Martinez-Plata E., Ortega M., Suarez Zarzuelo A. and Martinez-Augustin O. The intestinal anti-inflammatory activity of the flavonoid rutin requires oral administration and may involve effects on mucosal lymphocytes. *Clinical Nutrition Supplements* . 2009; 4(2): 49-49.
- [62] Soro T.Y., Néné-bi A.S., Zahoui O.S., Yapi A. and Traoré F. Activité antiinflammatoire de l'extrait aqueux de *Ximenia americana* (Linné) (Olacaceae). *Journal of Animal and Plant Sciences* . 2015; 24(3): 3802– 3813.
- [63] Udenigwe, C. C., V. R. Ramprasath, R. E. Aluko et P. J. H. Jones. "Potential of resveratrol in anticancer and anti-inflammatory therapy." *Nutrition Reviews* 2008; 66(8): 445-454.
- [64] Johnson J.J. & Mukhtar H. Curcumin for chemoprevention of colon cancer. *Cancer Letter* . 2007; 255: 170-181.
- [65] Giacomelli C., Natali L., Letizia Trincavelli M., Daniele S., Bertoli A., Flamini G. New insights into the anticancer activity of carnosol: p53 reactivation in the U87MG human glioblastoma cell line. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* . 2016; 74: 95-108.

- [66] Scalbert A., Manach C., Morand C., Remesy C., Jimenez L. Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2005; 45: 287-306.
- [67] Goldenberg R & Punthakee Z. Canadian Diabetes Association. Clinical Practice Guidelines for the Prevention and Management of Diabetes in Canada: Definition, classification and diagnosis of diabetes, prediabetes and metabolic syndrome. *Canadian Journal of Diabetes* . 2013; 37: 8-11.
- [68] Punthakee Z, Goldenberg R, Katz P. Definition, classification and diagnosis of diabetes, prediabetes and metabolic syndrome. Diabetes Canada Clinical Practice Guidelines Expert Committee. *Can J Diabetes* 2018; 42: 10–15
- [69] Suriyan.T, Pitchanan.T, Chonlatid. S, Chitchamai.O, Panupong.P. α -glucosidase and α -amylase inhibitory activities of medicinal plants in Thai antidiabetic recipes and bioactive compounds from *Vitex glabrata* R. Br. stem bark. *Journal of Herbal Medicine*. 2019; 19: 100302.
- [70] Chinedum E, Sanni S, Theresa N, Ebere A. Effect of domestic cooking on the starch digestibility, predicted glycemic indices, polyphenol contents and alpha amylase inhibitory properties of beans (*Phaseolis vulgaris*) and breadfruit (*Treculia africana*). *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018; 106: 200-206
- [71] Iwai K. Anti-diabetic and antioxidant effects of polyphenols in brown alga *Ecklonia stolonifera* in genetically diabetic KK-A(y) mice. *Plant Foods Hum. Nutr.* 2008; 63: 163-169
- [72] Oyedemi S, Koekemoer T, Bradley G, VanDeVenter M, AfolayanIn A. vitro anti-hyperglycemia properties of the aqueous stem bark extract from *Strychnos henningsii* (Gilg) Int. J. Diab. Dev. Ctries. 2013; 33: 120-127
- [73] Delacourte A. Modélisation de la maladie d'Alzheimer : un parcours semé d'embûches. *Psychol NeuroPsychiatr.* 2005; 3,(4): 261-270
- [74] Massoud G., Gauthier S. Update on the pharmacological treatment of Alzheimer's disease. *Curr. Neuropharmacol.* 2010; 8: 69–80.
- [75] Duyckaerts C., Colle M. A., Delatour B. & Hauw J.-J. Neuropathologie de la maladie d'Alzheimer. In C. Duyckaerts & F. Pasquier (Eds.), *Démences*, 2002; 127-144. Paris : Doin.
- [76] Derouesné C, Selmès J. La maladie d'Alzheimer: Comportement et humeur. John Libbey Eurotext. Paris. 2016; 283p.
- [77] Ajayi O.S., Aderogba. M.A.; Obuotor E.M.; Majinda R.R.T. Acetylcholinesterase inhibitor from *Anthocleista vogelii* leaf extracts. *Journal of Ethnopharmacology*. 2019; 231: 503-506
- [78] IKyari,Y. Franzis,P. Maik,B. Annik,M. Louis,W. Andrey,S. Determination of sinapine in rapeseed pomace extract: Its antioxidant and acetylcholinesterase inhibition properties. *Food Chemistry*. 2019; 276: 768-775
- [79] Murray A., Faraoni M.B., Castro M.J., Alza, P. Cavallaro Natural AChE inhibitors from plants and their contribution to Alzheimer's disease therapy Current. *Neuropharmacol.* 2013; 11 (4): 388-413
- [80] Boonyaketguson S, Rukachaisirikul V, Phongpaichit S, Trisuwan K. Naphthoquinones from the leaves of *Rhinacanthus nasutus* having acetylcholinesterase inhibitory and cytotoxic activities . *Fitoterapia* . 2018; 124: 206-210.

- [81] Mami M.S., Ben Hlela T., Haouel Hamdib S., Belhadja F., Mediouni Ben Jemâab J., Marzoukia M.N. Screening for insecticidal potential and acetylcholinesterase activity inhibition of *Urginea maritima* bulbs extract for the control of *Sitophilus oryzae* (L.). *Journal of Asia-Pacific Entomology* . 2017; 20:752-760.
- [82] Ghaferah H, Amani S, Monerah R. Anticandidal activity of the extract and compounds isolated from *Cyperus conglomeratus* Rottb. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2018; 26: 891–895.
- [83] Ahmed A, Samir A, Yasser A, El-Amier Y, Ikhlas A. Khan B. New flavans and stilbenes from *Cyperus conglomeratus*. *Phytochemistry Letters*. 2018; 26: 159–163
- [84] Ayman F, Abdel R, Mahmoud I. Nassar A, Ezzel-Din A. El-Khrisy a, Abdel-Aziz M. Dawidar B, Mabry T. New prenylflavans from *Cyperus conglomeratus*. *Fitoterapia*. 2005; 76: 762–764
- [85] Feizbakhsh A, Naeeny A. 2011. Chemical Composition of the Essential Oil of *Cyperus Conglomeratus* Rottb. from Iran. *E-Journal of Chemistry*. 2011; 8(1): 293-296

Protection contre la corrosion par les inhibiteurs

1. Généralité de la corrosion

1.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une dégradation ou transformation des matériaux, exerçant une détérioration successive des propriétés des métaux, par des réactions physico-chimique avec l'environnement.

La corrosion est aussi une destruction métallique effectuée par des phénomènes de réactions d'oxydoréduction inter-faciale irréversible, réagissant entre le métal et un agent oxydant, dans un environnement agressif.

C'est le problème connu et vécu par l'ensemble des installations de tout genre, pétrolières et para pétrolière, domestique et industrielles [1].



Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau. La corrosion est donc un processus spontané qui s'effectue dans la plupart des cas sans apport d'énergie provenant d'une source extérieure.

1.2. Type de corrosion

La corrosion peut se développer suivant plusieurs processus, que chacun d'eux caractérise un type de corrosion adéquat. [2,3]

1.2.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique à caractère hétérogène, entre la surface d'un matériau solide avec un gaz ou un liquide.

1.2.2 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique qui aura lieu entre la surface d'un matériau et un environnement à liquide électrolyte, cette réaction est accompagnée par la formation de piles,

qui seront le siège de la circulation de courant électrique, qui est induit entre les parties métalliques, jouant le rôle des microanodes siège de réactions d'oxydation d'une part et des microcathodes siège de réactions de réduction d'autres part. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué en est un exemple, appartenant à ce type de corrosion.

1.2.3 Corrosion biochimique

C'est une corrosion microbienne dont les phénomènes de destructions et surtout celle provoquant les dommages qu'on observe en présence de micro-organismes. Il ne s'agit pas d'une corrosion par les micro-organismes, mais à cause de ces micro-organismes.

Les Champignons ainsi que les micro-algues concernent la détérioration et le changement d'aspect des matériaux naturels ou polymères, tandis que les métaux sont plutôt affectés par les bactéries. On parle alors d'une corrosion Bactérienne.

C'est l'attaque directe ou indirecte des matériaux par des bactéries, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries peuvent produire des composés d'attaquent de métal comme l'anhydride sulfureux, des acides organiques et des BSR (Bactéries Sulfato Réductrices) etc...

2. Protection de la corrosion par les inhibiteurs

2.1. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est comme suite : Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [4].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal, de la température et des concentrations des oxydants. Un inhibiteur est efficace lorsqu'il pourrait satisfaire un certain nombre de critères.

Pour cela, il doit donc :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans pour autant affecter les caractéristiques physico-chimiques.
- Etre stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

2.2. Classification des inhibiteurs

Il existe de nombreuses substances présentant une action inhibitrice, qui se distinguent selon plusieurs critères [5-7] :

2.2.1 Selon leurs compositions chimiques

a) Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs corrosions. Ceux-ci contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : l'azote (N), l'oxygène (O), le soufre (S) et le phosphore (P).

Leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée et le résultat de leur adsorption sur la surface du matériau qui ralentit simultanément les processus anodiques et cathodiques. Sous les conditions suivantes :

- Leur utilisation est préférable pour des raisons d'écotoxicité.
- L'effet de l'inhibiteur augmente souvent avec son poids moléculaire.
- L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits, peut-être l'élévation de la température, car les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

b) Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques tels que les minéraux, sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus fréquemment utilisés.

Ils agissent soit par formation d'un composé protecteur, précipité en surface d'une part, soit en aidant la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante, d'autre part. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé à cause des problèmes qu'ils engendrent à l'environnement [8,9].

2.2.2 Selon le Mécanisme d'action électrochimique

Selon le mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant les deux propriétés) [10].

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire figure II.1 (a et b).

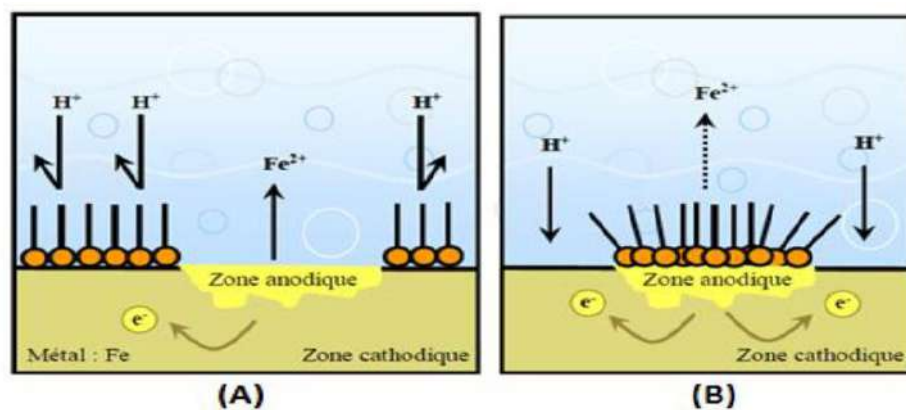


Figure II.1 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide

a) Les inhibiteurs anodiques

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques, où la réaction aura lieu dans la dissolution du métal, il s'agit donc d'un inhibiteur anodique [11].

Il bloque la réaction d'oxydation :



Ce qui conduit à une réduction du courant partiel anodique et, par la suite, du courant global de corrosion, l'inhibiteur anodique déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

b) Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction de réduction, siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide, entraînant à la fin une diminution du courant global de

corrosion. Un inhibiteur cathodique déplace donc le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

c) Les inhibiteurs mixtes

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles mais il modifie peu le potentiel de corrosion [12].

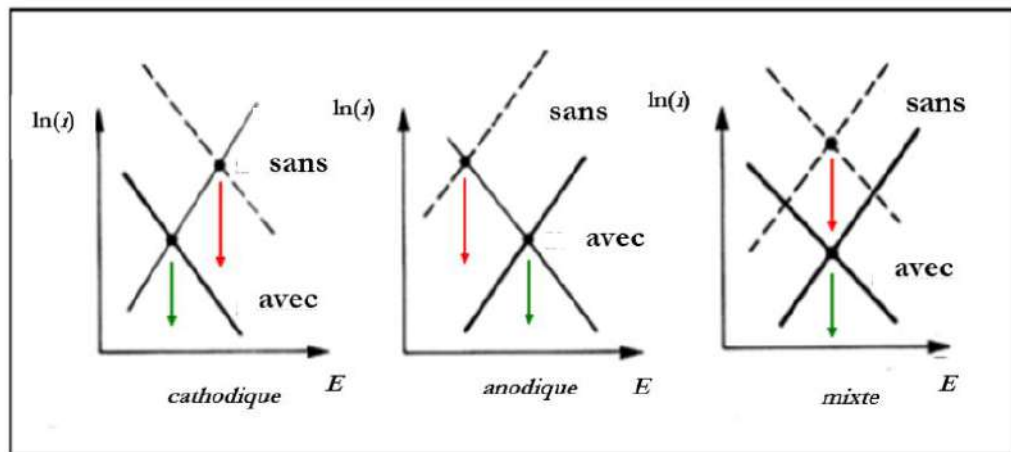


Figure II.2 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

2.2.3 Selon le mécanisme d'inhibition inter-facial

Ce mode de classement d'inhibiteurs, est différencié des autres modes à partir de leurs caractères et propriétés de fixation sur la surface métallique, le mécanisme d'inhibition inter-facial est très complexe car il n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique [13].

A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs par adsorption, par passivation, par précipitation ou par formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.

a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes, n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaisantes.

Cette surface a une tendance de combler ce manque, en captant des atomes qui s'additionne à des molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués dans l'étude des inhibiteurs à base des huiles et des extraits de plantes en milieu acide chlorhydrique : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

➤ La physisorption

Ce type d'adsorption est appelée aussi adsorption physique, dans laquelle on conserve l'identité aux molécules adsorbées, trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

➤ La chimisorption

Dans la chimisorption, on a une réaction chimique, qui consiste à faire la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables, basées sur des énergies de liaisons plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... etc. (tous ces atomes se distinguent des autres, de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [1,14].

La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représenté par les isothermes classiques suivant :

- Isotherme de Langmuir
- Isotherme de Frumkin
- Isotherme de Temkin

b) Passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal.

c) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase, traduit par la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur.

Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant une faible porosité et une bonne stabilité.

d) Précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [15, 16].

2.3. Fonction de l'inhibiteur dans un milieu acide (l'interface métal /électrolyte) :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs organiques sont les plus fréquemment utilisés. Ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface des métaux, par l'additionner à l'eau de l'électrolyte puis interviennent dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc exclure les molécules d'eau adsorbées la surface de ce dernier pour prendre leur place (figureII.3).

D'après Bockris [17], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée, ce nombre est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

Divers mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement de vitesse du processus de la corrosion, l'inhibiteur agit donc soit, en exerçant un recouvrement de la surface sans qu'il modifie les réactions élémentaires anodiques et cathodiques, sur les parties non recouvertes, ou en effectuant un partage d'électron de la partie polaire avec le métal. Quel que soit les conditions dans lesquelles l'inhibiteur est placé, le mécanisme d'action le plus souvent à rechercher, sera au voisinage immédiat de la surface du métal [5].

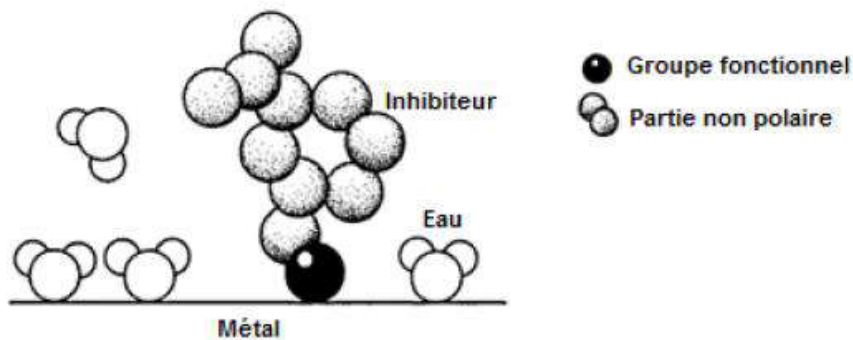


Figure II.3: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux

La corrosion en milieu aqueux engage des réactions entre le métal comme l'électrode et la solution comme l'électrolyte, une double couche électrique se produit à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cette interface joue un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

- Double couche électrique : En l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique.
- Analogie électrique de la double couche : La double couche se trouve par définition à l'interface électrode /électrolyte où se produit la séparation entre les charges positif et négatif. Son comportement électrique peut être similaire à celui d'une capacité C (appelée capacité de la double couche) en parallèle avec une résistance R_t (appelée résistance de transfert).

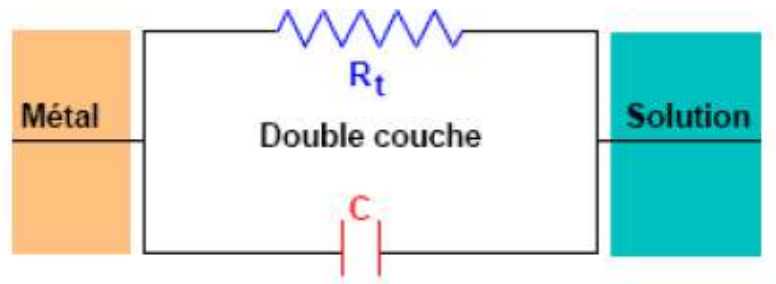


Figure II.4 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution

Le schéma de la figure II.4 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution, ce courant est appelé courant de transfert de charge, ou courant faradique, traduisant ainsi le déroulement de la réaction électrochimique qui se produit à l'interface [18].

3. Techniques utilisées pour mesurer la corrosion et l'inhibition

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux se réalise par plusieurs méthodes, Pour la mesure de l'inhibition de la corrosion, à savoir :

- par la mesure de perte de masse d'un échantillon métallique,
- par le dosage du métal passé en solution par titrage volumétrique
- par des techniques électrochimiques [19].

3.1. Techniques gravimétriques

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, qui nécessite pas d'appareillage, elle ne permet pas l'explication de mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (P) d'un échantillon métallique de surface (S), immergé pendant le temps (t) dans une solution agressive. Où la vitesse de corrosion est exprimée en $(g.cm^2 .min^{-1})$ [20].

3.2. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis de montrer l'étude, selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique, pourrait faire apparaître la caractérisation de l'adsorption, soit par le suivi dans le temps du potentiel du circuit ouvert, caractérisant la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par la voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée.

L'aspect quantitatif est identifié par la courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance EIS, permettant ainsi d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système selon la capacité de la double-couche, de la résistance de transfert et courant de corrosion, taux d'inhibition.

3.2.1. Courbe de polarisation

La méthode consiste à imposer à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (ET) et une l'électrode de référence (ER), et à mesurer le courant stationnaire résultant traversant le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre- électrode (CE) après un certain temps. Cette dernière permet de maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant.

L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables du phénomène de la corrosion, La courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion peut être assimilée à un tronçon linéaire. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire $i=f(E)$ ou logarithmiques $\log i= f(E)$ (figure II.5) [21].

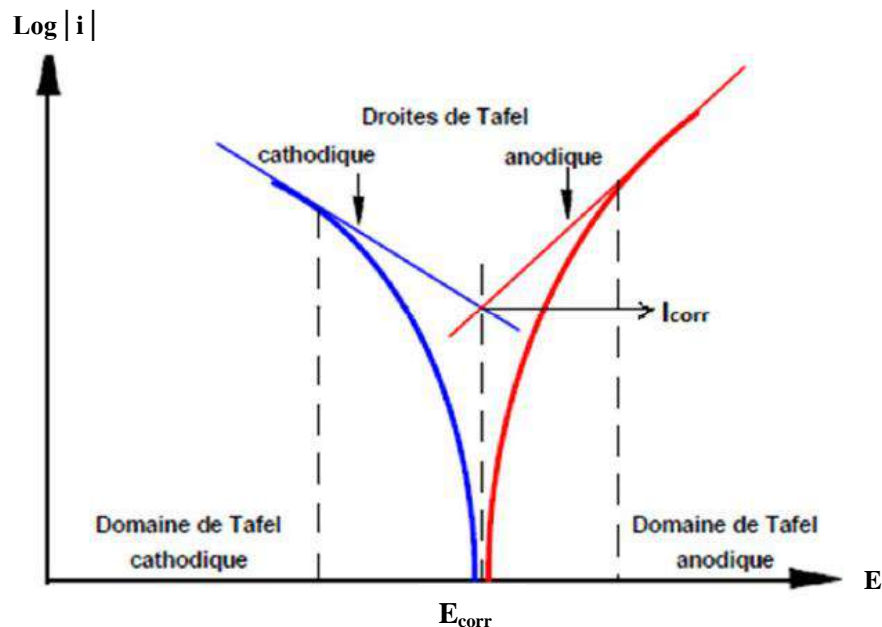


Figure II.5 : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans le milieu électrolytique. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion en point de vue cinétique de transfert de charge, ainsi que le transfert de matière et l'adsorption des espèces sur l'électrode, et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, au niveau de l'électrode de travail [5].

Cette méthode permet donc de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques du métal au contact d'un électrolyte, à savoir:

- la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}),
- le potentiel de corrosion (E_{corr}),
- les pentes de Tafel,
- la résistance de polarisation (R_p).

Cette méthode donne des mesures rapides avec une mise en œuvre relativement simple

3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique EIS

Cette technique présente plusieurs avantages et permet de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié, et à sa cinétique. Cependant, elle présente des limitations, pour l'étude des mécanismes réactionnels ou dans le cas où le système est très résistant [22].

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à faire étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, lié à un signal alternatif à faible amplitude [23].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à la cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$, (ou un courant sinusoïdal I), pour mesurer le courant résultant I , (ou la tension E).

Au cours de cette étude, la perturbation en potentiel est utilisée. Pour que la fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal.

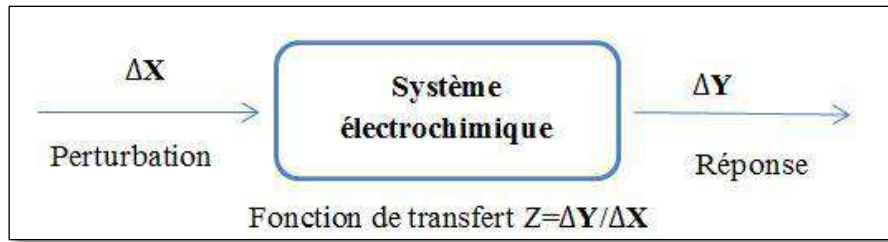


Figure II.6: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (1)$$

Avec :

- $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 ,
- $\Delta I(\omega)$ est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe ($Z(\omega) = Z_{re} + jZ_{im}$ avec $j = -1$) pour différentes fréquences est appelé diagramme de Nyquist (Figure II.7).

Les résultats des mesures d'impédance effectués dans un large domaine de fréquence permettent de séparer des processus réactionnels consécutifs ou simultanés, caractérisés par des temps différents. L'impédance électrochimique globale peut comporter plusieurs composantes traduisant l'influence des différents processus (transfert de charges, diffusion, adsorption) [24].

Il est possible à partir de l'analyse d'un spectre d'impédance d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé de certains nombres d'éléments simples.

Les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance R_e ou la résistance de l'électrolyte, uniquement modélisée par sa partie réelle, indépendante de la pulsation.
- La capacité d'impédance C_d
- La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

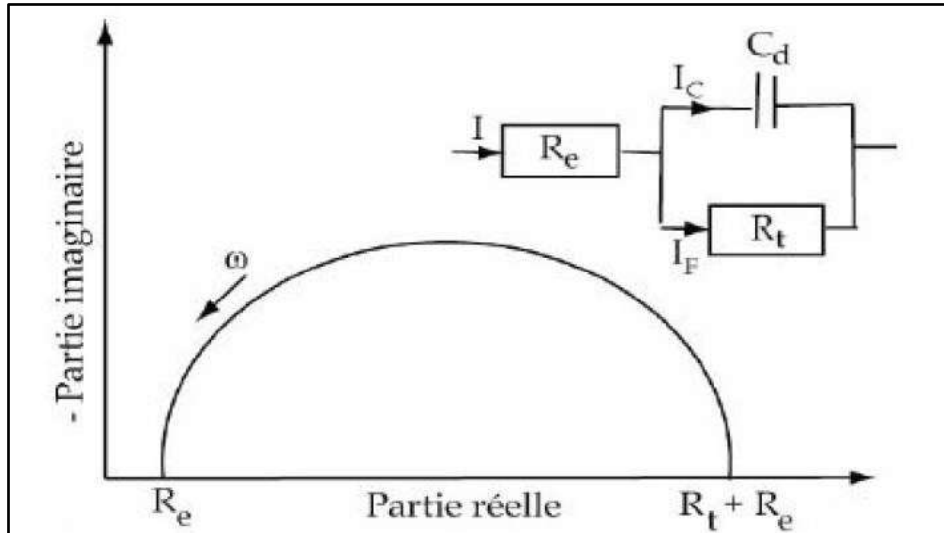


Figure II.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent

4. Méthodes d'analyse de surface

L'étude de la structure cristalline et de la topographie de surface font appel à différentes méthodes, certaines fournissant une information au niveau microscopique (microscope optique et/ou microscopie électronique à balayage (MEB), d'autres renseignant à l'échelle atomique (microscopie à force atomique).

Les phénomènes d'adsorption, d'oxydation et de ségrégation modifient la composition chimique de surface. Les nouvelles propriétés de surface qui en résultent peuvent changer radicalement le comportement d'une pièce face aux agressions chimiques. Ainsi les méthodes de caractérisations chimiques de surface (comme la spectroscopie de photoélectrons XPS) sont souvent indispensables pour étudier et expliquer les processus de corrosion [24].

Au cours de cette dernière décennie, des extraits de plantes ont fait l'objet de tests pour remplacer certains inhibiteurs de corrosion synthétiques par fois coûteuses et nocifs. Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés anticorrosion des extraits des plantes de genre *Cyperus* : *Cyperus rotundus*, de *Cyperus esculentus*, et de *Cyperus articulatus* en milieu corrosif [25-27]. De ce fait on n'a pas omis d'étudier l'efficacité inhibitrice de la corrosion de la plante *Cyperus conglomeratus* comme étant un inhibiteur de corrosion vert.

Références bibliographiques :

- [1] Benmessaoud L, Zertoubi M, Irhzo A, Azz Mi. 2013. Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. J. Mater. Environ. Sci. 2013 ; 4 (6) : 855-866.
- [2] Cefraco R. Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie, les différentes formes de corrosion aqueuse. 2003 : pp 7.
- [3] Benali A. Synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole. Application comme primaire, Ingénieur, Université de M'Hamed bougara Boumerdes. 2009.
- [4] Khaled J & Al-qahtani M. The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution, Chemical, electrochemical and theoretical studies. Materials Chemistry and Physics. 2009;113 (11):150-158.
- [5] Fiaud C, Lemaitre C, Peber E.. Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur. 2002 :1-14.
- [6] Ouchenane S. Étude de mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3% par l'ion d'yttrium sous l'effet hydrodynamique. Université de BADJI MOKHTAR - ANNABA, Thèse de doctorat. 2007.
- [7] Nancollas G. Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms". Corrosion. 1983; 39(3): 77-82.
- [8] Reza S, Bahram R, Mahdavian M, Alibakhshi E. Assessment of the smart self-healing corrosion protection properties of a water-base hybrid organo-silane film combined with non-toxic organic/inorganic environmentally friendly corrosion inhibitors on mild steel. 2019; 220 :340-356.
- [9] Ghazi Kadhim M, Taleb Ali M. A critical review on corrosion and its prevention in the oilfield equipment. Journal of Petroleum Research & Studies. 2017; 14: 162-189.
- [10] Gudić S, Vrsalović L, Kliškić M, Jerković J, Radonić A, Zekić M. Corrosion Inhibition of AA 5052 Aluminium Alloy in NaCl Solution by Different Types of Honey. Int. J. Electrochem. Sci. 2016; 11 : 998 – 1011
- [11] Fiaud C. Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillissement, (COR1005)-1, 1990 ; disponible sur www.techniques-ingenieur.fr
- [12] Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; 1997.12, Lausanne
- [13] Lorbeer P, Lorenz WJ. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen .Electrochim. Acta, 1980; 25: 375-381
- [14] Bommersbach P. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2005.

- [15] Sastri VS. Green corrosion inhibitors: theory and practice. Lievre . 2012: 7-16.
- [16] Bommersbach P, Arzel L , Tomassini M, Gautron E, Leyder C, Urien M, Dupuy D, Barreau N. Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu (In,Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell. 2013; 21 (3): 332-343.
- [17] Bockris M O, Swinkels D A. Studies in fundamental chemistry of fuel cell reactions Quarterly progress report. J. Electrochem. Soc. 1965. 111. 736.
- [18] Selles C. Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacyclus pyrethrum* L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H₂SO₄ 0.5M. Thèse. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID.TLEMCEM. 2012.
- [19] Papavinsam S, Revie R, Attard M, Demoz A, Sun H, Donini J, Michaelian K. Laboratory methodologies for corrosion inhibitor selection. Mater performance. 2000; 58-60.
- [20] Nathiya RS, Vairamuthu R. Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H₂SO₄ .J. Petroleum . 2017; 26: 313–323
- [21] Béranger, G., Mazille H. Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes. Livre, éd. Lavoisier, Paris. 2002 :139-160.
- [22] Alvarez E, Victoria F, Adriana N, Silvia A, Claudio A. *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018; 58: 92–99
- [23] Gabrielli C, Keddam M. Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques en regime sinusoidal Electrochimica Acta. 1974 ; 19(7) : 355-362.
- [24] Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Livre de collection Traité des matériaux, 1993 ; 12.
- [25] Mohammed,A, Abdulwahab M, Madugu A, Gaminana J , Asuke F. Inhibitive effect by natural *Cyperus esculentus* L. oil on the corrosion of A356.0-type Al-Si-Mg alloy in simulated seawater environment. J. Mater. Environ. Sci. 2013; 4 (1): 93-98
- [26] Anitha R, Nusrath B, Hemapriya V., Mohana Roopan, S., Chitra, S., Chung, I.-M., Kim, S.-H. Mayakrishnan, P. Anti-corrosive potential of *Cyperus rotundus* as a viable corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid. Pigment & Resin Technology. 2020; 49 (4):295-304.
- [27] Cissé, K., Gassama, D., Thiam, A. et al. Evaluation of the Inhibitory Effectiveness of *Cyperus articulatus* Essential Oils on the Corrosion of Structural Steelwork in Hydrochloric Acid Solution. Chemistry Africa; 2021. <https://doi.org/10.1007/s42250-021-00229-9>

**PARIE MATERIELS
ET METHODES**

Méthode d'évaluation de l'activité biologique des extraits phénoliques de la plante

1. Monographie de *Cyperus conglomeratus* rottb

1.1. Classification systématique botanique de la plante

Classification de l'APG 3 (Angiosperms Phylogeny Group 3, 2009)

- Règne : plante
- Sous-règne : Tracheobionta
- Embranchement : Spermatophyta
- Sous-embranchement : Magnoliophyta
- Classe : Liliopsida
- Sous-classe : Commelinidae
- Ordre : Cyperales
- Famille : Cyperaceae
- Genre : *Cyperus*
- Espèce : *Conglomeratus*
- Sous-espèce : *Rottb* [1, 2].



Figure III.1 : Plante *Cyperus conglomeratus*

1.2. Généralité sur *Cyperus conglomeratus*

Cyperus conglomeratus est une plante médicinale, des herbes sauvages de la famille des *Cyperaceae*, qui est l'une des plus grandes familles des monocotylédones.

Le genre du *Cyperus*, découle des dérivés de la famille des *Cyperaceae*, qui comprennent environ 950 espèces, qui sont largement répandues dans les régions tropicales, subtropicales et tempérées.

La *Cyperus conglomeratus* est une plante capable de résister aux conditions climatiques les plus sévères [3-5].

1.3. Habitat et distribution géographique de la plante

Cyperus conglomeratus Rottb l'une des espèces de *Cyperus* qui est distribuée dans les régions tropicales et tempérées, dans le sud de l'Europe, le sud et le centre de l'Iran, entre les dunes de sable côtières de l'Egypte et de l'Arabie saoudite.

Cette plante existe aussi dans l'Algérie qui pousse dans les alentours des oasis, et de la vallée d'Oued-Righ où le climat est sec et aride, elle survécu dans la période étendue entre le printemps et l'été.

1.4. Description de la plante

La famille de *Cyperaceae* est souvent confondue à celle des angiospermes. On les distingue par des tiges trigones, les feuilles tristiques, avec l'absence de ligule et doté de gaines fermées. Les fleurs des *Cyperaceae* sont étendues par une bractée unique sous une seule glume carénée, alors que les fleurs des angiospermes (graminées) sont accompagnées de la glume inférieure et de la glume supérieure [6, 7].

Le genre *Cyperus* se distingue par des fleurs hermaphrodites regroupées de façon distique alternées régulièrement en deux rangs parallèles, en épillets allongés, disposés d'une inflorescence plus ou moins composée et proche d'une ombelle [8].

La plante *Cyperus conglomeratus* présente une hauteur variable entre 20 à 60 cm, sa tige à section de forme triangulaire. Elle présente des rhizomes filiformes à tubercules intercalaires noirâtres zonés et amers de bonne odeur. Les feuilles sont de couleur vert clair, très allongées,

minces, avec une largeur de 4 à 6 mm. L'inflorescence est composée d'un certain nombre de feuilles (sup à 4). Les fleurs se développent en épillets, d'un rouge brun foncé, de 1 à 2 cm de longueurs.

2. Présentation de la région d'étude

La région d'Oued Righ est une région agricole située dans le désert du Nord-Est du Sahara Algérien, elle occupe une superficie d'environ 6000 km². Cette région est une cuvette allongée avec des dénivellations pouvant aller jusqu'à 41 m au-dessous du niveau de la mer.

Climatiquement, cette zone est caractérisée par un climat sec et aride, accusant un écart de températures important, diurne et nocturne, et entre saisons. La vallée d'Oued Righ est constituée d'un grand nombre d'oasis, situées dans des dépressions, où des eaux souterraines s'approchant de la surface, permettent ainsi l'augmentation de l'humidité et la croissance de plusieurs types de végétation [9].

Le tissu végétal est très diversifié et le tapis végétal est discontinu et très irrégulier dans cette région. Les plantes utilisent surtout les emplacements où le ravitaillement en eau, peu moins défavorable qu'ailleurs [10].

3. Enquête ethnobotanique

L'ethnobotanique examine les connaissances empiriques des peuples autochtones concernant les plantes médicinales. Les enquêtes ethnobotaniques ont permis de découvrir la plupart des métabolites secondaires des plantes employées dans la médecine moderne.

L'étude ethnobotanique sur l'utilisation phytothérapeutique de la plante *C.conglomeratus* a été réalisée durant le mois d'Octobre 2018 jusqu'à Janvier 2019, appliquée dans différents sites de la région d'Oued Righ. La localisation des différents milieux d'enquêtes ethnobotaniques dans la zone étudiée a été repérée auprès de la population locale ; ainsi que, les botanistes, tradithérapeutes et herboristes de la région Oued Righ, en particulier dans les villes d'El Oued, Djamaa et Touggourt, qui ont été jugé propice pour cette enquête.

L'enquête est basée sur des questions directes portant sur les usages de cette plante dans la pharmacopée traditionnelle. Un questionnaire a été soigneusement remplie pour chaque intervenant, les principales questions ont été porté sur le mode d'utilisation de la plante, ses

parties utilisées, les personnes concernées (sexe, âge) ainsi que le mode de préparation et d'adoption comme remède.

4. Préparation des extraits

Les parties aériennes de *Cyperus conglomeratus* Rottb de la famille *Cypraceae* sont récoltés en Avril 2017 à la région d'Oued Righ. L'identification de la plante a été réalisée suite à la description rapportée par Mr Lakhdaril qui a fait un travail dans le même contexte [11].

La plante a été bien nettoyée, séparée et séchée dans un endroit ombragé, bien ventilé, à température ambiante, pendant deux semaines; ses différentes parties ont été broyées et transvasées dans des récipients en verre pour analyses. L'extraction des composés phénoliques a été réalisée selon la méthode d'Hertog ajoutant quelques modifications supplémentaires [12].

Les extraits organiques de la partie aérienne de la plante *C.conglomeratus* ont été préparés par une extraction solide-liquide de 200g de matière végétale avec de l'éther du pétrole, ayant effectué une macération de cette matière dans un mélange de méthanol-eau (70 :30, v/v) à trois reprises, pendant une durée de 48h. Après avoir subi une opération de filtration et de récupération, le filtrat a été transvasé dans un évaporateur rotatif, afin d'effectuer une évaporation des solvants, pour une concentration sous vide. L'extrait sec obtenu a été dilué dans 250ml d'eau distillée et agité pendant 18 heures.

Après la filtration, cet extrait a subi une autre extraction liquide-liquide par des solvants polaires, possédant des polarités croissantes, à commencer par du chloroforme, puis avec de l'acétate d'éthyle et au n-butanol. Chaque extraction a été refaite à trois reprises sauf l'acétate d'éthyle. Les solvants ont été évaporés en utilisant un évaporateur rotatif sous pression pour donner des extraits phénoliques secs, le protocole d'extraction est résumé dans la figure III.2.

5. Rendements des extraits secs

Le rendement de l'extraction correspond donc au pourcentage de la quantité active dissoute dans le solvant organique utilisé pour l'extraction. Il est déterminé à partir du poids de l'extrait sec par rapport au poids de la matière végétale sèche, rendue en poudre utilisée pour l'extraction [13].

Le rendement est exprimé en pourcentage massique par rapport à la quantité de la matière sèche, selon la formule :

$$R (\%) = [M_1 / M_0] \times 100 \quad (2)$$

R % : Rendement de l'extraction,

M₁ : quantité d'extrait récupérée exprimée en g,

M₀ : quantité de la poudre végétale utilisée pour l'extraction exprimée en g.

6. Criblage phytochimique des extraits

Le criblage phytochimique est une analyse qualitative qui permet de déceler les principales familles de produits naturels, existants dans une espèce végétale connue. Cette caractérisation consiste à faire une série de tests basés principalement sur les phénomènes de précipitation, de formation de complexes ou changement de couleur après l'utilisation de certains réactifs appropriés.

Les groupes de familles de métabolites secondaires concernés tels que: terpénoïdes, polyphénols dont les phénols, les flavonoïdes et les tanins faisant partie, les alcaloïdes, les saponines, les stérols et les glycosides, ont été toutes recherchés selon les méthodes décrites par Archana P. et al et par Khan F.A. et al. [14,15].

6.1. Détection des phénols

Un volume de 1ml de chaque extrait est mélangé avec quelques gouttes de chlorure ferrique FeCl₃, l'apparition d'une couleur foncée indique la présence de phénols.

6.2. Détection des flavonoïdes

Le test consiste à faire ajouter à 4ml de l'infusé, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et de magnésium. Laisser doit se faire en 3 min et observer le changement de couleur en conséquence. La présence de flavonoïdes est confirmée donc par la coloration rouge.

6.3. Détection des tannins

Un volume de 1ml de chaque extrait est mélangé avec quelques gouttes de chlorure ferrique FeCl_3 à 2%, la coloration bleu-noir ou vert-noir ou la précipitation indique la présence des tannins condensés.

6.4. Détection des coumarines :

Un volume de 2 ml de l'extrait a été additionné à 3ml de hydroxyde de sodium NaOH dilué à (10%), puis porté à l'ébullition, pour montrer une fluorescence jaune, qui indique la présence des coumarines.

6.5. Détection des stérols :

Les stérols ont été mis en évidence par la réaction de Liebermann-Buchard. 1ml d'extrait a été mélangé avec 5ml de chloroforme, et 0.5 ml une solution concentrée d'acide sulfurique. L'apparition d'une coloration violette virée en bleu puis en vert montre qu'il y a présence d'une réaction chimique.

6.6. Détection des saponines

La mise en évidence des saponines dans un extrait végétal est basée sur la présence d'une solution aqueuse de l'extrait donnant une mousse après agitation. Cette propriété est à la base de la méthode permettant l'identification des saponines.

L'expérience qui met en évidence les saponines, est comme suite : nous avons introduit 3ml d'extrait et un peu de l'eau distillé dans un tube à essai et agité quelques secondes, puis laissé au repos pendant 10 min. Une mousse persistante, supérieure à 1cm apparue dans le tube indiquant ainsi la présence des saponines.

6.7. Détection des glycosides

Un volume de 1 ml de chaque extrait a été ajouté à 1 ml de acide sulfurique concentré H_2SO_4 , le mélange a été laissé au repos pendant 2 min. Une précipitation de couleur rougeâtre montre la présence des glycosides.

6.8. Détection des terpénoïdes

Un volume de 1ml d'extrait a été mélangé avec 0.5ml de chloroforme et de 0.7 ml d'une solution concentrée d'acide sulfurique. L'apparition d'une couleur vert bleuâtre indique la présence des terpénoïdes.

6.9. Détection des alcaloïdes

➤ Test de Mayer

Quelques gouttes de réactif de Mayer (5g de KI et 1.36g de HgCl_2 dissoute dans 100 H_2O) ont été ajoutées à 1 ml de chaque extrait. Dans lesquels il y a formation de précipité de couleur crème, indiquant ainsi la présence des alcaloïdes.

➤ Test de Wagner

1 ml de chaque extrait a été mélangé avec 1ml de réactif de Wagner. Dans lesquels il y a formation d'un précipité brun rougeâtre, indiquant la présence des alcaloïdes.

➤ Test FeCl_3

1 ml de chaque extrait, lui ont ajoutés quelques gouttes de solution aqueuse de chlorure ferrique. La déposition de précipité jaunâtre indiquant ainsi la présence des alcaloïdes.

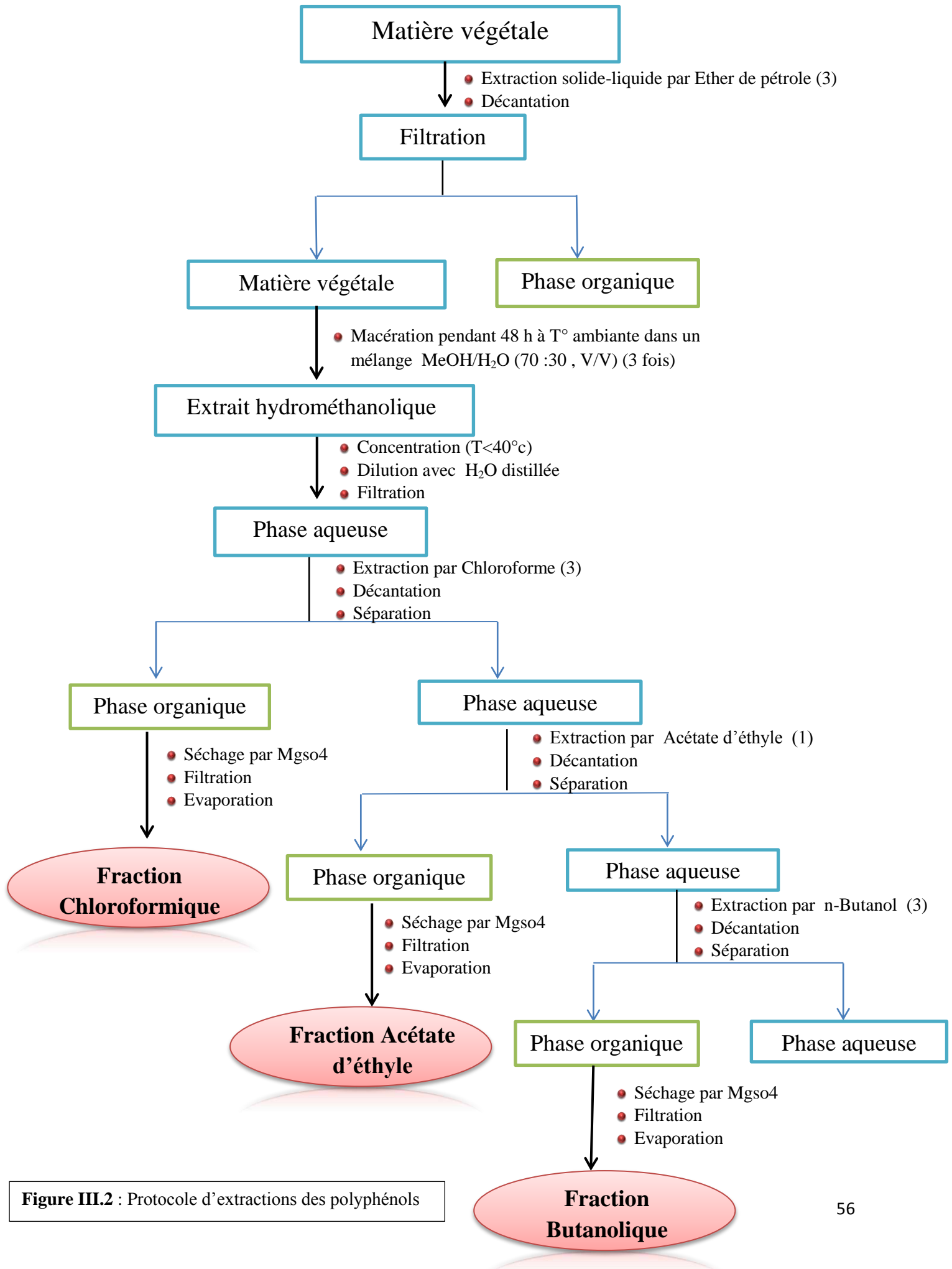


Figure III.2 : Protocole d'extractions des polyphénols

7. Analyses quantitatives des extraits

7.1. Dosage des composés phénoliques totaux

Les phénoliques totaux contenant dans les extraits de la plante *C.conglomeratus* ont été déterminés par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu, en utilisant l'acide gallique (Figure III.3) comme étant le produit standard des analyses effectuées dans cette méthode, qui est basée sur la réaction de réduction en milieu basique d'un mélange d'acide phosphotungestique $H_3P(W_3O_{10})_4$ et d'acide phosphomolybdique $H_3PMO_{12}O_4$, par des groupements oxydables de composés phénoliques, présents dans l'échantillon.

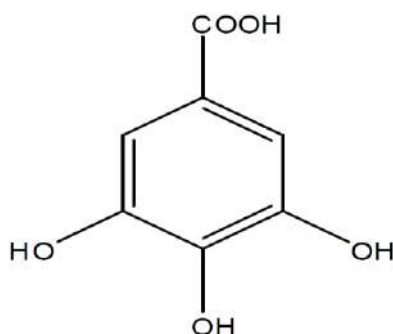


Figure III.3 : Structure de l'acide gallique

Les produits de réduction des oxydes métalliques de tungstène tel que (W_8O_{23}) et de molybdène tel que (Mo_8O_3) de couleur bleue sont proportionnelles au taux des composés phénoliques, présents dans l'échantillon.

Un volume de 0.1ml d'extrait a été mélangé avec 0.5 ml du réactif de Folin-Ciocalteu (10%), le mélange a été conservé à la température ambiante pendant 4 min, dans lequel ont été ajouté 2ml de carbonate de sodium à (20%). Le mélange obtenu a été conservé dans l'obscurité pendant 30 min, l'absorbance a été mesuré à 760 nm dans un spectrophotomètre [16].

La quantification des phénols totaux est faite en fonction d'une courbe d'étalonnage linéaire ($Y = a.x$) réalisé par l'acide gallique à différentes concentrations de 0.03mg/ml jusqu'à 0.3mg/ml dans le même mode opératoire que l'échantillon a été préparé précédemment.

Les résultats ont été exprimés en μg d'équivalent acide gallique (GAE) / g de l'échantillon.

$$M = 1000.A.F.V / K.P \quad (3)$$

Tels que:

M : la quantification des phénols totaux

A: l'absorbance en nm.

F: coefficient de dilution.

V: volume de l'extrait de plante en ml.

K: pente de la courbe d'étalonnage.

P: poids sec de la plante en g.

7.2. Dosage des flavonoïdes totaux

La détermination des flavonoïdes totaux a été effectuée par la méthode colorimétrique de chlorure d'aluminium (AlCl_3) en utilisant quercétine comme produit standard de cette méthode. Celle-ci est basée sur les réactions d'oxydation des flavonoïdes sur le chlorure d'aluminium, en entraînant ainsi la formation de produits complexes telque les flavonoïde-aluminium stable, de couleur jaunâtre, détectable avec une longueur d'onde 430 nm dans le spectrophotomètre.

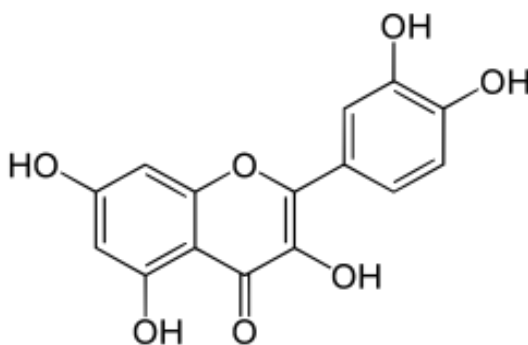


Figure III.4 : Structure du quercétine

Une prise de 0.5ml de chlorure d'aluminium (2%) a été mélangée avec 0.5 ml de l'extrait, après 30 min dans l'obscurité, l'absorbance du mélange a été mesuré à 430 nm. La gamme étalon utilisée comme étant le quercétine le produit standard (Figure III.4), à des différentes concentrations de 0.005 mg/ml jusqu'à 0.05 mg/ml. Les résultats de cette analyse ont été exprimés en μg d'équivalent de quercétine (QE) / g de l'échantillon [17].

7.3. Dosage des tannins condensés

Les teneurs des tannins dans les extraits de la plante *C.conglomeratus* a été déterminé par la méthode colorimétrique, 0.4 ml de l'extrait ajouté à 3ml de solution de vanilline (4%) et 1.5ml de HCl concentré, le tout est mélangés et conservé dans l'obscurité pendant 15 min.

Le catéchinea été utilisé comme étant le produit standard, à différentes concentrations de 0.01 jusqu'à 0.1 mg/ml. L'absorbance de ce mélange a été mesuré à 500 nm, d'où les résultats ont été exprimés en μg d'équivalent de catéchine (EC) / g de l'échantillon [18].

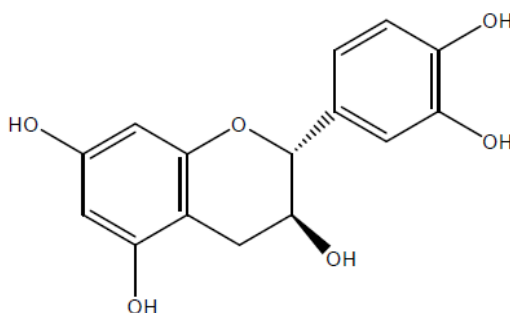


Figure III.5 : Structure de la catéchine

L'analyse quantitative des flavonoïdes totaux et les tannins condensés des extraits phénoliques ont été calculé par la même procédure appliquée pour les composés phénoliques totaux cités précédemment.

8. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits

8.1. Teste de DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)

L'évaluation du pouvoir antioxydant des différents extraits est déterminée par l'activité de piégeage du radicale libre DPPH[•] qui est considéré comme étant relativement stable, qui possède un électron non apparié sur l'atome d'azote adjacent au noyau picryle.

Le radical DPPH[•] présente une bande d'absorption maximale à 517 nm dans l'éthanol. Cette bande disparaît lors de la réduction du DPPH par un composé donneur d'atomes H provenant d'un composé Aromatique (ArOH), la décoloration du DPPH est proportionnelle à la capacité des molécules bioactives, qui tante à le faire réduire [19-21].

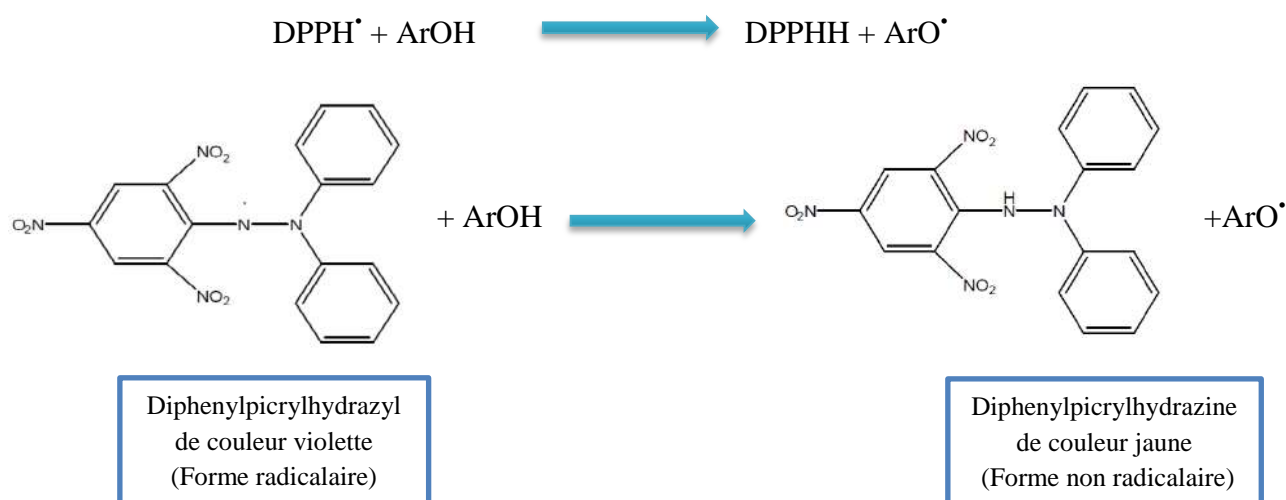


Figure III.6: Réduction du radical DPPH[•]

Selon le protocole décrit par Mansouri et al, et Pitikan et al. Un volume de 10 μ l de chaque solution d'éthanolique des extraits à des différentes concentrations, lui en ajouté 190 μ l d'une solution d'éthanolique de DPPH à 0.1mM de concentration, en utilisant l'acide ascorbique (Vitamine C) et BHA comme des standards comparatifs, afin d'évaluer l'activité anti oxydante des extraits par le test DPPH [22, 23].

La lecture de l'absorbance de milieu réactionnel a été mesurée à 517 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité, à la température ambiante. Les pourcentages de l'inhibition de radicale DPPH ont été calculés selon la formule suivante:

$$I (\%) = [1 - (A_1 / A_0)] \times 100 \quad (4)$$

Avec :

I (%) : le pourcentage d'inhibition

A₀ : absorbance de la solution du DPPH[•] en absence de l'extrait.

A₁ : absorbance de la solution de DPPH[•] en présence de l'extrait.

Le pouvoir donneur d'atomes en H dans un échantillon est le plus souvent exprimé par le paramètre IC₅₀ (concentration inhibitrice à 50%) qui correspond à la concentration d'antioxydant nécessaire pour réduire de 50% la concentration initiale de DPPH[•]. Plus le IC₅₀

est faible, plus l'antioxydant est efficace, qui indique la présence d'un plus grand nombre d'atomes de H labiles [24].

8.2. Test de pouvoir réducteur du fer (FRAP)

Le pouvoir réducteur du fer est déterminé selon la méthode d'Oyaizu en 1986. Le test est considéré comme étant le test direct et rapide pour la mesure du pouvoir réducteur par des antioxydants, dans un milieu neutre. Ce test est basé sur la réduction des ions complexes de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en des ions de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ qui donnent une coloration bleue claire en présence des ions ferrique Fe^{3+} , le mécanisme réactionnel est le suivant :



Coloration jaune

Coloration bleue

1ml de solution de chaque échantillon de différente concentration, est mélangé avec 2.5 ml d'une solution tampon de phosphate de sodium à 0.2 M et pH= 6.6, l'ensemble est ajouté à 2.5 ml de ferricyanure de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ à 1%. Le tout est incubé dans un bain-marie à 50°C pendant 20 min, ensuite, les 2.5ml d'acide trichloracétique à 10% ; 2.5ml d'eau distillée et 0.5ml d'une solution aqueuse de Chlorure ferrique FeCl_3 à 0.1% ont été toute ajoutés au mélange initial, d'où la mesure de l'absorbance du milieu réactionnel est indiquée à 700 nm.

Les résultats sont exprimés en EC_{50} qui est la concentration exacte de l'échantillon testé pour une absorbance de 0.5nm, celui-ci est obtenu par interpolation à partir de l'analyse par régression linéaire [25]. Dans ce test, l'acide ascorbique est considéré donc comme étant un standard comparatif.

8.3. Teste d'évaluation de la capacité anti-oxydante totale (PPM)

La capacité anti-oxydante totale des extraits phénoliques est évaluée par la méthode de phosphomolybdène, qui est basé sur la réduction de molybdène Mo(VI) présent sous la forme d'ion molybdate MoO_4^{2-} en molybdène Mo (V) sous forme MoO^{2+} en présence de l'extrait pour former un complexe vert de phosphate/ Mo(V) dans un milieu acide. Cette technique est utilisée lorsqu'on fait les essais directs pour mesurer la puissance des antioxydants non enzymatiques [26].

Un volume de 0.3 ml de l'acide ascorbique de différentes concentrations a été ajouté à 3 ml de réactif d'acide sulfurique 0.6 M, phosphate de sodium 28 mM et de molybdate d'ammonium 4 mM où 0.3 ml L'éthanol ont été utilisés comme témoin à la place de l'échantillon. Les tubes à essais ont été fermés avec bouchons et incubés dans un bain marie à 95 °C, pendant 90 minutes, puis refroidis à la température ambiante. L'absorbance de chaque solution a été mesurée à 695 nm, ces lectures nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique.

Les différents extraits ont été traités de la même façon, pour tracer les courbes représentatives de la variation du pouvoir réducteur, exprimée en absorbance, en fonction de l'inverse du nombre de dilution.

Le contrôle positif est représenté par un antioxydant standard : butyle hydroxytoluène (BHT) et butyle hydroxyanisole (BHA) dont l'absorbance a été mesurée dans le même mode opératoire que l'échantillon, qui a été préparé précédemment. Les résultats obtenus ont été exprimés en mM équivalents d'acide ascorbique (EAA).

8.4. Test ABTS (Acide 2,2-azino-bis-3-(ethylBenzoThiazoline-6-Sulfonique))

Le test consiste à faire piéger le radical cationique $ABTS^{*+}$ de couleur bleu verdâtre par un antioxydant donneur d'hydrogène. Ce radical est formé suite à l'oxydation de l'ABTS initialement incolore en présence des différents composés, tel que, le dioxyde de manganèse, le peroxyde d'oxygène ou le persulfate de potassium (Figure III.7).

Suivant le protocole décrit par Zhen et al, une solution stock du radical cation ABTS est d'abord préparée en mélangeant à volumes égales, une solution de 3 mM de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ et une solution stock d'ABTS (8 mM, incolore). L'oxydation de l'ABTS se fait à l'abri de la lumière pendant 16 h.

La solution bleu-verdâtre obtenue est ensuite diluée dans l'eau pendant 16 heures pour générer le radical stable ($ABTS^+$) et l'absorbance de la solution est ajustée à 0.7 ± 0.2 mesurée à 734 nm.

Un volume de 10 μ l de l'échantillon a été additionné à 990 μ l de la solution d'ABTS. Le mélange réactionnel a été agité vigoureusement et incubé pendant 20 min à l'obscurité à la température ambiante. Les absorbances ont été mesurées à 734 nm, Trolox a été utilisé comme un standard comparatif [27].

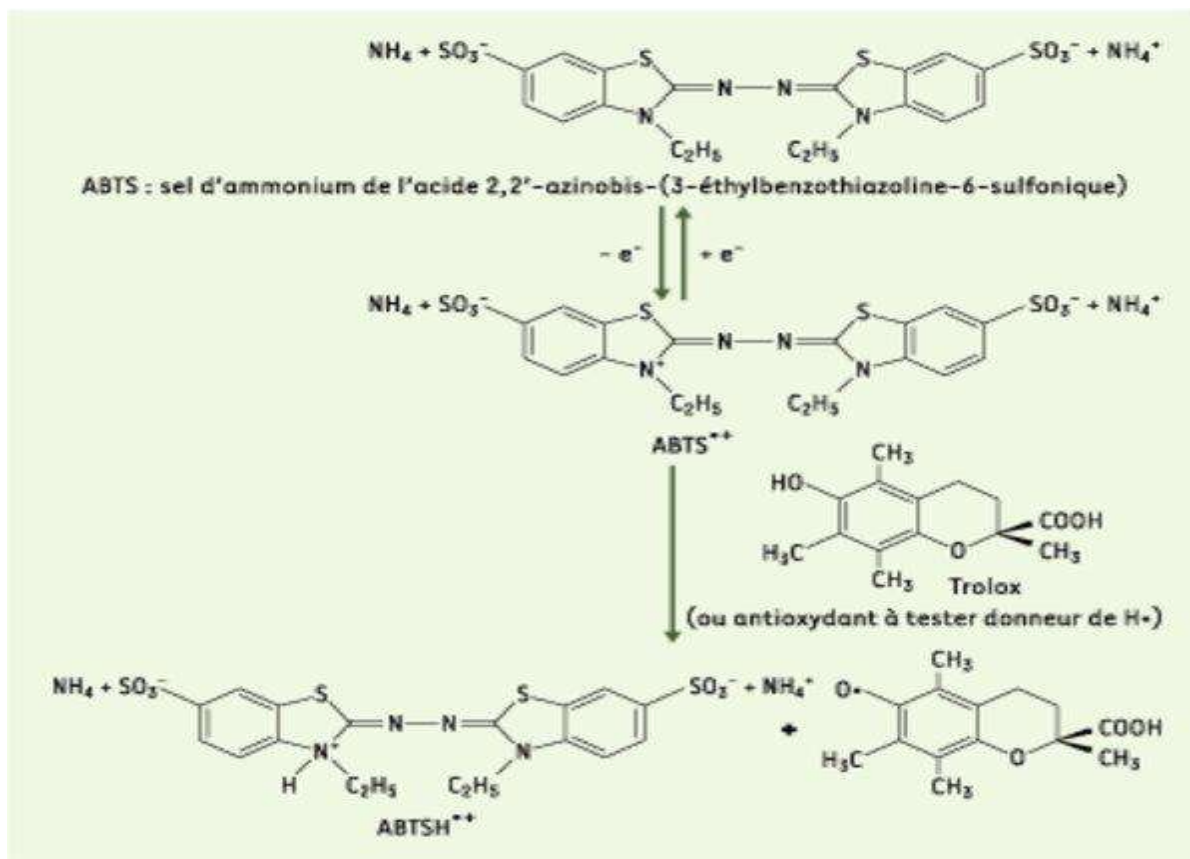


Figure III.7: Formation et piégeage du radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ par un antioxydant [27].

La capacité de l'antioxydant à piéger le radical libre est estimée en pourcentage de la décoloration d'ABTS en solution dans l'éthanol. Le pourcentage d'activité anti-oxydante a été déterminé selon l'équation 5.

$$I (\%) = [1 - (A_1 / A_0)] \times 100 \quad (5)$$

Avec :

$I (\%)$: le pourcentage d'inhibition

A_0 : absorbance de la solution du ABTS' en absence de l'extrait.

A_1 : absorbance de la solution de ABTS' en présence de l'extrait.

Les résultats ont été exprimés en IC_{50} qui est déterminée par le même mode de calcul précédemment, pour le test DPPH.

9. L'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des extraits *de la plante C. conglomeratus*, a été évaluée sur des bactéries référentielles de l'American Type Culture Collection (ATCC) de Gram-positif, et Gram-négatif en utilisant la technique de diffusion sur disques de papier Whatman [28,29].

9.1. Stérilisation du matériel

La stérilisation du matériel, tubes à essais éprouvette, pipettes et autres, se fait à l'autoclave à 120°C et pendant 15 min.

9.2. Les bactéries testées

Les différents extraits de plantes ont été testés sur des bactéries de type Gram-positif et sur des bactéries de type Gram-négative, dont la particularité morphologique est résumée dans le tableau III.1.

9.3. Evaluation de l'activité antimicrobienne

Les différentes souches bactériennes testées ont été repiquées dans des boîtes de pétri contenant de la gélose nutritive, puis incubées à l'étuve à 37°C entre 18 à 24 heures, afin d'obtenir une culture jeune de colonies isolées, qui ont servi à préparer la suspension bactérienne dans des tubes de 10 ml d'eau stérile.

Les différentes fractions de la plante *C. conglomeratus* ont été solubilisées dans le DMSO afin de préparer la solution mère de chaque extrait, à partir desquelles on a préparé une série de dilutions 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16 .

La préparation de l'inoculum est faite à partir de jeunes colonies et d'un milieu de culture MH; ce dernier est collé dans des boîtes de pétri de diamètre 90 mm, puis inoculé avec une suspension bactérienne pure. Le disque de papier Whatman N° 3 stérile de diamètre 6 mm a été imbibé par 10 µl d'extrait pour chaque concentration puis déposé à la surface de la gélose, ensemencée dans les boîtes de pétri, le disque imbibé par le DMSO a été employé comme un contrôle négatif. L'ensemble est incubé pendant 24 heures à 37 °C.

L'activité antibactérienne est déterminée par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque. L'existence d'une zone d'inhibition circulaire autour des disques, après 24 heures d'incubation, signifie qu'il n'y a pas de croissance de micro-organismes. Plus

la zone d'inhibition est grande plus le germe est sensible [30]. Tous les essais pour les différentes souches de bactéries, ont été réalisés de la même façon et à deux reprises.

Tableau III.1 : Les bactéries testées pendant l'évaluation d'activité antimicrobienne

	Bactérie	Référence	Habitat préférentiel	Pouvoir pathogène
Gram-positive	<i>Bacillus Subtilis</i>	ATCC 6633	-sol -l'intestin humain	Infections alimentaires, nosocomiales
	<i>Enterococcus Aureus</i>	ATCC 3315	- Commensale, -Tube digestif des humains et d'autres mammifères. -déclencher des inflammations chroniques de l'intestin	Infections mortelles chez l'homme et le singe, particulièrement dans un environnement hospitalier : le haut niveau de résistance naturelle aux antibiotiques de la bactérie contribue à sa pathogénicité.
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	ATCC 43300	Peau, cheveux Nasopharynx Périnée Poussières, air Aliments contaminés	Infections cutanées, plaies, brûlures, abcès Ostéites, ostéomyélites Endocardites Septicémies Infections pulmonaires infections alimentaires, nosocomiales
Gram-négative	<i>Escherichia Coli</i>	ATCC 25922	Matières fécales Aliments contaminés Eaux usées	Infections urinaires Plaies Septicémies Infections respiratoires Infections alimentaires, nosocomiales Gastro-entérite,
	<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	ATCC 7320	Sol, eau, plantes Voies respiratoires Matières fécales Réfrigérateurs Appareils sanitaires	Infections pulmonaires, Brûlures Plaies Septicémies Infections alimentaires, nosocomiales

10. L'activité antidiabétique (anti alpha amylase)

L'activité inhibitrice de l' α -amylase a été réalisée en utilisant la méthode de Kusano et al avec quelques modifications [31].

10.1. Solution de substrat

Le substrat utilisé est l'amidon soluble. La solution d'amidon a été préparé par dissolution de 200 mg d'amidon dans 25 ml d'hydroxyde de sodium NaOH, à une concentration de 0.4M chauffé dans l'étuve à 100°C pendant 5min, puis ajuster le pH à 7.0 , et compléter à 100 ml par l'eau distillé.

10.2. Solution enzymatique de l'alpha amylase

La solution enzymatique a été préparée en mélangeant l' α amylase (E.C.3.2.1.1) avec une solution tampon de phosphate (20 mM tampon de phosphate avec 6.7 mM NaCl, pH= 6.9), à partir de cette solution mère de concentration 230U/ml, nous avons préparé une solution d'activité enzymatique finale de α -amylase, dont le milieu réactionnel est de 3 U/ml.

10.3. Evaluation de l'activité inhibitrice de l'enzyme par les extraits phénoliques

Un volume de 40 μ l de substrat a été mélangé avec 20 μ l de l'échantillon et incubé pendant 3 min à 37 °C puis, lui en ajouté 20 μ l de solution enzymatique ; l'ensemble est incubé pendant 15 min à 37 °C. Après l'incubation, la réaction enzymatique a été arrêtée en ajoutant 80 μ l HCl (0.1M), 100 μ l d'indicateur iodé (2.5mM I₂ dans 1.5% KI) et 740 μ l l'eau distillée, par conséquent la couleur du milieu réactionnelle a été changée (Figure III.8).

La couleur bleu foncé indique la présence d'amidon, la couleur jaune indique l'absence d'amidon. En présence d'inhibiteur à tester (les extraits), l'amidon ajouté au mélange enzymatique n'est pas attaqué ou fractionné, et il garde sa couleur initial (bleu foncé), alors qu'en à l'absence de l'inhibiteur, le mélange réactionnel est devenu de couleur jaunâtre indiquant ainsi que l'amidon est complètement consommé et hydrolysé par l'enzyme α -amylase [32].

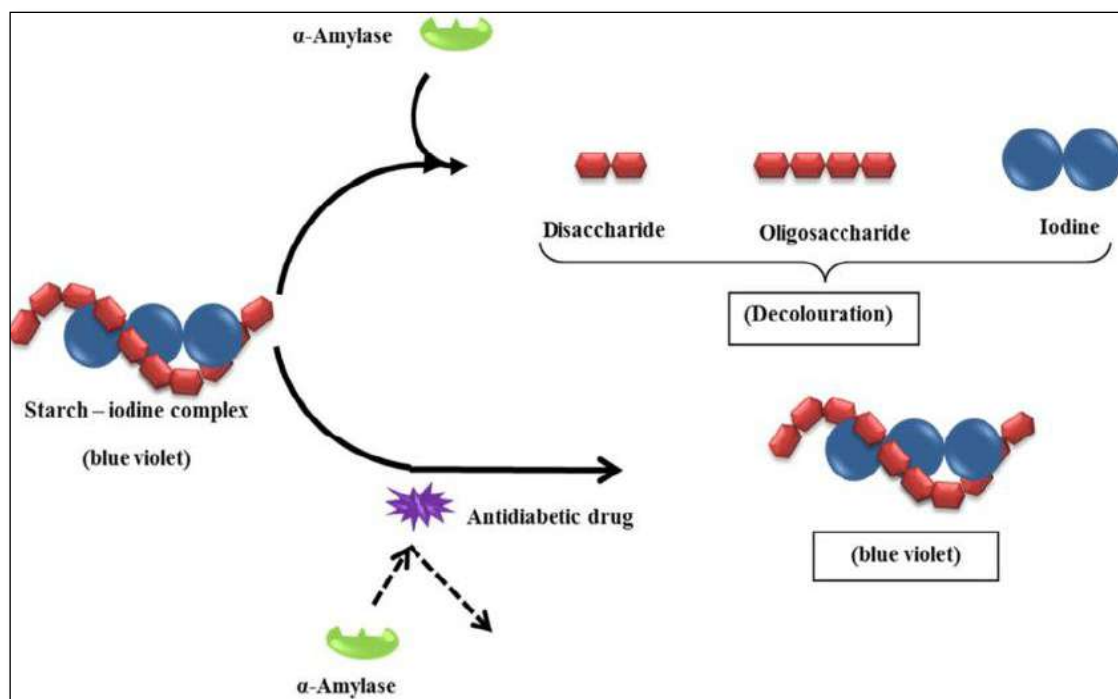


Figure III.8 : Activité antidiabétique *in vitro* par test d'amidon-iodure

L'absorbance des échantillons est mesurée à 630 nm. Le médicament comparatif antidiabétique utilisé pour validation de l'activité inhibitrice des extraits par l'Acarbose comme étant un produit connue.

Pour éliminer l'absorbance produite par les extraits de la plante; des contrôles à blancs des extraits sans enzyme ont été enregistré, où leurs absorbances ont été mesurés initialement.

Le pourcentage d'inhibition de l'alpha-amylase a été calculé par la formule suivante [33] :

$$I (\%) = \left[1 - \left(\frac{A_2 - A_1}{A_4 - A_3} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

Avec :

A_1 : Représente l'absorbance de α -amylase, de l'échantillon et le substrat

A_2 : Représente l'absorbance de l'échantillon et le substrat

A_3 : Représente l'absorbance de α -amylase et le substrat

A_4 : Représente l'absorbance de substrat.

Les résultats sont exprimés en IC_{50} qui est définie comme étant la concentration d'extrait nécessaire pour inhiber 50% de l'activité de l'enzyme.

11. L'activité anti-acétylcholinestérase (anti-AChE)

L'évaluation des activités anti-AChE d'un produit peut se réaliser selon plusieurs méthodes colorimétriques. Au cours de cette étude, l'activité anti-acétylcholinestérase des extraits phénoliques a été évaluée par la méthode d'Ellman.

11.1. Principe du test d'Ellman

Ce test est appelé aussi méthode de la détermination quantitative des peptides par Sulfhydryle (-SH). Il s'agit d'un protocole standard pour la détermination des thiols libres.

Le test d'Ellman est basé sur le fractionnement de l'acétylthiocholine par l'AChE pour produire de la thiocholine. Cette dernière va réagir avec le 5,5'-dithiobisnitrobenzoate (DTNB) pour former un anion de couleur jaunâtre, de 5-thio-2-nitrobenzoate (Figure III.9).

En présence d'un inhibiteur enzymatique, cette réaction permet d'étudier les paramètres cinétiques et par la suite de quantifier l'inhibition exprimée par son IC_{50} qui est la concentration diminuant l'activité enzymatique à moitié.

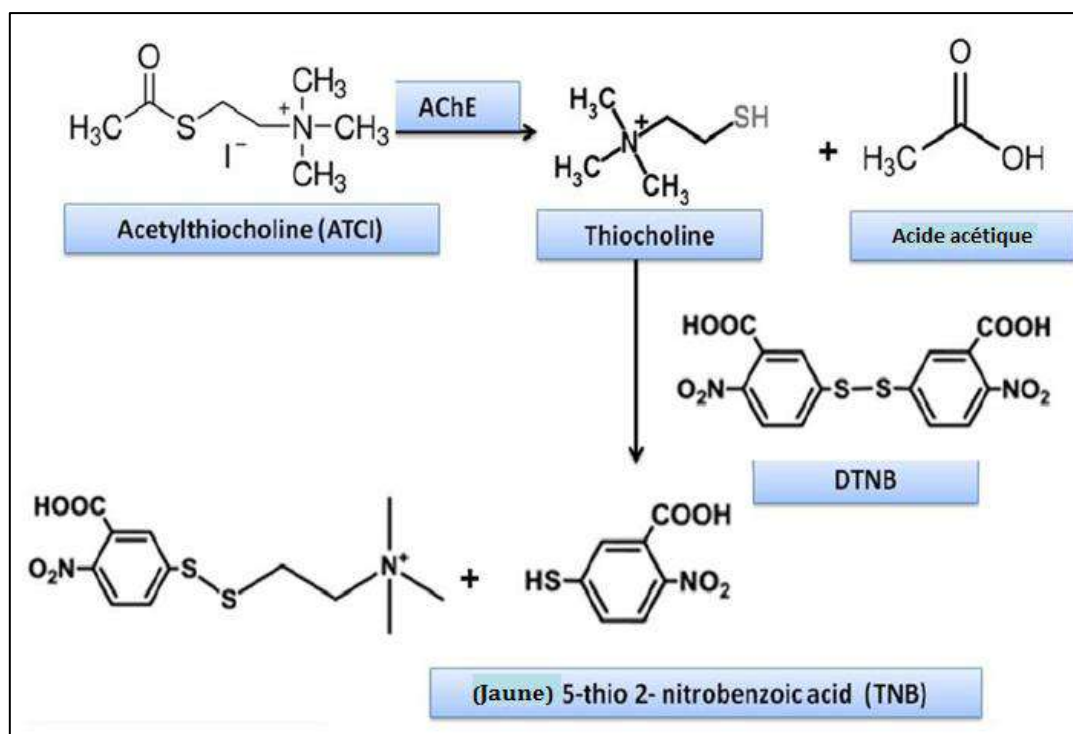


Figure III.9 : Réaction colorimétrique d'Ellman

11.2. Evaluation de l'activité inhibitrice de l'enzyme par les extraits phénoliques

L'activité a été mesurée en suivant la méthode décrite par Ferreira et al. Avec quelques modifications. [34, 35].

En effet, trois solutions tampons ont été préparés : le tampon A (50 mM d'hydroxyméthyl aminométhane Tris-HCL, pH= 8), le tampon B (tampon A contenant 0.1% de sérum albumine bovine) et le tampon C (tampon A contenant 0.1 M NaCl et 0.02M MgCl₂).

Le mélange constitué de 375 µl de tampon B (50 mM Tris-HCl, pH=8, contenant 0.1% de sérum albumine bovine), 20 µl d'extrait et 25 µl de la solution d'enzyme (AChE, 0,28 U / ml), a été incubé pendant 15 min à 37°C. Par la suite, 80 µl de la solution ATCI (0,15 mM d'acétylthiocholine iodide) et 500 µl de réactif d'Ellman DTNB (0.3 mM de 5,5'-dithiobisnitrobenzoate) ont été ajoutés. Le mélange final a été incubé pendant 30 min à 37°C.

L'absorbance du mélange est à 405 nm. Le donepezil est utilisée comme un contrôle comparatif, les résultats sont exprimés en IC₅₀.

Le pourcentage d'inhibition de l'enzyme acétylcholinestérase a été calculé en utilisant l'équation suivante [36] :

$$I (\%) = [1 - (A_1 / A_0)] \times 100 \quad (7)$$

Où,

I% : Le pourcentage d'inhibition

A₀ : absorbance de la solution enzymatique en absence de l'extrait.

A₁ : absorbance de la solution enzymatique en présence de l'extrait.

Références bibliographiques :

- [1] Dupont F & Guignard J. Abrégés de pharmacie. Botanique: les familles de plantes. 15^{ème} édition; 2012.
- [2] Isabel L, Kenneth B, Marc R, Win H, Goetghebeur P. Towards a new classification of the giant paraphyletic genus *Cyperus* (Cyperaceae): phylogenetic relationships and generic delimitation in C4 *Cyperus*. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 2013; 172: 106–126.
- [3] Verloove F. A conspectus of *Cyperus* s. (Cyperaceae) in Europe (incl. Azores, Madeira and Canary Islands), with emphasis on non-native naturalized species. *J. Plant Taxon. Geogr.* 2014; 69 (2): 179–223.
- [4] Swen F, Regina B, Christian B. Biological flora of Central Europe: *Cyperus esculentus* L. *Biological flora of Central Europe*. 2016; 23: 33–51.
- [5] Ghaferah H, Amani S, Monerah R. Anticandidal activity of the extract and compounds isolated from *Cyperus conglomeratus* Rottb. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2018; 26: 891–895
- [6] Defelice M.S.. Yellow Nutsedge *Cyperus esculentus* L Snack Food of the Gods. *Weed Technology*. 2002; 16:901-907.
- [7] Judd A, Campbel L, Kellog S. *Relations phylogéniques entre les angiospermes. Botanique Systématique - Une perspective phylogénétique*. De Boeck Université, 1ère édition. 2002: 210-216.
- [8] Jauzein P. Les souchets tubéreux : "comestible" ou "rond", il faut apprendre à les connaître. *Phytoma*. 1996 ; 484:27-31.
- [9] Lakhdari W., Dehliz A., Acheuk F. Ethnobotanical study of some plants used in traditional medicine in the region of Oued Righ (Algerian Sahara). *Journal of Medicinal Plants Studies*; 2016; 4(2): 204-211
- [10] Ozenda P. Flore et végétation du Sahara, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Cornell, 2004 : 662p
- [11] Lakhdari F. Atlas floristique de la vallée de l'Oued Righ par écosystème, 2010 :16 p
- [12] Hertog M.G., Feskens E.J., Hollman P.C., Katan M.B., Kromhout D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet*, 1993; 342: 1007-1011.
- [13] Abe E., Delye S.G., Alvaez J.C. Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés Liquid-liquid extraction : theory, applications and difficulties *Annales de Toxicologie Analytique*, 2010; 22(2): 51- 59.
- [14] Khan, F.A., Hussain, I., Farooq, S. Phytochemical screening of some Pakistanian medicinal plants. *Middle-East J. Sci. Res*. 2011; 8(3): 575–578.

- [15] Archana P., Samatha T., Mahitha B. Preliminary phytochemical screening from leaf and seed extracts of *Senna alata* L. Roxb-an Ethnomedicinal plant.. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Research*. 2012; 3 (3): 82-85
- [16] Sami U. 2017. Methanolic extract from *Lespedeza bicolor*: potential candidates for natural antioxidant and anticancer agent, *Journal of Tradit Chin Med* 37:444-451
- [17] Gali L, Bedjou F. 2019. Antioxidant and anticholinesterase effects of the ethanol extract, ethanol extract fractions and total alkaloids from the cultivated *Ruta chalepensis*, *South African Journal of Botany*. 120, 163-169
- [18] B Sun, Ricardo J M, Spranger I (1998) Ritical Factors of Vanillin Assay for Catechins and Proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(10):4267- 4274.
- [19] Nenadis N., Tsimidou M. 2002. Observation on Estimation of Scavenging Activity of Phenolic Compounds Using Rapid 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•) Tests. *Journal of the merican Oil and Chemistry*. 79 (12): 1191-1194.
- [20] Sendra J-M., Sentandreu E., Navarro J-L. Reduction Kinetic of the free stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) for determination of the antiradical activity of citrus juices. *European Food Research and Technology*. 2006; 223: 615-624.
- [21] Liu H., Qiu N., Ding H., Yao R. Polyphenols contents and antioxidant capacity of 68 Chinese herbals suitable for medical or food uses. *Food Research International*. 2008; 6: 123–155.
- [22] Pitikan W, Junniphaphorn Ni, Natthawut T. Comparison the bioactive compounds their activites between longan and litchi seeds extracts, 1st Mae Fah Luang University International Conference. 2012 :1-7
- [23] Mansouri, A., Embarek, G., Kokkalou, E., Kefalas, P. Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (*Phoenix dactylifera*). *Food Chemistry*.2015; 89: 411-420.
- [24] Villano D., Fernandez-Pachon MS., Moya ML., Troncoso AM., Garcia-Parrilla MC. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*. 2007 ; 71: 230-235.
- [25] Parameswari P., Devika R., Vijayaraghavan P. In vitro anti-inflammatory and antimicrobial potential of leaf extract from *Artemisia nilagirica* (Clarke) Pamp. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2019; 26: 460–463.
- [26] Feizbakhsh, A., Naeemy, A. Chemical composition of the essential oil of *Cyperus conglomeratus* Rottb. From Iran. *E-J. Chem*. 2011; 8 (1): 293–296
- [27] Zhen J, Villani TS, Guo Y, Qi Y, Chin K, Pan MH, Ho CT, Simon JE, Wu Q. Antioxidant capacity, total phenolic content and anti-inflammatory activity of *Hibi sabdariffa* leaves. *Phytochemistry*. 2016; 190:673-680.
- [28] Doughari J. H., Pukuma M.S., De N. Antibacterial effects of *Balanites aegyptiaca* L. Drel. and *Moringa oleifera* Lam. on *Salmonella typhi*, *African Journal of biotechnology*, 2007; 6 (19): 2212 - 2215.

- [29] Hambaba L., Boudjellal K., Abdeddaim M. Étude in vitro des activités antimicrobienne et antioxydante des extraits du fruit d'*Elaeagnus angustifolia* L. *Phytothérapie*. 2012; 10:350-356
- [30] Eruygur N., Koçyiğit U.M., Taslimi P. Screening the in vitro antioxidant, antimicrobial, anticholinesterase, antidiabetic activities of endemic *Achillea cucullata* (Asteraceae) ethanol extract. *South African Journal of Botany*. 2019; 120: 141–145
- [31] Kusano, R., Ogawa, S., Matsuo, Y., Tanaka, T., Yazaki, Y., Kouno, I. α -Amylase and lipase inhibitory activity and structural characterization of acacia bark proanthocyanidins. *J. Nat. Prod.* 2010. 74: 119–128.
- [32] Jijith U.S. and Jayakumari S. Recent advances and methods for *in vitro* evaluation of antidiabetic activity: A review. *Int. J. Res. Ayurveda. Pharm.* 2017; 8(1): 81-87.
- [33] Jiao.Y, Chang.L, Hengjian.C, Dongyu.G, Zhenni.J, Xinfen.G, Tianb.J, Menga.Y. Identification and theoretical explanation of chemical composition against α -amylase in the n-hexane extract from *Sargassum fusiforme*. *Algal Research*. 2019; 43: 101642
- [34] Ellman, G.L., Courtney, K.D., Andres, V., Featherstone, R.M., A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochem. Pharmacol.*, 1961; 7: 88-95.
- [35] Ferreira, A., Proença, C., Serralheiro, M.L.M., Araújo, M.E.M., The in vitro screening for acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity of medicinal plants from Portugal. *J. Ethnopharmacol.*, 2006; 108: 31-37.
- [36] Oumayma A, Mohamed B, Chokri Messaoud. Essential oil composition in natural populations of *Pistacia lentiscus* L. from Tunisia: Effect of ecological factors and incidence on antioxidant and antiacetylcholinesterase activities. 2016; 91: 56-65.

Méthodes d'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion des extraits aqueux de la plante

1. Préparation des extraits aqueux

Les extraits aqueux des différentes parties de la plante ; les feuilles, les tiges et les racines, ont été obtenus par un simple procédé, les trois parties de la plante sont collectées, séchées puis broyées sous forme d'une poudre de fine granulométrie, l'extrait est préparé par la macération de 50g de la poudre en question dans 500ml de l'eau distillée pendant 24 heures, l'extraction est effectuée à trois reprises de façon successive, après la filtration et la récupération de l'extrait on lui ajoute de l'acide chlorhydrique HCl de façon à préparer une solution mère d'une fois molaire, 1M de HCl.

Les différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère, ils sont à un pourcentage volumique.

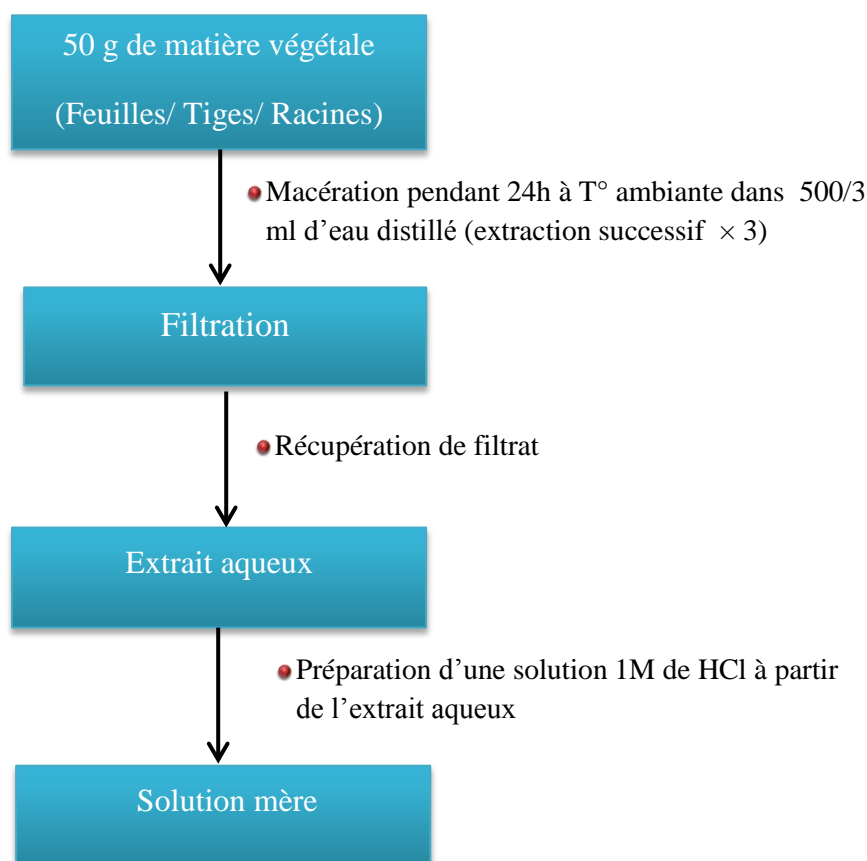


Figure IV.1 : Protocole de préparation des extraits aqueux

2. Préparation d'échantillon XC70 :

L'acier XC70 est très utilisé dans l'industrie pétrolière, sa composition chimique est présentée dans le tableau IV.1 [1].

On a utilisé un matériau sous forme cubique de taille 2.44cm×1.86 cm×1.40cm pour la méthode de perte de masse et sous forme cylindrique pour des mesures électrochimiques 1.5cm² ×1.4 cm, le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse (P 225 U) puis au papier abrasif de granulométrie décroissante de 60-2000, ensuite rincés à l'eau distillée et séchés avec un chiffon propre.

Tableau IV.1 : composition chimique de l'acier XC70

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fer
Valeur % (×10 ⁻³)	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste

3. Techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion

3.1 Etude gravimétrique

La méthode de perte de masse consiste à exposer les échantillons à un milieu corrosif pendant une durée déterminée et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Ces essais de perte de poids sont effectués par fixation d'un échantillon sur un file support en polymère dans un bêcher contenant 70 ml de l'électrolyte. Les échantillons utilisés sont rectangulaires et ils subissent un rinçage à l'eau distillée et un séchage avant et après chaque essai.

Par cette méthode on a optimisé les conditions d'utilisations des extraits aqueux des feuilles, des tiges et des racines dans un milieu corrosif 1M HCl qui sont :

- Le temps d'immersion
- La concentration de l'extrait
- La température

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier XC70 immergé dans une solution 1M HCl en présence et en absence l'inhibiteur de corrosion.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est déterminée par les formules suivantes [2]:

$$V_{\text{corr}}(\text{g/cm}^2\text{min}) = \frac{\text{perte de masse en (g)}}{\text{Surface (cm}^2\text{)} \times \text{Temps (min)}} = \frac{(m_0 - m)}{S \times t} \quad (9)$$

$$V_{\text{corr}}(\text{mm/an}) = \frac{5256000 \times (m_0 - m)}{S \times t \times d} \quad (10)$$

Où m_0 et m représentent le poids de l'échantillon avant et après l'immersion dans la solution testée en (g), S est la surface de l'échantillon en (cm^2), t le temps d'immersion (min) et d est la masse volumique de fer en (g/cm^3).

L'efficacité inhibitrice (IE%) est été déterminé en utilisant l'équation 11[3].

$$\text{IE\% (v)} = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \quad (11)$$

Avec V_0 et V sont la vitesse de corrosion en l'absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

3.2 Méthodes électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de la corrosion et le processus électrochimique.

Les techniques électrochimiques ont permis d'accéder aux vitesses de réaction et aux valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert,...).

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion de XC 70 a été réalisée par méthodes électrochimiques tels que : la méthode de polarisation et la méthode de EIS.

3.2.1 Appareillage

Les différents appareils utilisés pour nos analyses électrochimiques sont: un potentiostat Volta laboratoire PGZ 301 couplé à un ordinateur équipé du logiciel "Volta Master 4" et l'Origine 8. L'appareil PGZ 301 est constitué d'une :

- Cellule électrochimique : C'est une cellule de double paroi en verre qui a un volume de 500 ml. La double paroi permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté
- Une électrode de référence au calomel standard
- Une contre électrode en platine, de grande surface
- Une électrode de travail, constituée d'acier XC 70 et d'une surface de 1 cm^2

3.2.2 Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Le potentiel en circuit ouvert ou le potentiel libre est une grandeur électrochimique mesurable, elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information qui indique le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide.

La mesure de potentiel libre permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique) [4,5].

L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps.

Dans notre cas, 30 minutes sont nécessaires pour atteindre cet équilibre. La valeur du potentiel libre est le potentiel abondant mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

3.2.3 Les courbes de polarisation de Tafel

Dans cette méthode, les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont obtenues en mode potentiodynamique; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -750 à -200 mV, avec une vitesse de balayage de 0.2 mV /s. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Le tracé des courbes intensité-potentiel permet la détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), la vitesse de

corrosion (V_{corr}), les pentes cathodiques (bc) et anodiques (ba) de Tafel et par conséquent le taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. L'efficacité inhibitrice $IE_T\%$ est calculée à partir de la relation suivante:

$$IE_i\% = (I_{0\text{corr}} - I_{\text{corr}}) \times 100 / I_{0\text{corr}} \quad (12)$$

Avec : $I_{0\text{corr}}$ et I_{corr} représentent respectivement les densités de courant de corrosion qui sont déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

3.2.4 La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 minutes d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1M. Le système électrochimique et les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que ceux des courbes de polarisation.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 Mv crête à crête, dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 40 mHz. Toutes les mesures électrochimiques sont étudiées à 298 K en utilisant 350 ml d'électrolyte.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion (E_{corr}), nous avons accédé aux résistances de transfert de charge (R_t), aux capacités de la double couche (C_{dl}) et aussi l'efficacité d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

L'efficacité de l'inhibiteur est déterminée par la formule suivante :

$$IE_{Rct}\% = (1 - (R_{0t} / R_t)) \times 100 \quad (13)$$

Avec: R_{0t} et R_t sont les résistances de transfert de charge en l'absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels.

La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la fonction de l'impédance de l'élément constant de phase (CPE) qui est décrite par des expressions suivante :

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (14)$$

$$A = (C R_t)^n / R_t \quad (15)$$

Avec A est un facteur de proportionnalité, tandis que n a une signification de déphasage et $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist) [7].

L'équation de l'impédance de l'élément constant de phase (CPE) fournit des informations au sujet du degré de non idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet donc de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal et d'un CPE qui traduit des hétérogénéités de surface.

4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Un isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution.

Ils existent plusieurs types d'isothermes d'adsorption dont trois sont couramment utilisés, il s'agit de l'isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin [8,9].

4.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de l'isotherme de Langmuir est le plus répandu dans la description des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse lors des processus de corrosion ou d'inhibition de la corrosion.

Ce modèle suppose qu'il existe à la surface de l'acier témoin un nombre fixe de points touchés par la corrosion, qui présentent des sites énergétiquement identiques. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule et les interactions entre les particules adsorbées considérées comme négligeables, l'énergie d'adsorption est constante car elle est indépendante du taux de recouvrement de la surface (θ) [10].

La vitesse d'adsorption (V_{ads}) est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction des sites d'adsorption non occupée ($1-\theta$), elle est représentée par l'équation suivante:

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta) C_{inh} \quad (16)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés (θ) par les molécules adsorbés et elle est représentée par l'équation :

$$V_{\text{des}} = K_{\text{des}} \theta \quad (17)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales, après un petit réarrangement l'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$C_{\text{inh}} / \theta = 1/K + C_{\text{inh}} \quad (18)$$

Avec K est le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre adsorption-désorption.

4.2 Isotherme Temkin

Le modèle de Temkin suppose qu'il y a une attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface, dans ce type d'isotherme, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat et les constantes de vitesse chimiques sont en fonction du taux de recouvrement (θ).

L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$k / C_{\text{inh}} = \frac{\exp(\alpha\theta) - 1}{1 - \exp(\alpha(1-\theta))} \quad (19)$$

Avec α une constante d'interaction entre particules adsorbées.

4.3 Isotherme Frumkin

Le modèle de Frumkin est établi par une méthode statistique et tient en compte les interactions entre les moléculaires adsorbées et le degré d'hétérogénéité de la surface. Il est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(f\theta) = k \times C_{\text{inh}} \quad (20)$$

Avec f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption.

Références bibliographiques :

- [1] Rahim.O, Chaouch.K., Touhami.I. POUVOIR INHIBITEUR DE LA COROSION AQUEUSE PAR QUELQUES AMINES FERROCENIQUES. *J. Annales des Sciences et Technologie*. 2013 ; 5 (1) : 18-27.
- [2] Nathiya.R.S, Vairamuthu.R . Evaluation of Dryopteris cochleata leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H₂SO₄ .*J. Petroleum*. 2017; 26: 313–323
- [3] A Singh, I Ahamad, MA Quraishi. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. *J. Chemistry*. 2016; 9 : 1584–1589.
- [5] Mendibide, C. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique. Thèse génie de matériaux, INSA de Lyon. 2003.
- [6] Bommersbach, P., Alemany-Dumont, C., Millet, J. P., & Normand, B.. Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*. 2005; 51(6) :1076-1084
- [7] Tsuru T, haruyama S, Boshoku G.. A corrosion monitor based on impedance method. *J. Jap. Soc. Corros. Engng*. 1978; 27: 573.
- [8] Dehghani.A., Bahlakeh.G, Ramezanzadeh.B., Ramezanzadeh.M. Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2019; 277: 895–911
- [9] Fouda AS, Etaiw SH, Elnggar W. Punica Plant extract as Green Corrosion inhibitor for C-steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2014; 9 :4866 – 4883.
- [10] Landolt D. Corrosion et Chimie de Surface des Metaux. Traite des materiaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.1993.

**PARIE RESULTATS
ET DISCUSSIONS**

Résultats d'évaluation de l'activité biologique des extraits phénoliques de la plante

1. Résultats de l'enquête ethnobotanique

L'enquête ethnobotanique fait ressortir que la plante *Cyperus conglomeratus* entre dans la composition de plus de dix-neuf applications phytothérapeutiques (Tableau V.1), ayant des vertus très diversifiées, telles que calmante (9% parmi la totalité des recettes), laxative (9%), stomachique (9%), vermifuge (9%) etc. Ces vertus sont représentées par la figure V.1, cité ci-dessous.

Tableau V.1 : Utilisation phytothérapeutique de la plante *Cyperus Conglomeratus*

N° Recette	Composition du remède	Mode d'application	Mode de préparation	Caractéristiques du remède	Sexe concerné	Tranche d'âge	Partie utilisée
1	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Stomachique Vermifuge	♂ + ♀	B + A	F + T
2	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Antiémétique	♂ + ♀	B+E+Ad+A+V	F + T
3	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Excitant Stimulant	♂ + ♀	Ad+A+V	F + T
4	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Diurétique diurèse	♂	A + V	F + T
5	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Désagrégant	♂ + ♀	A + V	F + T
6	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Decoction	Galactagogue	♀	A	F + T
7	<i>C. conglomeratus</i>	Affusion	Decoction	Calmant Laxative	♂ + ♀	A + V	PE
8	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Antipyrétique Réfrigérant	♂ + ♀	B+E+Ad+A+V	R
9	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Tisane	Améliorant	♀	Ad + A	F + T
10	<i>C. conglomeratus</i>	Oral	Decoction	Laxatif Calmant Antinévralgique	♂ + ♀	A + V	PE

11	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Rosmarinus officinalis</i>	Oral	Tisane	Diurétique diurèse	♂	A + V	PE
12	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Rosmarinus officinalis</i>	Oral	Tisane	Fondant	♂ + ♀	A + V	F + T
13	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Rosmarinus officinalis</i>	Oral	Decoction	Stomachique Vermifuge	♂ + ♀	E+Ad+A+V	F + T
14	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Dianthus caryophyllus</i>	Oral	Tisane	Laxatif Calmant Antinévralgique	♂ + ♀	E+Ad+A+V	PE
15	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Dianthus caryophyllus</i>	Oral	Poudre	Stomachique Vermifuge	♂ + ♀	E+Ad+A+V	F + T
16	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Dianthus caryophyllus</i>	Oral	Bouille	Améliorant	♀	Ad + A	TP
17	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Olea europaea</i> + <i>Ricinus communis</i> + <i>sesamum indicum</i>	Dermique	Infusion	Balsamique Emollient	♀	E+Ad+A+V	PE
18	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Phoenix dactylifera</i> L	Pommade Onction	Cataplasme	Balsamique Clarifiant	♀	Ad + A	R
19	<i>C. conglomeratus</i> + <i>Crataegus laevigata</i> + <i>Olea europaea</i>	Oral	Tisane	Hypotension	♂ + ♀	A + V	R

A : Adultes; Ad : Adolescents; V : Personnes âgées; E : Enfants; B : Bébés ; F : feuille ; T : tige ; R : racine ; PE : plante entière ; Mâle : ♂ ; Femelle : ♀

Dans les 19 remèdes, la plante *Cyperus conglomeratus* est fortement consommée par rapport à d'autres plantes médicinales avec un taux de 58%, ainsi qu'avec d'autres plantes, telles que : *Rosmarinus officinalis* (11%), *Dianthus caryophyllus* (11%) et *Olea europaea* avec un pourcentage de 8%, montrent la prédominance et l'efficacité de la plante a été étudié dans les différents remèdes préparés (Figure V.2).

Afin de faciliter l'administration du principe actif appliqué dans les ingrédients des remèdes, plusieurs modes de préparations ont été employés. Desquels sont ainsi administrés sous forme de tisane, cataplasme, décoction ou infusion. La tisane et la décoction sont les modes de préparation les plus utilisés avec les taux respectivement de 58% et 26%, la figure V.3 montre et récapitule les statistiques des différents modes appliqués à ces remèdes.

D'une part, Les résultats montrent, que les parties aériennes de la plante, feuilles et tiges, accaparent la plus grande partie dans la préparation des remèdes, avec un taux de 78 % du total des parties-de la plante contre 22% utilisé pour les racines (Figure V.4).

Et d'autre part, l'utilisation de la plante médicinale *Cyperus conglomeratus* est orientée vers toutes les tranches d'âge, avec une prédominance chez les personnes adultes de 28% de la population, ainsi que les personnes âgées 28% et les jeunes adolescents 27%. Cependant, pour les enfants et les bébés on note des taux plus faibles, respectivement de 11% et 6% (Figure V.5).

Concernant l'utilisation de la plante selon le sexe, on remarque que 55% des remèdes contenant la plante *Cyperus conglomeratus* ont été utilisés par les femmes de toutes catégories (Figure V.6). Il est à noter que, d'après les statistiques de plusieurs enquêtes, c'est le sexe féminin qui est le plus grand utilisateur des plantes médicinales par rapport au sexe masculin [1].

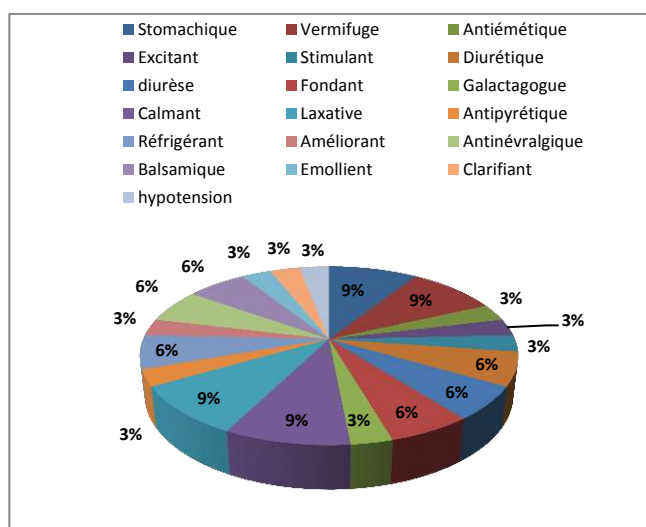


Figure V.1 : Propriétés thérapeutiques de la plante *C.conglomeratus*

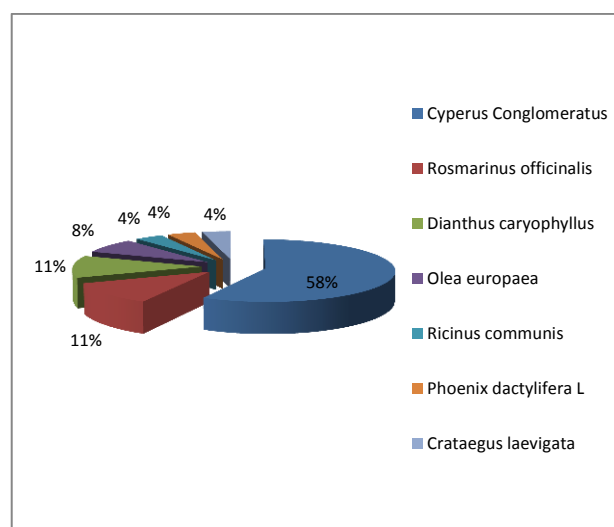


Figure V.2: Pourcentage d'utilisation des plantes dans les remèdes à base de *C. conglomeratus*

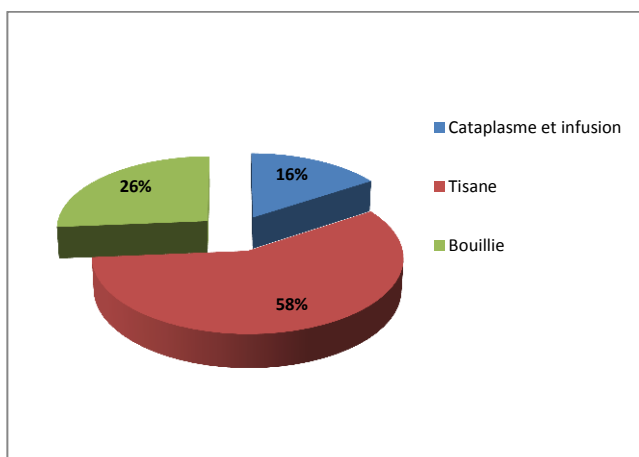


Figure V.3: Mode de préparation des remèdes à base de *C.conglomeratus*

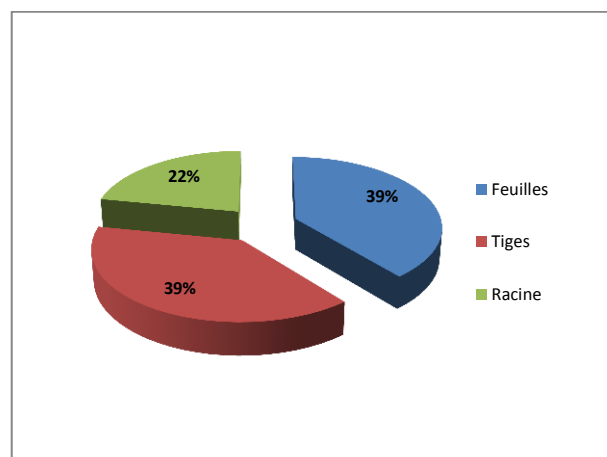


Figure V.4: Parties utilisées de la plante *C.conglomeratus* dans les remèdes

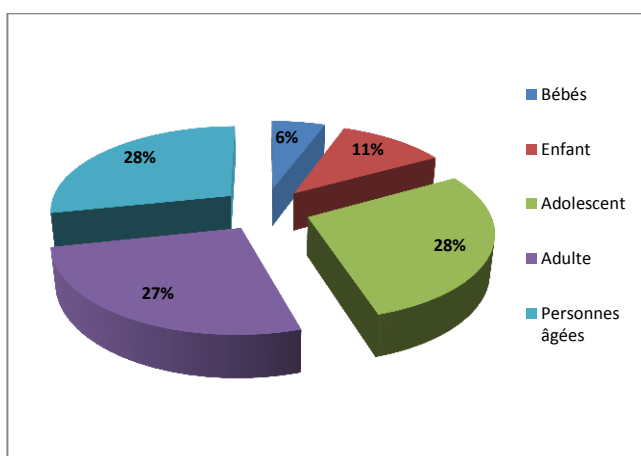


Figure V.5: L'utilisation selon l'âge des remèdes de *C.conglomeratus*

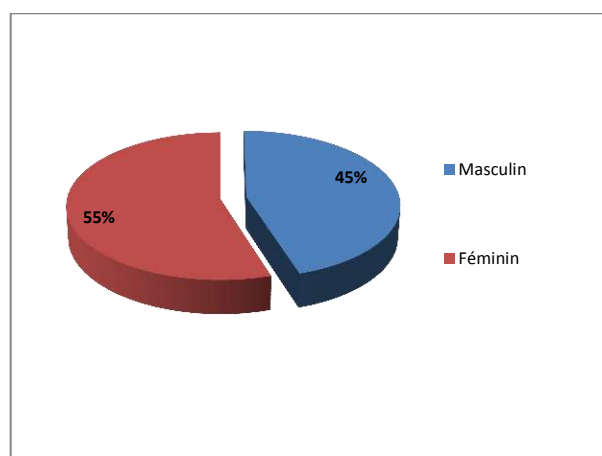


Figure V.6 : L'utilisation des remèdes à base de *C.conglomeratus* selon le sexe

2. Le rendement d'extraction

Afin d'augmenter le rendement d'extraction des substances chimiques, on a utilisé l'extraction hydro-méthanolique, car l'utilisation combinée d'eau et de solvant organique peut faciliter l'extraction de produits chimiques solubles dans l'eau et / ou les solvants organiques [2].

Le rendement d'extraction des extraits phénoliques de la plante *C.conglomeratus* est calculé en fonction de la matière végétale, obtenue à partir de la plante. Les rendements obtenus sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Tableau récapitulatif regroupant les rendements des différents extraits

Extrait	Fraction chloroformique	Fraction d'acetate d'ethyle	Fraction butanolique
Rendement	0.75%	0.574%	11.31%

D'après le tableau V.2, les rendements d'extraction par chloroforme et d'acétate d'éthyle sont faibles, tandis que le rendement d'extraction par le n-butanol est important, cela peut être due à la richesse de la plante, structurée en composés polaire.

La différence de rendement d'extraction des polyphénols, provenant de la matière végétal, est due à la structure des composés phénoliques, et leurs solubilités dans des solvants de polarités différentes.

3. Criblage phytochimique

L'enquête ethnobotanique nous a permis de déduire que la partie aérienne de la plante étudiée est la partie la plus utilisée, dans la préparation des différents remèdes thérapeutiques, à base de cette plante, ce qui est dû probablement aux principes actifs présents dans ses différents constituants phytochimiques [3].

Afin de déceler les principales familles de produits naturels existants dans la partie aérienne de la plante, nous avons réalisé un criblage phytochimique sur les différents extraits organiques issus de ses parties aériennes. Le tableau V.3, cité ci-dessous récapitule les résultats obtenus dans cette analyse.

Le criblage phytochimique primaire de *Cyperus conglomeratus* vérifie donc l'absence des alcaloïdes et la présence des phénols, flavonoïdes, tanins ; stérols et glycosides, en une quantité appréciable, dans les trois fractions phénoliques, ainsi que les saponines qui ont été détectés dans la fraction chloroformique, et la fraction d'acétate d'éthyle en quantités variables. Par contre, les essais de terpénoïdes et des coumarines ont donné des résultats négatifs pour la fraction d'acétate d'éthyle et la fraction butanolique.

Tableau V.3 : Criblage phytochimique des fractions de la plante *Cyperus conglomeratus*

Famille chimique	Fraction chloroformique	Fraction d'acétate d'éthyle	Fraction butanolique
Phénols	+++	+++	+++
Flavonoïdes	+++	+++	+++
Tanins	+++	+++	+++
Glycosides	++	+	++
Stérols	+	+	+
Saponines	++	+	-
Coumarines	+	-	-
Terpénoïdes	+	-	-
Alcaloïdes :	-	-	-
Mayer	-	-	-
Wanger	-	-	-
FeCl ₃	-	-	-
+++ : Présence en forte quantité ++ : Présence en quantité moyenne + : Présence en faible quantité -: Absence			

Ces résultats sont en rapport à ceux trouvés par Ghaferah et al. , dans leurs études faites sur la même espèce de plante, récoltée de l'Arabie Saoudite, leurs résultats montrent la présence en quantités considérables de flavonoïdes, tanins, stérols et glucides, et une absence totale d'alcaloïdes, cardinolides, saponines et anthraquinones.

Leurs analyses chromatographiques ont montrés que la matière saponifiable de la plante fait apparaitre la présence de quatorze acides gras en proportions variables, dont le composé majoritaire est l'acide stéarique [4].

4. Analyses quantitatives des phénols totaux, des flavonoïdes totaux et les tanins condensés

La concentration des phénols totaux, des flavonoïdes totaux et les tanins condensés ont été déterminée pour les différents extraits phénoliques de la plante *C.conglomeratus*, en utilisant plusieurs réactifs (Folin-Ciocalteux, le chlorure d'aluminium etc..).

Les résultats des analyses colorimétriques sont illustrés dans le tableau V.4; ils sont obtenus à partir des valeurs d'absorbance des solutions d'extraits, par rapport aux solutions standards ; d'acide gallique pour phénols totaux (voir figure V.7), de quercétin pour les flavonoïdes (voir figure V.8) et de catéchine pour les tanins condensés (voir figure V.9).

Tableau V.4 : La quantité des phénols totaux, des flavonoïdes totaux et des tanins condensés dans les extraits

Extraits	Teneurs de phénols ($\mu\text{g GAE/g}$)	Teneurs de flavonoïdes ($\mu\text{g QE/g}$)	Teneurs de tanins condensés ($\mu\text{g CE/g}$)
Extrait chloroformique	122.31 ± 7.743	17.25 ± 0.49	5.52 ± 0.054
Extrait d'acétate d'éthyle	244.33 ± 7.24	22.52 ± 0.14	104.56 ± 5.09
Extrait butanolique	2018.37 ± 66.77	28.83 ± 0.39	371.80 ± 1.25

Ces analyses montrent que la teneur totale en phénols est largement supérieure à celles des flavonoïdes et les tanins condensés, dans les différents extraits de la plante étudiée.

Les résultats indiqués dans le tableau V.4, montrent que dans l'extrait butanolique, contient une quantité de phénols de $2018.37 \pm 66.77 \mu\text{g GAE/g}$, de flavonoïdes $28.83 \pm 0.39 \mu\text{g QE/g}$ et de tanins condensés $371.80 \pm 1.25 \mu\text{g CE/g}$, ils sont plus élevés que les quantités trouvées dans les extraits d'acétate d'éthyle et chloroformique.

D'autre part, la quantité la plus faible en flavonoïdes et en tanins condensés ont été enregistrés dans l'extrait chloroformique respectivement de $17.25 \pm 0.49 \mu\text{g QE/g}$ et de $5.52 \pm 0.054 \mu\text{g CE/g}$.

Le contenu en polyphénols pour les différents extraits de la plante est classé selon l'ordre décroissant suivant : l'extrait butanolique > l'extrait d'acétate d'éthyle > l'extrait chloroformique.

La variabilité dans les quantités des composés phénoliques entre les extraits peut être la cause de la nature du solvant utilisé pour l'extraction. D'après plusieurs chercheurs, la solubilité des composés phénoliques dépend principalement de la polarité du solvant d'extraction, et elle change avec le degré de polymérisation des molécules à extraire, et avec la longueur des chaînes carboniques, ainsi que le nombre et la position des groupements hydroxyles [5].

Les résultats de cette étude indiquent que le solvant n-butanol de grande polarité est le plus efficace pour extraire les teneurs en phénols, en flavonoïdes et en tanins condensés.

Des études montrent que la teneur en phénols, dans l'extrait d'acétate d'éthyle, de la plante *Cyperus Rotundus* (qui est de la même famille de la plante étudiée) est de l'ordre de 149 mgGAE/g, et une teneur en flavonoïdes entre (320-390 mg QE/g), ainsi que les quantités des phénols et des flavonoïdes existant dans l'extrait ethanologique de la plante *Cyperus odoratus* sont respectivement de 33.5 µg GAE/g et de 16.8 µg QE/g [6-9], alors que notre plante présente une teneur de 2018.37 ± 66.77 µg GAE/g en phénols, et de 28.83 ± 0.39 µg QE/g en flavonoïdes, ce qui montre que la plante *Cyperus Conglomeratus* est très riche en phénols totaux et en flavonoïdes totaux par rapport à celui *Cyperus odoratus*, et contrairement pour *Cyperus Rotundus*.

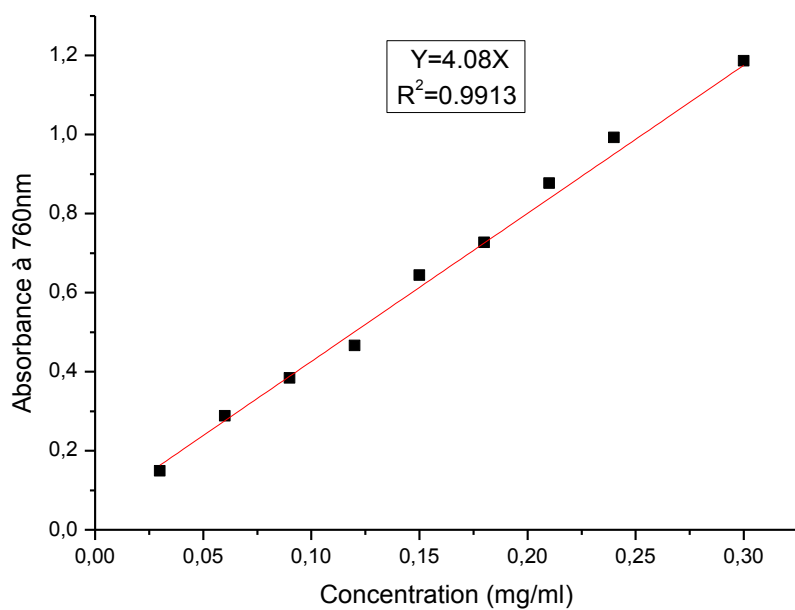


Figure V.7 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

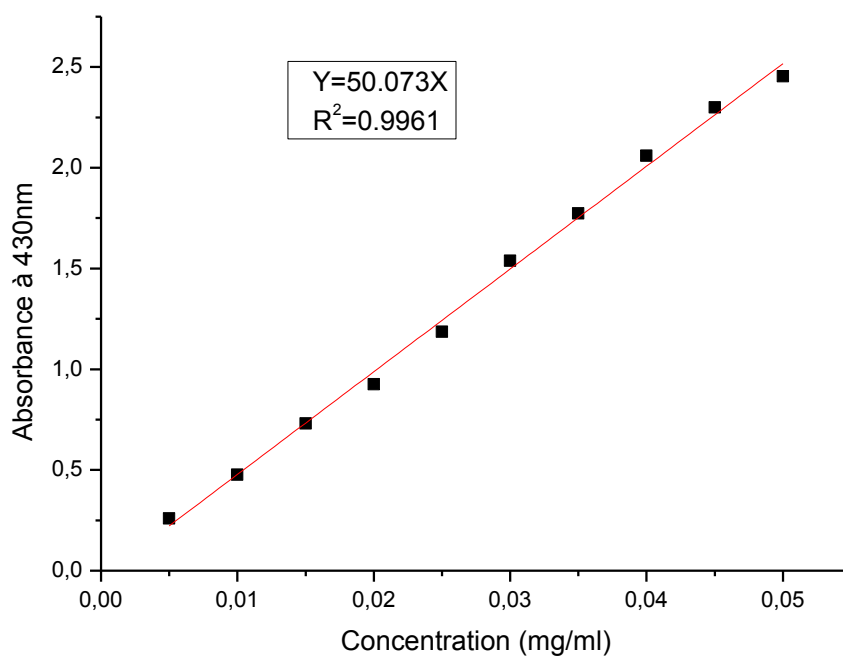


Figure V.8 : Courbe d'étalonnage de quercetin

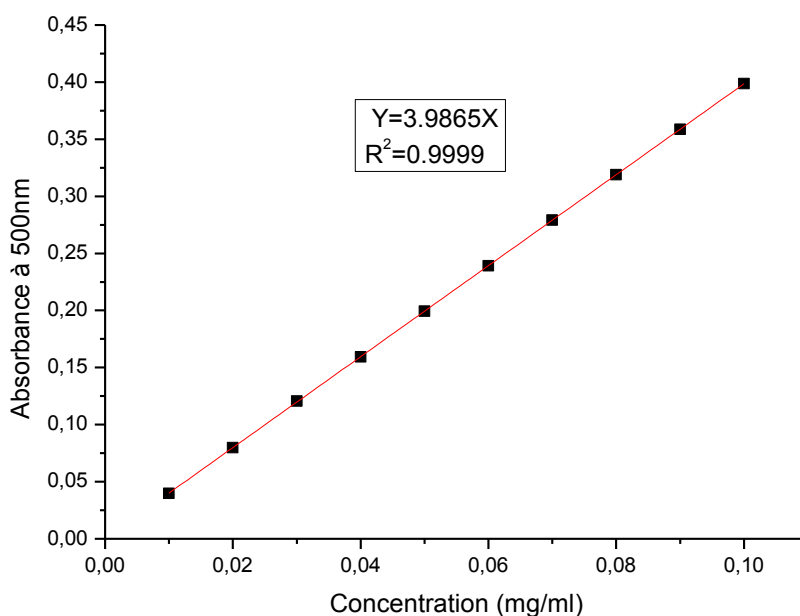


Figure V.9 : Courbe d'étalonnage de catéchine

Les composés phénoliques jouent un rôle important dans l'activité anti-oxydante en raison de leurs propriétés redox, qui agissent comme étant donneurs d'hydrogène, comme agents d'extinction d'oxygène singulier et piégeant aussi les radicaux libres [10].

5. Evaluation de l'activité anti-oxydante des extraits

L'activité anti-oxydante d'un composé, correspond à la capacité de résistance à l'oxydation. Plusieurs extraits de plantes sont considérés comme sources naturelles responsables de l'activité anti-oxydante. En effet, plusieurs essais ont été faits par certains auteurs afin de tester l'activité anti-oxydante des extraits de plantes.

Dans cette partie, nous avons évalués l'activité anti-oxydante, des extraits de plante *Cyperus Conglomeratus*, en utilisant des différentes méthodes : piégeage du radical DPPH, ABTS, la réduction du fer (FRAP) et l'évaluation de la capacité anti-oxydante totale (PPM). Les résultats obtenus par les quatre tests sont décrits dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Evaluation de l'activité anti-oxydante par la méthode DPPH, FRAP, PPM et ABTS

Extrait	DPPH IC ₅₀ (µg/ml)	FRAP EC ₅₀ (µg/ml)	AEAC (mM)	ABTS IC ₅₀ (µg/ml)
Extrait chloroformique	1289.2 ±8	258.078± 11.35	1.188± 0.002	1325.3± 12
Extrait d'acétate d'éthyle	186.6 ±16	157.218±3.51	2.202 ±0.004	189.5± 5.1
Extrait butanolique	441.6± 21	276.899± 3.46	0.833±0.044	573.9± 19
Acide ascorbique	33±0.5	143.425±3.46	-	-
Trolox	48.8±0.98	-	-	110.96± 9.6
BHA	83.34±4.14	-	0.536±0.034	-
BHT	-	-	1.211±0.17	-

5.1. Test au radical libre 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH)

La méthode du test de 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de DPPH de concentration connue en présence d'un antioxydant, ayant une propriété radicalaire, qui tente à faire fixer l'ion H⁺, afin de former un radical stable de DPPH-H de couleur jaunâtre à une absorption maximale de 517 nm. La capacité de l'extrait du piégeage du radical DPPH, indique son pouvoir d'activité anti-oxydante [11].

La figure V.10 montre que le pourcentage d'inhibition du radical libre pour les extraits testés est inférieur à celui des standards (BHA, acide ascorbique et Trolox). Pour une concentration de 60 µg/ml d'acide ascorbique et de 100µg/ml de BHA et Trolox, on a enregistré un pourcentage d'inhibition respectivement de 81.60% pour l'acide ascorbique, de 56.3% pour BHA et de 74.2% pour Trolox.

L'activité anti-oxydante des différents extraits est déterminée à partir de l'IC₅₀ qui est la concentration de l'échantillon nécessaire pour réduire de 50 % de la solution initiale du radical DPPH. L'activité de piégeage des radicaux libres est inversement proportionnelle aux valeurs de IC₅₀, plus la valeur de IC₅₀ est faible plus l'effet anti-radicalaire est important.

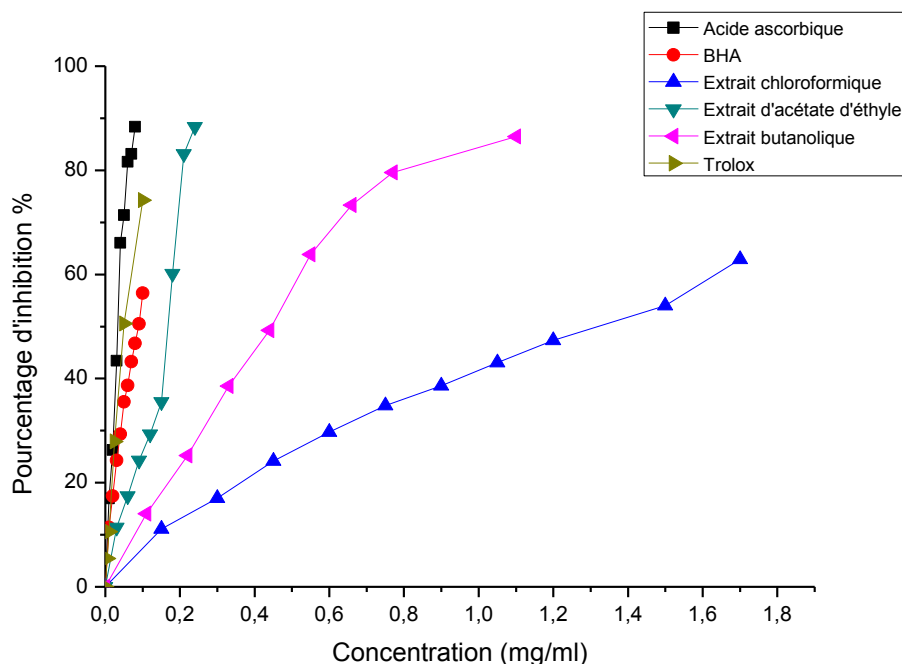


Figure V.10 : Evaluation du pourcentage de piéger du radical DPPH en fonction de la concentration des extraits

Les résultats présentés dans le tableau V.10 indiquent que les valeurs de l'IC₅₀ obtenus pour l'acide ascorbique, pour le BHA et pour le Trolox, sont respectivement de $33 \pm 0.5 \mu\text{g/ml}$, $83.349 \pm 4.14 \mu\text{g/ml}$ et $48.8 \pm 0.98 \mu\text{g/ml}$ comme étant des résultats de référence, qui sont inférieurs à ceux des extraits, présentant ainsi une activité anti-oxydante très forte. L'extrait d'acétate d'éthyle présente alors un IC₅₀ de $186.6 \pm 16 \mu\text{g/ml}$, est largement inférieure à ceux des extraits de butanol de $441.6 \pm 21 \mu\text{g/ml}$ et de $1289.2 \pm 8 \mu\text{g/ml}$ de chloroforme.

En comparant nos résultats à ceux de la littérature, l'activité anti-oxydante de l'extrait d'acétate d'éthyle de *Cyperus conglomeratus* est très supérieure à celle de *Cyperus rotundus* de (IC₅₀=500 $\mu\text{g/ml}$ récolté du Pakistan & de IC₅₀=222.2 $\mu\text{g/ml}$ récolté de l'Egypte), par contre elle est nettement inférieure à celle de *Cyperus papyrus* (IC₅₀= 44.8 $\mu\text{g/ml}$ récolté de l'Egypte) [12,13]. Par conséquent, le *Cyperus conglomeratus* récolté de l'Algérie (Oued Righ) est meilleur que celui du *Cyperus rotundus* récolté du Pakistan et de l'Egypte.

5.2. Test du pouvoir réducteur du fer (FRAP)

La capacité réductrice du fer est effectuée par les antioxydants contenant dans les extraits de la plante *Cyperus Conglomeratus*. La méthode de FRAP est basée sur la présence des réducteurs dans les échantillons à caractère antioxydant qui provoquent la réduction du complexe ferricyanure à la forme ferreuse. Le Fe^{2+} sera identifié et surveillé en mesurant la formation du bleu de Prusse de Perl à 700 nm [14-16].

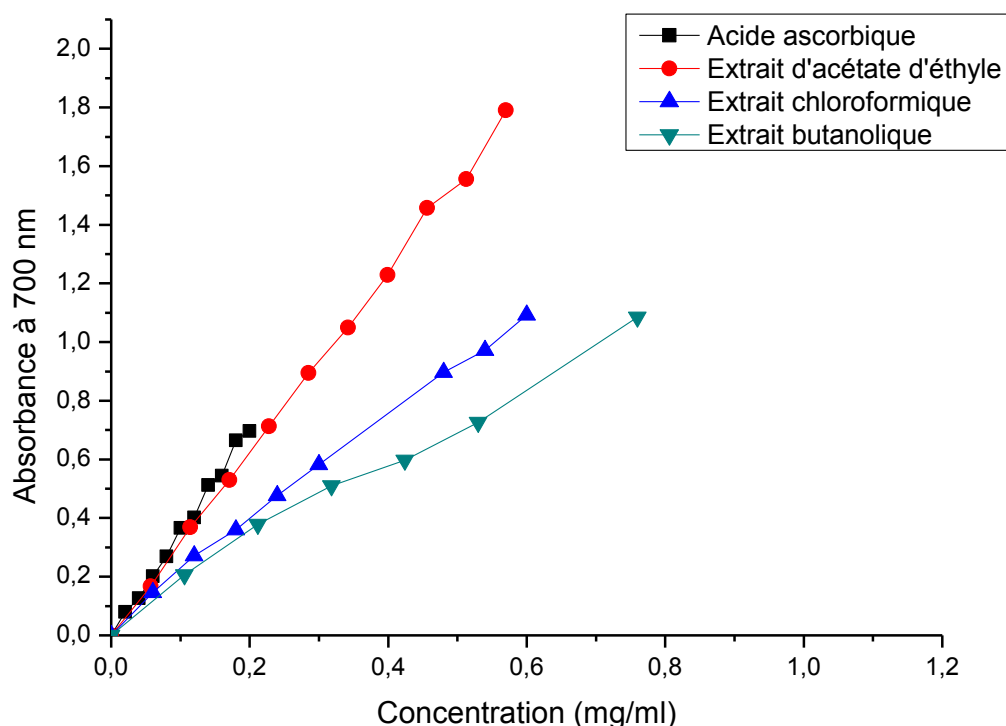


Figure V.11 : Evaluation de l'absorbance en fonction de la concentration des extraits

La figure V.11 indique qu'il y a une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration des extraits, l'augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des composés à testés, cela traduit que les extraits possèdent donc une activité anti-oxydante d'une manière dépendante de la concentration [17].

D'après le tableau V.5 la valeur de EC_{50} de l'extrait de butanol de $276.899 \pm 3.46 \mu\text{g/ml}$ est plus importante que celui des extraits de chloroforme, l'acétate d'éthyle et d'acide ascorbique, utilisés comme témoin ayant pour valeurs respectivement $258.078 \pm 11.35 \mu\text{g/ml}$; $157.218 \pm 3.51 \mu\text{g/ml}$; $143.425 \pm 3.46 \mu\text{g/ml}$.

Par conséquent, les valeurs de EC₅₀ montrent que l'extrait d'acétate d'éthyle a une activité anti-oxydante plus efficace que les deux autres extraits de la plante *Cyperus conglomeratus*, ainsi que les extraits alcooliques des plantes *Zingiber officinale* et *Cyperus rotundus* avec EC₅₀, respectivement de 6.724 ± 0.005 mg/ml et 8.822 ± 0.004 mg/ml [18].

5.3. Test d'évaluation de la capacité anti-oxydante totale (PPM)

La quantification par spectrophotométrie de l'activité anti-oxydante totale est évaluée par la méthode de phosphomolybdate (PPM), qui est basée sur la réduction du molybdène, de sa forme hexavalente Mo(VI) à la forme pentavalente Mo(V), en formant un complexe de phosphate de couleur verte, dans un milieu acide et à une température élevée [19].

L'activité anti-oxydante est mesurée avec la méthode appelée AEAC : qui représente l'activité anti-oxydante en équivalant de l'acide ascorbique des extraits étudiés. L'évolution de l'activité anti-oxydante de nos extraits est comparée par rapport à l'acide ascorbique et cela en traçant une courbe d'étalonnage de ce dernier (Figure V.12).

Les différents extraits sont traités de la même façon que ceux des solutions standards (BHA, BHT) et de l'acide ascorbique. Nous avons tracé les courbes représentant la variation du pouvoir réducteur du molybdène exprimée en absorbance en fonction de l'inverse du nombre de dilutions (Figure V.13). Où les résultats des tests du pouvoir réducteur sont récapitulés dans le tableau V.5.

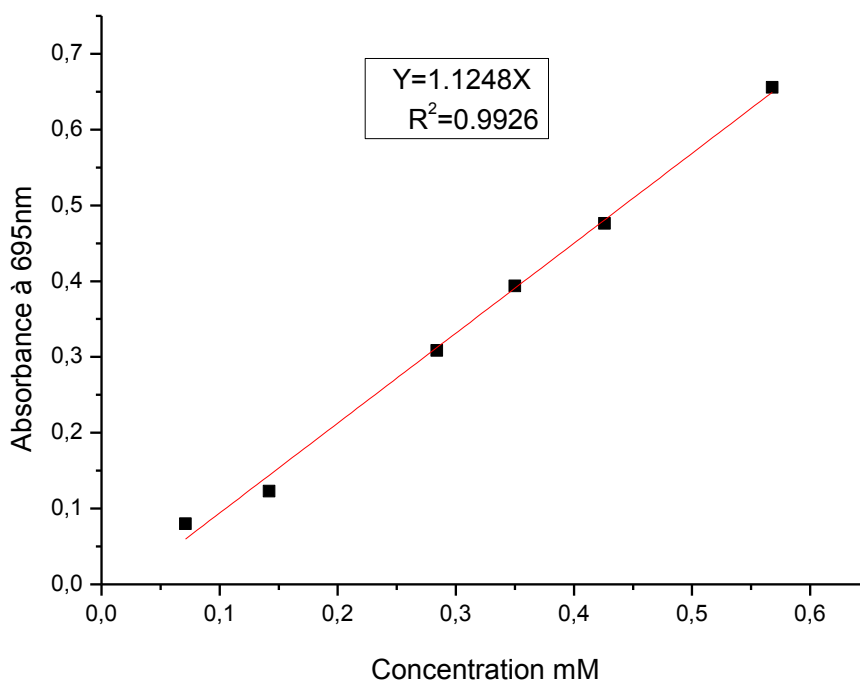


Figure V.12 : Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique

Les résultats que nous avons obtenus montrent que AEAC des extraits, varie entre 2.202 ± 0.004 mM EAA et 0.833 ± 0.044 mM EAA; ainsi que l'extrait d'acétate d'éthyle possédant une capacité anti-oxydante très importante de 2.202 ± 0.004 mM EAA, par rapport aux deux autres extraits organiques, et aux deux antioxydants synthétiques BHA & BHT, ayant une capacité anti-oxydante totale, respectivement de 0.536 ± 0.034 mM EAA et de 1.211 ± 0.171 mM EAA.

L'extrait chloroformique et l'extrait d'acétate d'éthyle ont montré une très bonne activité anti-oxydante, meilleure que les standards utilisés : BHA et BHT. L'extrait d'acétate d'éthyle a exprimé la plus grande valeur d'activité anti-oxydante, cette activité est supérieure de 4 fois que BHA et 2 fois que BHT.

La variation de la capacité anti-oxydante totale des extraits peut s'expliquer par le transfert d'électrons au complexe Mo^{+6} provenant des antioxydants (extraits). Par conséquent le potentiel Redox et le transfert d'électrons dépendent de la structure de l'antioxydant utilisé [20].

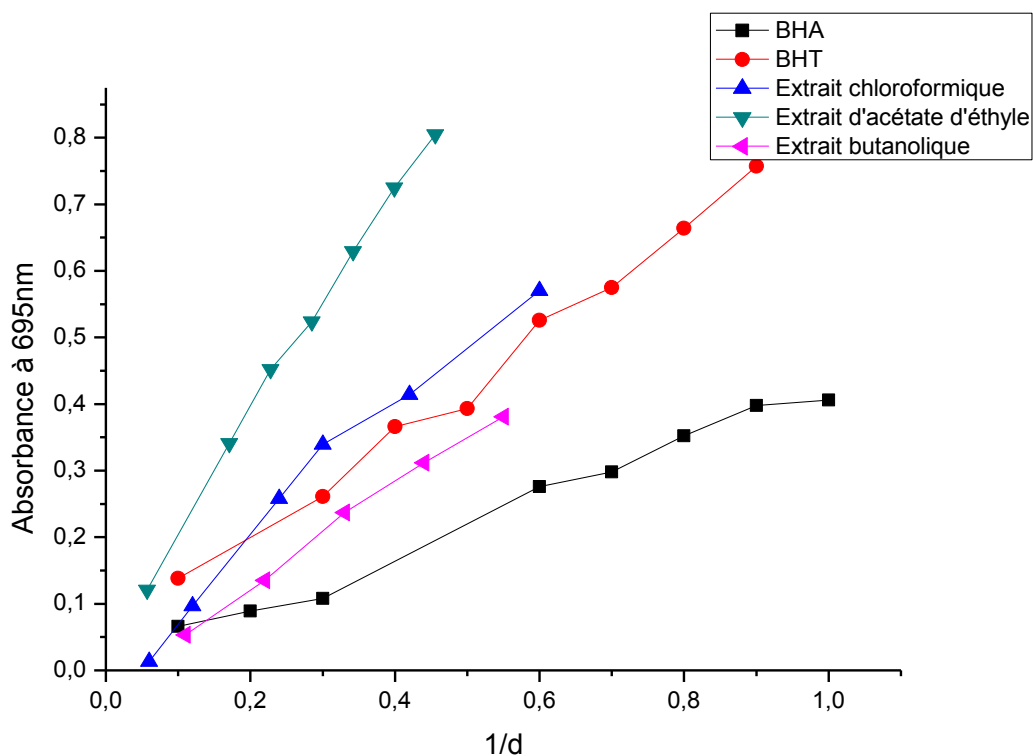


Figure V.13 : Courbes représentant l'activité anti-oxydante totale

5.4. Test ABTS^{•+} (Acide 2,2-azino-bis-3-(ethylBenzoThiazoline-6-Sulfonique))

Le radical ABTS^{•+} est le résultat d'une réaction chimique entre l'ABTS et le persulfate de potassium. Lorsqu'on ajoute un antioxydant à la solution, l'ABTS^{•+} radicalaire sera converti en une forme non radicalaire ABTS⁺, ce qui entraîne la décoloration de la solution. Où le Trolox est utilisé comme antioxydant de référence.

La figure V.14 illustre les courbes représentatives du pourcentage d'inhibition du radical ABTS^{•+} en fonction des concentrations des extraits testés. De ces courbes on a déduit les IC₅₀, qui présentent la concentration d'extrait nécessaire pour diminuer 50% du taux des radicaux libres.

Le pourcentage d'inhibition de radical ABTS^{•+} a été simultanément augmenté avec l'augmentation de la concentration des échantillons. D'après les résultats, la fraction d'acétate d'éthyle est la plus efficiente que les fractions chloroformique et butanolique,

De plus, l'extrait d'acétate d'éthyle et le standard Trolox possèdent des activités similaires, les valeurs de IC_{50} sont respectivement $189.5 \pm 5.1 \mu\text{g/ml}$, $110.96 \pm 9.6 \mu\text{g/ml}$. En ce qui concerne les fractions chloroformique et buthanoliques, leurs IC_{50} sont très élevée, il sont de l'ordre de $1325.3 \pm 12 \mu\text{g/ml}$ et de $573.9 \pm 19 \mu\text{g/ml}$.

Les valeurs d' IC_{50} estimées par le test ABTS pour les extraits organiques de la plante *C.conglomeratus* sont proches des résultats obtenus par le test DPPH, Ce qui montre que tous les extraits possèdent la même activité envers les radicaux libres.

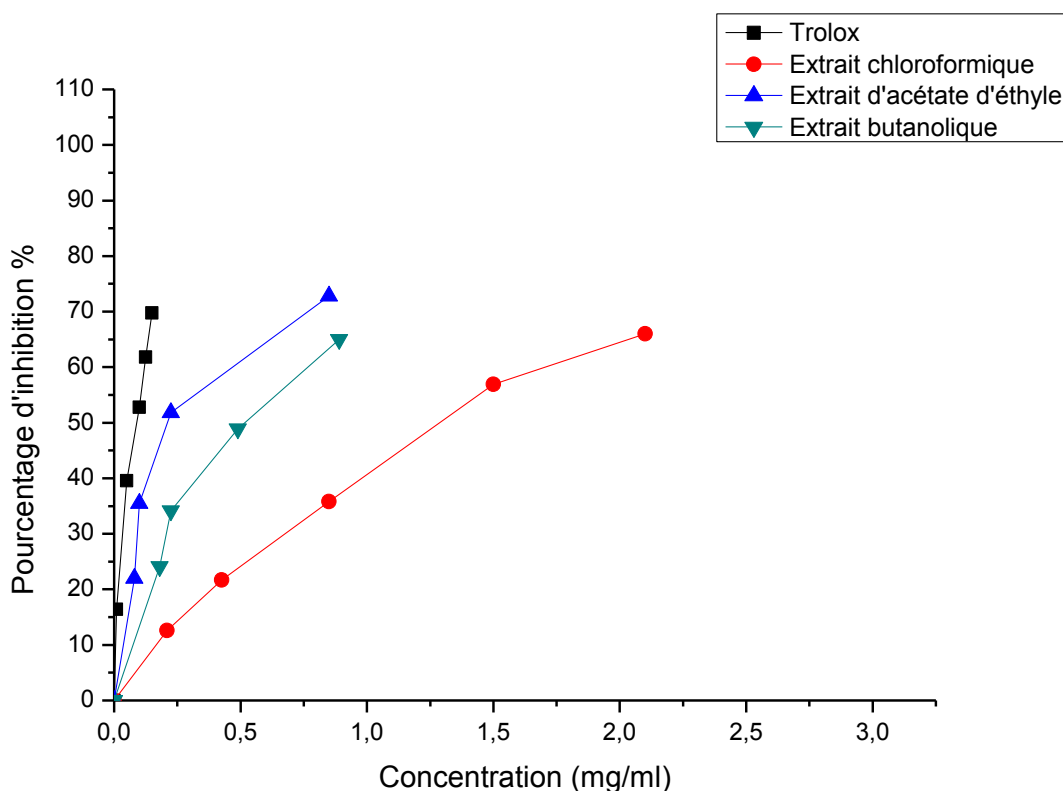


Figure V.14 : Evaluation du pourcentage de piéger du radical ABTS en fonction de la concentration des extraits

Sur la base des résultats obtenus, on peut affirmer que *C.conglomeratus*, contient des composés chimiques possédant des propriétés anti-oxydantes intéressantes, qui rendent cette plante, l'un des végétaux de plus grande valeur biologique.

6. Activité antibactérienne

Les résultats de l'étude de l'activité antibactérienne montrent que les extraits de la plante *C. conglomeratus* possèdent une activité antibactérienne assez considérable contre les bactéries Grams positifs et négatifs.

L'augmentation du diamètre de la zone d'inhibition corrèle directement avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. On remarque que la zone d'inhibition, pour les souches testées, varie entre 7 à 16 mm.

La valeur la plus remarquable a été relevée pour l'extrait au chloroforme à la concentration 200 mg/ml (16.6 ± 0.5 mm), par contre l'extrait d'acétate d'éthyle s'avère inactif contre la souche *Enterococcus Aureus* (ATCC 3315).

D'après le tableau V.6, on constate que, indépendamment de la nature de l'extrait et de sa concentration, la souche de *Staphylococcus Aureus* (ATCC 43300) à Gram positif est plus sensible que les autres souches bactériennes testées.

Les souches Gram négatif, *Escherichia Coli* (ATCC 25922) et *Pseudomonas Aeruginosa* (ATCC7320), sont les plus résistantes par rapport aux *Staphylococcus Aureus* (ATCC 43300) et *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), cela est lié à la nature de leurs membranes externes qui forment une barrière imperméable à la plupart des agents biocides [21-22], par contre la souche *Enterococcus Aureus* (ATCC 3315) de gram positive est la plus résistante par rapport les quatre souches testés.

Il est à noter que l'activité antimicrobienne est peu différente, de l'un des autres extraits, cela est dû à leur nature, du fait qu'ils contiennent des composés organiques appartenant à des familles différentes et qui ont été obtenus par des solvants ayant des polarités variables.

D'autant plus, la mise en marche du matériel pendant la préparation des extraits, peut jouer un rôle très important dans la libération des composés actifs dans les tissus végétaux [23-25].

Tableau V. 6 : Evaluation de l'activité antimicrobienne des extraits de la plante *Cyperus conglomeratus*

	Concentration (mg/mL)	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Enterococcus aureus</i> ATCC 3315	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC7320	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 43300
Extrait chloroformique	200	12.4 ± 0.3	11.8 ± 0.1	9 ± 0.1	10 ± 0.2	16.6 ± 0.5
	100	10.9 ± 0.04	9.2 ± 0.2	8 ± 0.02	8.3 ± 0.15	13.3 ± 0.7
	50	8 ± 0.7	7 ± 0.6	7.5 ± 0.02	7 ± 0.5	10.9 ± 0.8
	25	7.4 ± 0.4	-	-	-	8 ± 0.2
	12.51	-	-	-	-	-
Extrait d'acétate d'éthyle	200	11 ± 0.12	11 ± 0.73	-	11 ± 0.2	15 ± 0.9
	100	9 ± 0.04	9 ± 0.61	-	8 ± 0.13	9 ± 0.4
	50	7 ± 0.5	8 ± 0.5	-	7 ± 0.23	8 ± 0.7
	25	-	-	-	-	-
	12.5	-	-	-	-	-
Extrait butanolique	200	11 ± 1.3	10 ± 0.08	9.6 ± 0.1	9 ± 0.1	16 ± 0.6
	100	8 ± 0.73	8 ± 0.11	8 ± 0.01	8 ± 0.7	12.5 ± 0.3
	50	7 ± 0.9	7 ± 0.3	7.1 ± 0.02	7 ± 0.4	11 ± 0.7
	25	-	-	-	-	9 ± 0.8
	12.51	-	-	-	-	-

D'autre part, il a été constaté que l'extrait chloroformique présente une activité antimicrobienne plus importante par rapport aux extraits acétate d'éthyle et butanolique. Selon Akinyeye et al. [26], cet effet est dû aux contenus phytochimiques dans l'extrait chloroformique de la plante, duquel reflète l'efficacité des principes actifs présents dans cet extrait, contre les micro-organismes.

La présence de différents constituants, en particulier les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins et les terpènes jouent un rôle très important dans la prévention de la colonisation par les bactéries et les champignons.

Ces résultats sont en rapport à ceux trouvés par Ghaferah H. et al. [4], Al-Hazmi G. H. et al. [27]. D'après ces auteurs, l'extrait au chloroforme de la plante *C. conglomeratus* s'est

manifesté pour une activité anti candida remarquable contre plusieurs souches d'espèce du genre *Candida*.

L'activité antibactérienne est beaucoup moins importante dans les huiles essentielles extraites de la plante par rapport à ses extraits phénoliques, selon des tests de l'activité des huiles essentielles de *C. conglomeratus* effectués par Hisham A. et al [28], sur cinq souches bactériennes et deux souches fongiques, d'où les auteurs révèlent une activité modérée des huiles essentielles de la plante à étudier contre les souches à tester.

7. L'activité antidiabétique

L'inhibition de l'enzyme alpha amylase a été utilisée comme une option forte dans la prévention du diabète. Ainsi que des inhibiteurs synthétiques comme l'acarbose, le voglibose, le miglitol et la metformine sont largement utilisés chez les diabétiques de type 2 de nos jours, mais ils ont beaucoup d'effets secondaires graves, comme l'hépatotoxicité, les douleurs abdominales, les maladies cardiovasculaires, les maladies cérébro-vasculaires et l'hypoglycémie [29].

De nombreux extraits de plantes médicinales ont été identifiés pour inhiber ces activités enzymatiques avec les moins d'effets secondaires possibles. Pour ce but, nous avons étudié l'effet des extraits organiques de la plante *C.conglomeratus* sur l'alpha amylase.

D'après les résultats obtenus présentés dans la figure V.15 et le tableau V.7, le pourcentage d'inhibition de l'enzyme alpha amylase est proportionnel à la concentration des extraits, l'extrait chloroformique révèle une activité inhibitrice considérable qui est de l'ordre de 58.48% à la concentration de 10 mg/ml, par rapport aux extraits d'acétate d'éthyle et de butanolique avec un taux d'inhibition, respectivement de l'ordre de 43.78% et de 11.94%.

La valeur de IC_{50} de l'extrait butanolique de 30.15 ± 2.64 mg/ml est plus importante que celui de l'extrait d'acétate d'éthyle et l'extrait chloroformique ayant pour valeurs respectivement de 13.19 ± 1.62 mg/ml et de 6.42 ± 0.29 mg/ml.

La valeur de IC_{50} du standard acarbose est largement inférieure à celui de l'extrait chloroformique, qui est de 0.0387 ± 0.003 mg/ml. Par conséquent, l'extrait chloroformique

possédant une activité inhibitrice de l'enzyme alpha amylase plus efficace que les deux autres extraits de la plante.

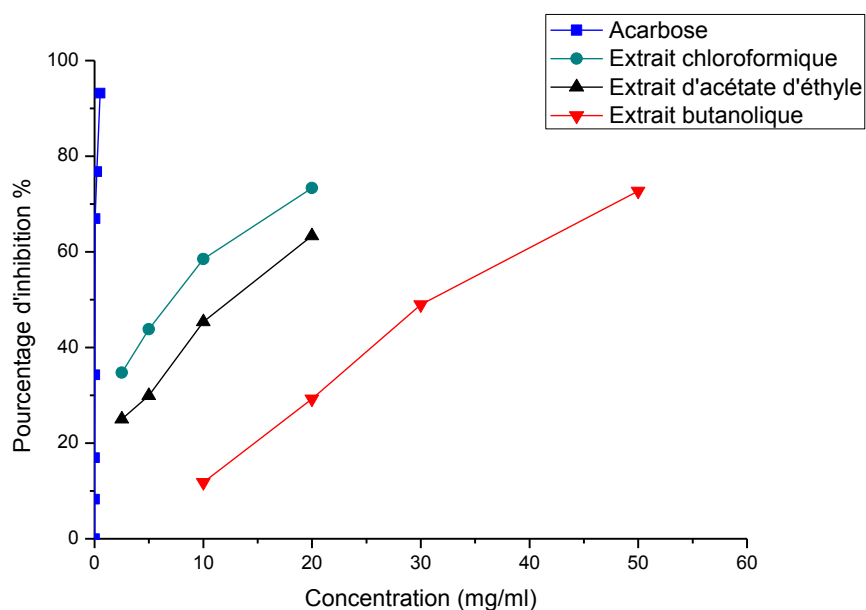


Figure V.15 : Evaluation du pourcentage d'inhibition l'enzyme alpha amylase en fonction de la concentration des extraits

Le mécanisme réactionnel impliqué dans l'inhibition des enzymes α -amylases, par des inhibiteurs d'origine végétales, ne sont pas très bien reconnu jusqu'à présent. Mais il y a quelques suggestions, que les composés phytochimiques existants dans les inhibiteurs (flavonoïdes, tanins, anthocyanine et saponines ect.) pourraient causer des changements structurels dans la formation de l'enzyme, où l'inhibiteur se fixe dans un site autre que le site actif de l'enzyme, et se combine à l'enzyme libre et au complexe substrat enzymatique, pouvant réagir avec l'action de l'ensemble donnant un complexe, enzyme-substrat-inhibiteur inactif [30,31].

Tableau V.6 : Evaluation de l'activité l' α -amylase et anti-AChE des extraits de la plante *Cyperus conglomeratus*

	Inhibition Alpha amylase IC ₅₀ (mg/ml)	Inhibition Acetyl-cholinesterase IC ₅₀ (mg/ml)
Extrait chloroformique	6.42± 0.29	0.75± 0.01
Extrait d'acétate d'éthyle	13.19± 0.62	1.33± 0.09
Extrait butanolique	30.15 ± 1.64	2.04± 0.12
Acarbose	0.0387± 0.003	-
Donepezil	-	0.0011±0.0001

8. L'activité anti-acétylcholinestérase (anti-AChE)

Les résultats des tests d'inhibition d'enzyme acétylcholinestérase illustrés dans le tableau V.6 et la figure V.16, indiquent que les extraits étudiés possèdent une activité inhibitrice de l'acétylcholinestérase, ainsi que l'extrait chloroformique a une activité inhibitrice considérable avec une valeur de IC₅₀ égale à 0.75± 0.01 mg/ml par rapport à l'extrait d'acétate d'éthyle et l'extrait butanolique, ayant une valeur de IC₅₀ respectivement de 1.33± 0.09 mg/ml et de 2.04± 0.12 mg/ml .

Si on compare les résultats de l'effet des extraits étudiés sur l'enzyme acétylcholinestérase avec ceux faisant l'objet de la recherche, on constate que l'extrait chloroformique de *Cyperus conglomeratus* possède des faibles quantités des composés bioactive, à effet inhibiteur de l'activité de l'acétylcholinestérase, par rapport aux résultats obtenue par Rashmi S al sur l'extrait méthanolique de la plante *Cyperus rotundus*, avec un taux d'inhibition de 50%, pour une concentration de 0.5 µg/ml, par Echeme & Khan , qui ont trouvé un taux d'inhibition de 72.42 %, pour l'extrait chloroformique de la même plante *Cyperus rotundus* pour une concentration de 20µg/ml, et à ceux de Legbosi N et al qui ont trouvé la valeur de IC₅₀ est de 60 µg/ml , pour l'extrait chloroformique de la plante *Carpolobia lutea* [32-34], alors que les valeur des IC₅₀ de l'extrait organique de *Ocimum minimum* et l'extrait d'acétate d'éthyle de *Rapistrum rugosum* sont respectivement de 31.4 mg/ml et 1.60 mg/ml, ce qui montre que l'activité anti-Alzheimer de *Cyperus conglomeratus* est très grande a ceux ces plantes médicinales [35-36] .

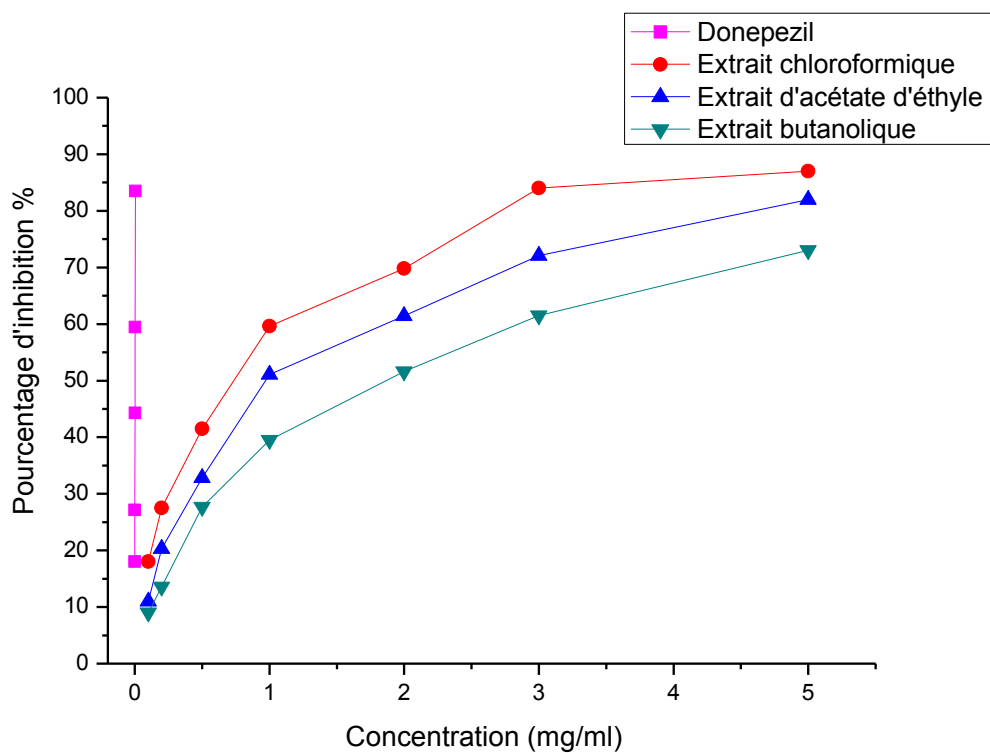


Figure V.16 : Evaluation du pourcentage d'inhibition l'enzyme Acetylcholinesterase en fonction de la concentration des extraits

Références bibliographiques :

- [1] Benkhighe O., Zidane L., Fadli M. Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région de Mechraâ Bel Ksiri (Région du Gharb du Maroc). *Acta Bot. Barc.* 2011; 53: 191-216.
- [2] Q. D. Do, A. E. Angkawijaya, P. L. Tran-Nguyen, L. H. Huynh, F. E. Soetaredjo, S. Ismadji, Y.-H. Ju. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*, *Journal of Food and Drug Analysis.* 2014; 22(3):296-302.
- [3] Parameswari P., Devika R., Vijayaraghavan P. In vitro anti-inflammatory and antimicrobial potential of leaf extract from *Artemisia nilagirica* (Clarke) Pamp. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 2019; 26: 460–463.
- [4] Ghaferah H, Amani S, Monerah R. Anticandidal activity of the extract and compounds isolated from *Cyperus conglomeratus* Rottb. *Saudi Pharmaceutical Journal.* 2018; 26: 891–895
- [5] Pilar P, Manuel P, Miguel A. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. *Journal of Analytical Biochemistry.* 1999; 269: 337-341
- [6] Hemanth K, Rachithaa P, Krupashree K. Analysis of total oligomeric flavonoid fraction of *Cyperus rotundus* and its antioxidant, macromolecule damageprotective and antihemolytic effects. *Journal of Pathophysiology.* 2015; 22 :165–173
- [7] Kilani S, W. Bhouri, I. Phytochemical, antimicrobial, antioxidant and antigenotoxic potentials of *Cyperus rotundus* extracts. *South African Journal of Botany.* 2011; 77 :767–776
- [8] Wissem B, Ines S, Aicha N. In vitro evaluation of antibacterial, antioxidant, cytotoxic and apoptotic activities of the tubers infusion and extracts of *Cyperus rotundus*. *Journal of Bioresource Technology.* 2008; 99: 9004–9008.
- [9] Alif, A., Hossain, A., Hossain, M. A., Madhu, T., Sumi, S., & Rahman, M. M.. Phytochemical and Pharmacological Evaluation of *Cyperus odoratus* Extract. *Bangladesh Pharmaceutical Journal.* 2018; 21(2): 150-159.
- [10] Hazrulrizawat, A, Roziyahira M, Mashitah M Y, Nurul A, & Faizal AR. Comparative analysis of antioxidant and antiproliferative activities of *Rhodomyrtus tomentosa* extracts prepared with various solvents. *Food and Chemical Toxicology.* 2017; 108:451-457.
- [11] Erukainurea L, Olayinka F, Onifadeb B. Ethanol extract of *Tetrapleura tetraptera* fruit peels: Chemical characterization, and antioxidant potentials against free radicals and lipid peroxidation in hepatic tissues Ochuk. *Journal of Taibah University for Science.* 2017; 11 :861–867
- [12] Bashir A, Sultana B, Akhtar FH, Munir A, Amjad M, Hassan Q. Investigation on the antioxidant activity of Dheela Grass (*Cyperus rotundus*). *African Journal of Basic & Applied Sciences.* 2012; 4 (1):1-6

- [13] Hamed A, Soltan M, Fry J, Hammouda F, Zaki A .Antioxidant and cytoprotective properties of three gyptian *Cyperus* species using cell-free and cell-based assays. *Pharmaceutical Crops*. 2012; 3:88-93
- [14] Belguidoum.M, Dendougui.H , Kendour. Z . In vitro antioxidant properties and phenolic contents of *Zygophyllum album* L from Algeria. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2015; 7 (1): 510-514
- [15] Zahia B, Emira M, Hayette L.. Phenolic composition and antioxidant capacities of ten Algerian date (*Phoenix dactylifera* L.) cultivars: A comparative study. *Journal of functional foods*. 2013; 5: 346-354
- [16] Suthagar P, Roziahanim M, Amin M. Antioxidant and antiangiogenic activities of the essential oils of *Myristica fragrans* and *Morinda citrifolia* Asian Pacific. *Journal of Tropical Medicine*. 2012; 5(4): 294-298.
- [17] Keffous F., Belboukhari N., Sekkoum K., Djeradi H., Cheriti A. and Aboul-Enein HY. Determination of the antioxidant activity of *Limoniastrum feei* aqueous extract by chemical and electrochemical methods. *Cogent Chemistry*. 2016; 2: 118-141.
- [18] Chatchada S, Jintanaporn W. Neuroprotective and cognitive-enhancing effects of the combined extract of *Cyperus rotundus* and *Zingiber officinale*. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 2017; 135 (17):2-4.
- [19] Guenane H, Gherib A, Berrabah M, Bakchiche A, Carbonell B. Minerals analysis, antioxidant and chemical composition of extracts of *Laurus nobilis* from southern Algeria. *J. Mater. Environ. Sci*. 2016; 11:4253-4261
- [20] Loo A, Jain K, Darah I. Antioxidant activity of compounds isolated from the pyroligneous acid, *Rhizophora apiculata* .*Journal of Food Chemistry*. 2008; 107:1151–1160
- [24] Faucher J.L. Bactériologie générale et médicale. Tome 1, Ellipses (Ed.), Paris, 2002; 214p.
- [25] Mann C.M., Cox S.D, Markham J.L. The outer membrane of *Pseudomonas aeruginosa* contributes to the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil). *Lett. Appl. Microbiol*. 2002; 30: 294–297
- [26] Elhidar N., Nafis A., Kasrati A., André G, Jürgen A, Bohnert A, Lahcen H, Nour-Eddine M. Chemical composition, antimicrobial activities and synergistic effects of essential oil from *Senecio anteuphorbium*, a Moroccan endemic plant.. *Industrial Crops & Products*. 2019; 130: 310–315
- [27] Jaziri K., Bhourri W., Skandrani I., Limem I, Chekir-Ghedira L, Ghedira K. Phytochemical, antimicrobial, antioxidant and ntigenotoxic potentials of *Cyperus rotundus* extracts. *South African Journal of Botany*. 2011;77 : 767–776
- [28] Bouzid W., Yahia M., Abdeddaim M. Evaluation de l'activité antioxydante et antimicrobienne des extraits de l'Aubepine Monogyne. *Lebanese Science Journal*. 2011; 12(1): 59-69

- [29] Yakhlef G. , Laroui S. , Hambaba L. , Aberkane M.C. Évaluation de l'activité antimicrobienne de *Thymus vulgaris* et de *Laurus nobilis*, plantes utilisées en médecine traditionnelle. *Phytothérapie* 2011; 9:209-218.
- [30] Akinyeye, A., Solanke, E., Adebisi, I. Phytochemical and antimicrobial valuation of leaf and seed of *Moringa olifera* extracts. *Int. J. Res. In Med. Health Sci.* 2014; 4(6): 307–2083
- [31] Al-Hazmi G. H., Awaad A. S., Alothman M. R., Alqasoumi S. I. Anticandidal activity of the extract and compounds isolated from *Cyperus conglomeratus* Rottb. *Saudi Pharm J.* 2018; 26(6):891-895.
- [32] Hisham A, Rameshkumar KB, Sherwani N, Al-Saidi S, Al-Kindy S. The composition and antimicrobial activities of *Cyperus conglomeratus*, *Desmos chinensis* var. *lawii* and *Cyathocalyx zeylanicus* essential oils. *Nat Prod Commun.* 2012; 7(5):663-666.
- [33] Bhat M, Zinjarde SS., Bhargav SY., Ravi AK and Joshi B N.. Antidiabetic Indian Plants: A Good Source of Potent Amylase Inhibitors. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. Article ID 810207, 2011: 6.
- [34] Kim JS., Kwon CS., Son KH. Inhibition of alpha-glucosidase and amylase by luteolin, a flavonoid. *Biosci Biotechnol Biochem.* 2000; 64 (11): 2458-61.
- [35] Akkarachiyasit S, Yibchok-Anun S, Wacharasindhu S and Adisakwattana S. In Vitro Inhibitory Effects of Cyandin-3-rutinoside on Pancreatic α -Amylase and Its Combined Effect with Acarbose. *Molecules*, 2011; 16: 2075-2083.
- [36] Rashmi S, Rajendra G. *Cyperus rotundus* extract inhibits acetylcholinesterase activity from animal and plants as well as inhibits germination and seedling growth in wheat and tomato. *Life Sciences.* 2007; 80: 2389–2392.
- [37] Echeme J.O, Khan M.E. Phytochemical Analysis and Cholinesterase Inhibition of *Cyperus platycaulis*. *Spring.* 2009; 10(1): 350-356
- [38] Legbosi N, Ekramy E, Jack T, Buddhika W, Anusha W, Rebecca T, Averil W, Wayne G. Anti-acetylcholinesterase activity and antioxidant properties of extracts and fractions of *Carpolobia lutea*. *Pharmaceutical Biology.* 2017; 55:1875-1883
- [39] Faraga M, Ezzata M, Salama M, Tadros M . Anti-acetylcholinesterase potential and metabolome classification of 4 *Ocimum* species as determined via UPLC/qTOF/MS and chemometric tools. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 2016; 125: 292-302
- [40] Omri Hichri A, Besbes H, Ben Jannet H, Lamari A, Aouni M, Selmi B.. Antioxidant and anti-acetylcholinesterase activities of extracts from *Rapistrum rugosum* in Tunisia. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease.* 2013; 5: 367-374

Résultats d'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion des extraits aqueux de la plante

1. Etude gravimétrique

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier témoin XC70 en milieu HCl (1M), en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits aqueux des feuilles, des tiges et les racines de la plante *C.conglomeratus*.

1.1. Optimisation du temps d'immersion :

Afin d'optimiser le temps d'immersion de l'acier XC70, des mesures de vitesse par la méthode de perte de masse ont été réalisées dans un milieu acide 1 M HCl pendant 30 min à 17 heures d'immersion à une température de 301°K.

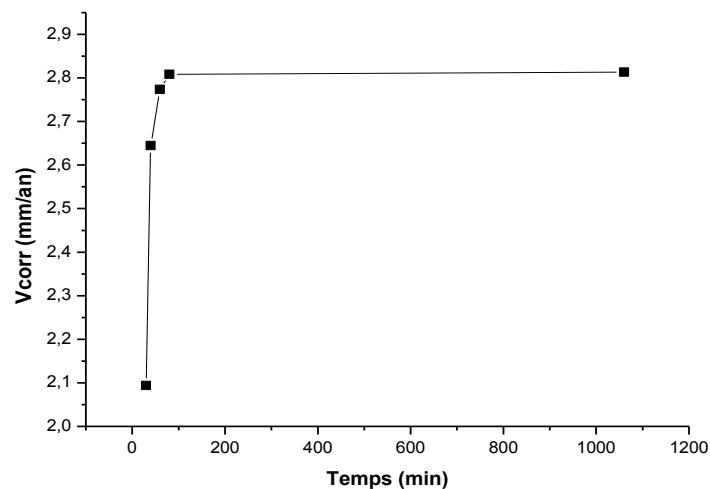


Figure VI.1 : Evaluation de la vitesse de la corrosion en fonction de temps d'émersion dans un milieu 1M HCl

La figure VI.1 montre que la vitesse de corrosion augmente avec le temps d'émersion, de 40 min à 17 h d'émersion, la vitesse de corrosion devienne presque constante entre 2.64mm/an et 2.82 mm/an, 40 min présentent le temps d'immersion convenable pour une meilleure vitesse de corrosion sans inhibiteur, correspondant à une vitesse de corrosion 2.64 mm/an.

1.2. Optimisation de la concentration de l'extrait aqueux

Après fixation du temps d'émersion convenable de l'acier XC70, on procède à la détermination de la concentration optimale des extraits aqueux des feuilles, des tiges et les racines de la plante *Cyperus Conglomeratus*. Les valeurs de la vitesse de corrosion (V), de l'efficacité d'inhibition IE_V (%), obtenues par la méthode de perte en poids à différentes concentrations d'inhibiteurs à la température de 301°K, sont résumées dans le tableau VI.1.

La vitesse de corrosion de l'acier XC70 a été déterminée en absence de l'inhibiteur de corrosion et en présence de l'inhibiteur à des concentrations comprises entre 0.714% et 11.42% v/v dans une solution acide 1M HCl.

Tableau VI.1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentration de l'extrait aqueux de feuilles, l'extrait aqueux de tiges et l'extrait aqueux de racines pour la corrosion de l'acier XC70 en milieu HCl 1M à 301°K

	C%(V/V)	V_{corr} (mm/an)	Efficacité d'inhibition (IE_V %)	Taux de recouvrement (θ)
HCl 1M	0	2.64	0	0
Extrait aqueux de feuilles	0.714	1.952	26.18	0.261
	2.857	1.861	29.59	0.295
	4.285	1.008	61.86	0.618
	5.714	1.637	38.10	0.381
	8.571	1.555	41.18	0.411
	11.42	1.557	41.09	0.410
Extrait aqueux de tiges	0.714	2.501	5.882	0.0588
	2.857	2.419	8.823	0.0882
	4.285	2.264	14.705	0.147
	5.714	1.796	32.352	0.323
	8.571	1.094	58.823	0.5882
	11.42	1.329	50.6	0.506
Extrait aqueux de racines	0.714	2.457	8.823	0.0882
	2.857	1.966	26.47	0.2647
	4.285	1.809	32.35	0.3235
	5.714	1.496	44.11	0.441
	8.571	0.9455	64.705	0.6470
	11.42	1.026	61.764	0.6176

D'après le tableau VI.1 et les figures VI.2 et VI.3; les trois sources d'inhibiteurs testés, entre feuilles, tiges et racines, nous remarquons que la vitesse de corrosion (V) diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente et atteint des valeurs maximales de l'ordre de 61.86% pour 4.285% de l'extrait aqueux de feuilles, 58.82% pour 8.571% de l'extrait aqueux de tiges et de 64.70% pour 8.571 de l'extrait aqueux des racines. Ceci pourrait être attribué à l'adsorption des molécules

inhibitrices contenues dans les extraits aqueux, sur les sites actifs de la surface de la plaque témoin de l'acier XC70, ce qui conduit à une diminution de la surface exposée à la corrosion.

Généralement dans les milieux acides, les constituants des extraits (noyaux aromatiques, hétéroatomes) existent soit sous forme de molécules neutres ou sous forme de molécules protonées, ces dernières peuvent s'adsorber à la surface de l'acier de plusieurs façons :

- Soit par des interactions électrostatiques entre les espèces protonées de l'inhibiteur et les ions chlorures déjà adsorbés à la surface.
- Soit par des interactions donneur-accepteur entre les électrons π des cycles aromatiques et les orbitales (d) vacantes d'atomes de surface du fer.
- Ou par des interactions entre les paires d'électrons non liantes des hétéroatomes et les orbitales(d) vides des atomes de surface du fer [1,2].

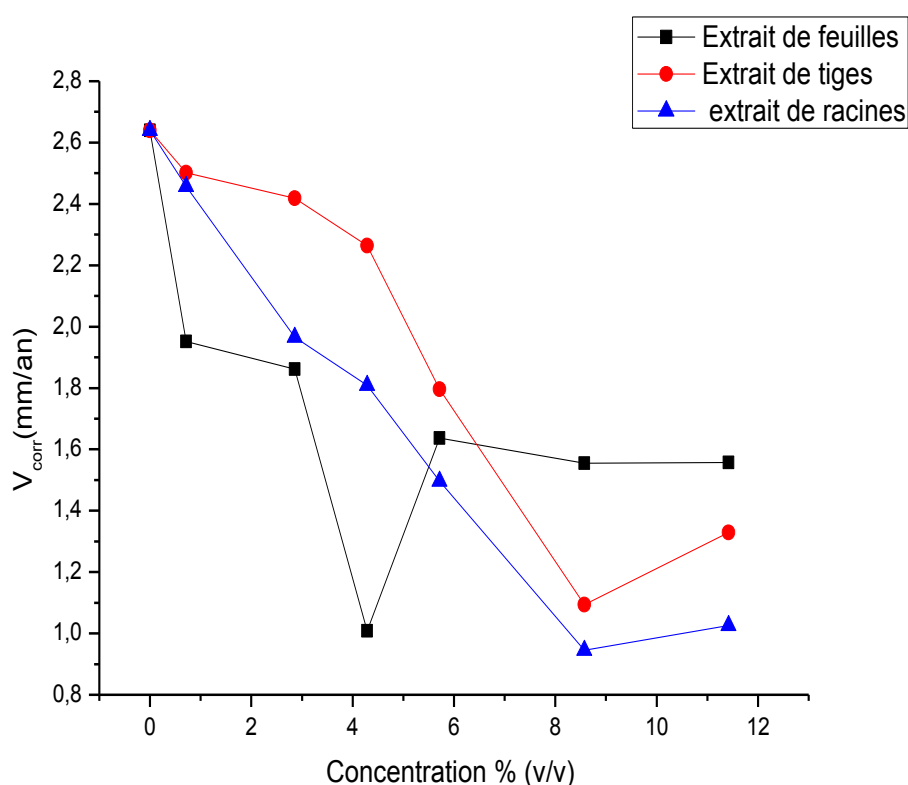


Figure VI.2 : Evaluation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration des trois extraits dans un milieu 1M de HCl

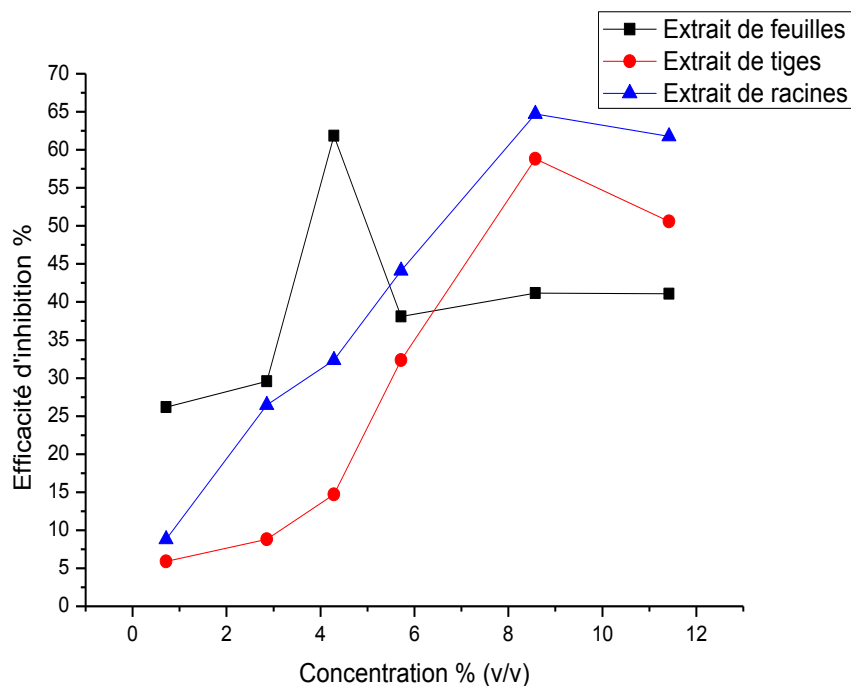


Figure VI.3 : Evaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration des trois extraits dans un milieu 1M de HCl

1.3. Effet de température sur l'efficacité inhibitrice de corrosion

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Vue l'importance de ce facteur, nous avons étudié l'effet de l'augmentation de la température sur l'efficacité inhibitrice de différents extraits testés. Notons que l'étude de l'effet de la température, nous renseigne sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption), et nous permet aussi de déterminer l'énergie d'activation E_a , l'enthalpie (ΔH_a) et d'entropie d'activation (ΔS_a) du processus de corrosion.

Les expériences ont été effectuées dans la plage de température 285°K jusqu'à 338°K, en absence et en présence de la concentration optimal de chaque inhibiteur (4.28% pour l'extrait des feuilles, 8.57% pour l'extrait des tiges et 8.57% pour l'extrait des racines) dans une solution 1M de HCl pendant 40 min d'émersion de la plaque témoin de l'acier XC70. L'effet de l'augmentation de la température sur les valeurs de l'efficacité de l'inhibiteur est illustré dans le tableau VI.2 suivant.

Tableau VI.2 : Les efficacités inhibitrices de corrosion pour les différents extraits aqueux de la plante de l'acier XC70 en milieu HCl 1M

	Extrait aqueux de feuilles	Extrait aqueux de tiges	Extrait aqueux de racines
Température (K)	Efficacité inhibitrice (%)		
285	55.85%	33.73%	40.49%
301	61.86%	58.62%	64.29%
308	49.29%	48.71%	39.32%
319	34.35%	30.21%	33.28%
328	30.97%	22.81%	21.93%
338	33.28%	28.32%	22.91%

D'après le tableau VI.2, la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu corrosif, pour tous les extraits étudiés, l'efficacité inhibitrice de corrosion diminue lorsqu'on augmente la température. Le changement sur l'action des inhibiteurs apparaît à une température optimale, où les complexes formés de l'inhibiteur peuvent agir plus facilement à cette température. La température optimale des trois extraits aqueux est 301°K.

La diminution l'efficacité inhibitrice peut être expliquée par la diminution de l'intensité du processus d'adsorption à des températures élevées, ainsi que les interactions physiques entre la surface de l'acier et l'inhibiteur sont de type Van Der Waals. De façon générale, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température diminue l'effet d'inhibiteur des extraits étudiés, en favorisant le processus de désorption. Il semble donc que les inhibiteurs à étudier agissent par adsorption physique sur la surface métallique [3].

La forme de calcul de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu corrosif en fonction de la température a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation, l'équation d'Arrhenius est la suivante [4,5] :

$$\text{Log}(V_{\text{cor}}) = E_a \left(\frac{-1}{2,303 R T} \right) + \text{Log} A \quad (21)$$

Où V_{cor} est la vitesse de corrosion et E_a est l'énergie d'activation, T est la température, R est la constante de gaz molaire et A est le facteur de fréquence.

La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue à partir de la pente de la fonction linéaire $\text{Log}(V_{\text{cor}}) = f(1/T)$ (figure VI.4), de 43.66 KJ mol⁻¹ sans inhibiteur, de 57.927 KJ mol⁻¹ en présence de 4.285% de l'extrait aqueux des feuilles, de 53.445 KJ mol⁻¹ et 59.545 KJ mol⁻¹ respectivement des extraits aqueux des tiges et racines de la plante *C.Conglomeratus* de concentration de 8.57%. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur indique une forte action inhibitrice de l'extrait en augmentant l'énergie limite du processus de la corrosion.

Les valeurs d'enthalpie (ΔH_a) et d'entropie (ΔS_a) d'activation en absence et en présence des extraits à des concentrations optimales ont été calculées à partir des résultats, selon les études de température, à l'aide de l'équation suivante et la figure VI.5 [6] :

$$\text{Log}\left(\frac{V_{\text{cor}}}{T}\right) = \text{log}\left(\frac{R}{nh}\right) + \frac{\Delta S_a}{2.303R} - \frac{\Delta H_a}{2.303RT} \quad (22)$$

Où n présentes la constante d'Avogadro et h est la constante de Planck. Les Paramètres thermodynamiques en absence et en présence des extraits sont regroupés dans le tableau 7.3.

Les paramètres thermodynamiques ΔS_a et ΔH_a de dissolution de l'acier XC70 dans une solution 1 M HCl en présence des trois inhibiteurs sont plus élevés qu'à leurs absences. Les signes positifs de l'enthalpie d'activation ΔH_a expliquent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet l'augmentation de l'enthalpie d'activation ΔH_a en présence des inhibiteurs correspond à la diminution de la dissolution du métal.

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a d'activation en présence des inhibiteurs montrent qu'il y a une diminution de désordre effectué lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [6 ,7].

Tableau VI.3 : les valeurs des paramètres thermodynamiques en absence et en présence de l'inhibiteur

C%(v/v)	L'énergie d'activation $E_a(\text{KJ mol}^{-1})$	L'enthalpie d'activation $\Delta H_a(\text{KJ mol}^{-1})$	L'entropie d'activation $\Delta S_a(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
Blanc	43.31	40.61	-90.47
Extrait de feuilles (4.285%)	57.927	55.23	-55.48
Extrait de tiges (8.57%)	53.445	45.22	-80.05
Extrait de racines (8.57%)	59.545	50.89	-66.55

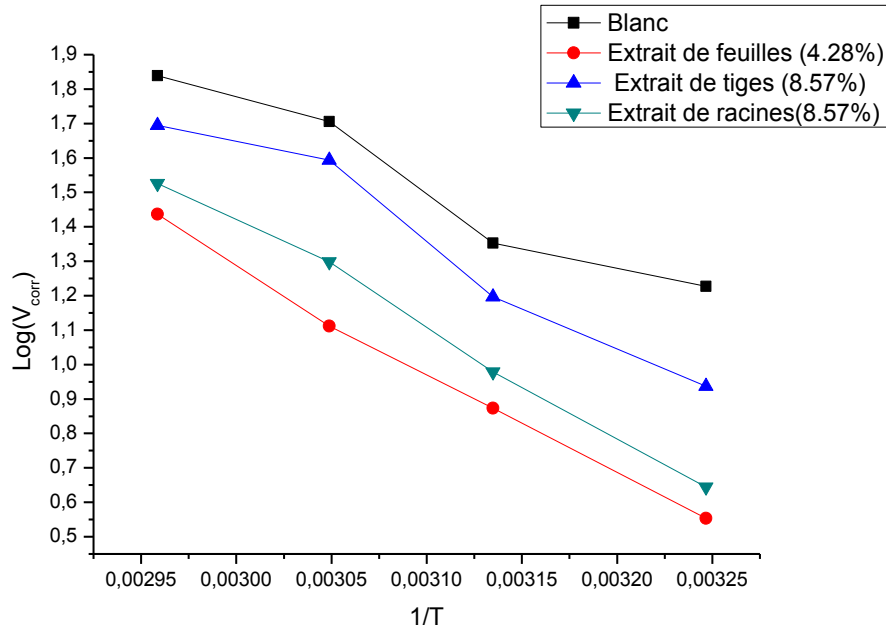


Figure VI.4 : La courbe d'Arrhenius de la corrosion dans une solution 1 M HCl en l'absence et en présence des extraits de la plante *Cyperus Conglomeratus*

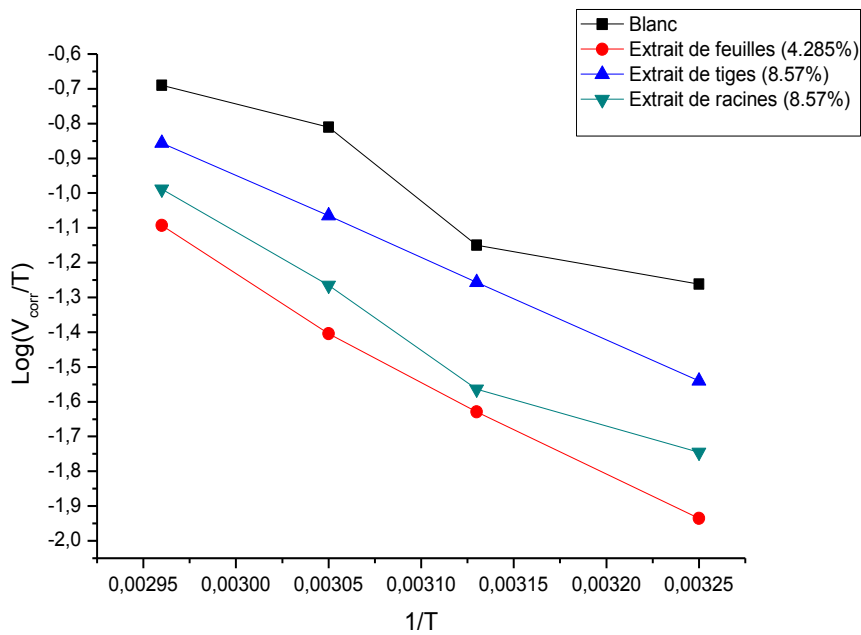


Figure VI.5: Diagramme d'état de transition de l'acier XC70 dans une solution 1 M HCl en l'absence et en présence des extraits de la plante *Cyperus Conglomeratus*

2. Méthodes électrochimiques

2.1. Les courbes de polarisation de Tafel

La superposition des droites de Tafel pour les trois extraits aqueux de la plante *C.conglomeratus* qui réagissent comme des inhibiteurs de corrosion est illustrée par les figures VI.6, VI.7 et VI.8.

Le tableau VI.5 regroupe les paramètres électrochimiques tel que : les vitesses de corrosion, les potentiels de corrosion E_{corr} , les densités de corrosion i_{corr} , les pentes anodiques et cathodiques de Tafel B_a et B_c , ainsi que l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des inhibiteurs.

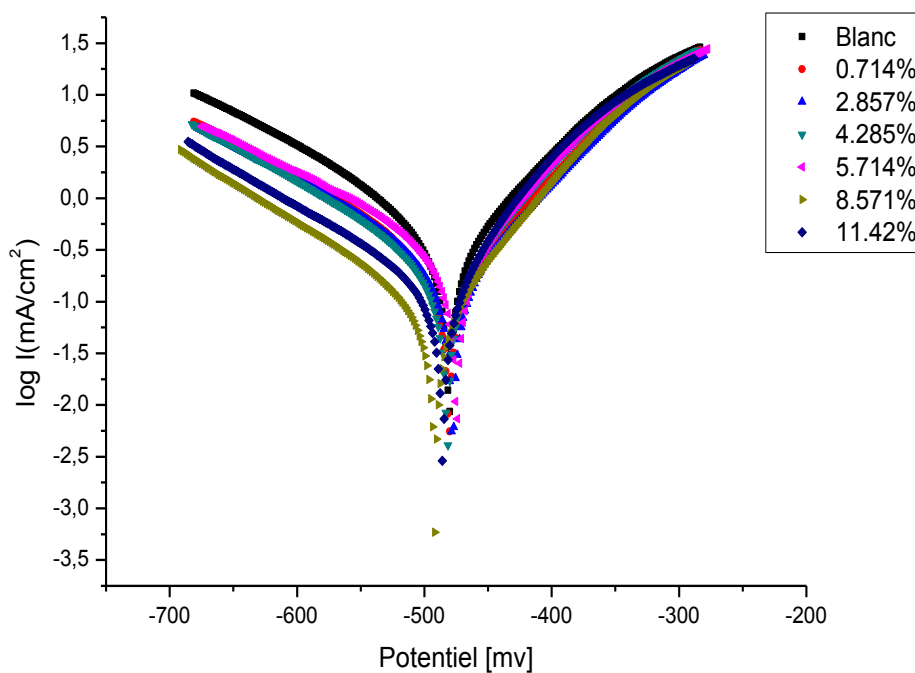


Figure VI.6 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de feuilles dans une solution 1M de HCl

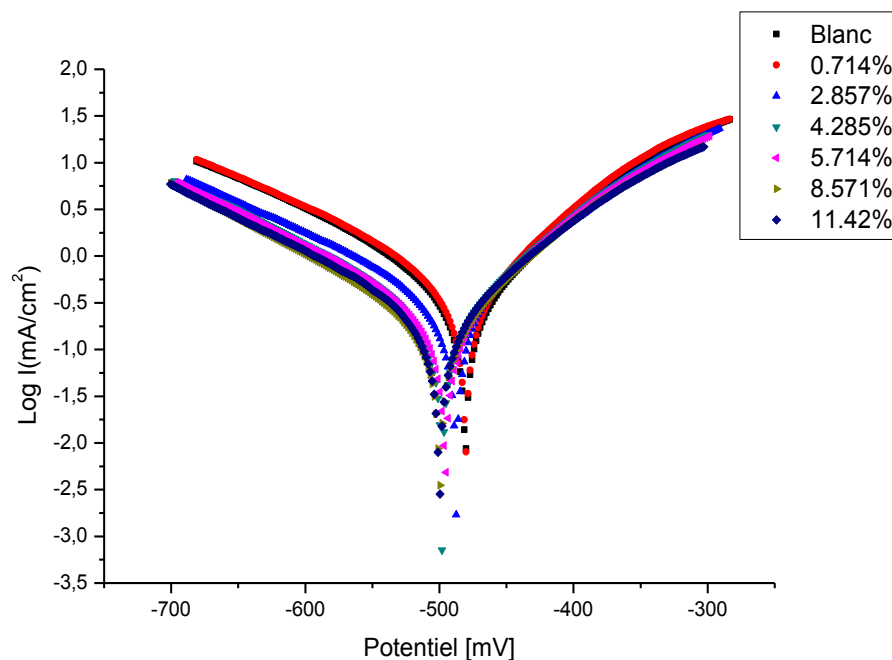


Figure VI.7 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de tiges dans une solution 1M de HCl

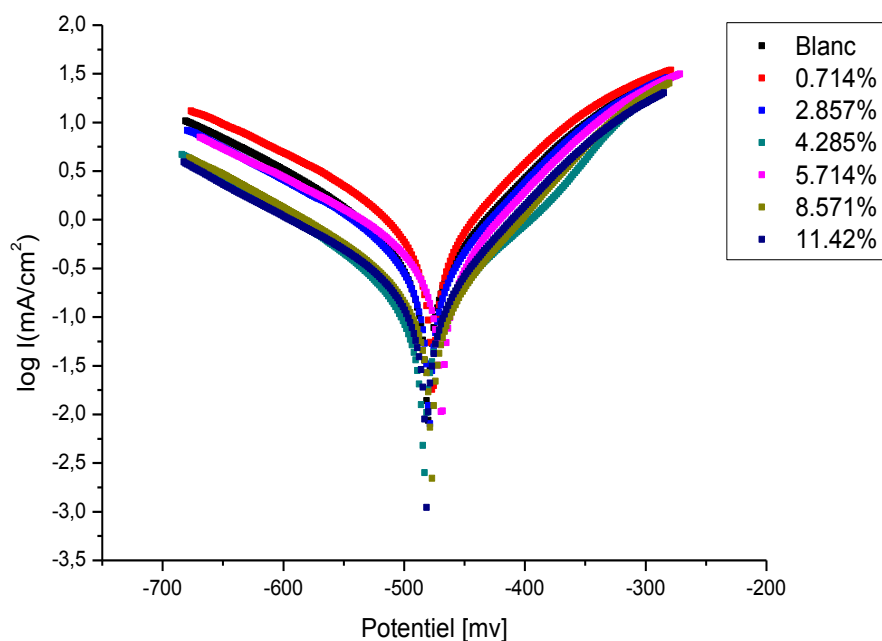


Figure VI.8 : Les courbes de polarisation à différente concentration de l'extrait aqueux de racines dans une solution 1M de HCl

D'après les courbes de polarisation, de l'acier XC70 dans une solution 1M HCl en absence et en présence de l'extrait aqueux des feuilles seulement, et des tiges séparément, à ceux des racines, d'où le tracé des courbes faite avec une vitesse de balayage de 0.2 mV/s.

nous avons observé que l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour les trois cas, tendent à faire déplacer les deux branches de la courbe de polarisation (anodiques et cathodiques) une fois vers le pôle positif une fois vers le pôle négatif par rapport à celui du blanc (sans inhibiteur).

Ce résultat montre que l'ajout de l'extrait aqueux des différentes parties de la plante réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction de dégagement d'hydrogène. Et par conséquent réduit aussi la réaction cathodique.

D'après le tableau VI.4 l'addition de l'extrait aqueux au milieu corrosif conduit à une diminution des densités de courant de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente, et par conséquent une augmentation des résistances de polarisation. En absence de l'inhibiteur, la densité de courant est de $254\mu\text{A}/\text{cm}^2$ par contre en présence de l'extrait aqueux de feuilles, de tiges et de racines, elle est respectivement $33.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $64.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $47.74\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cela est dû à la diminution du transfert d'électrons entre la surface métallique et l'électrolyte, ainsi que la formation d'une couche protectrice à la surface du métal, ce qui donne une très grande couverture de surface [8].

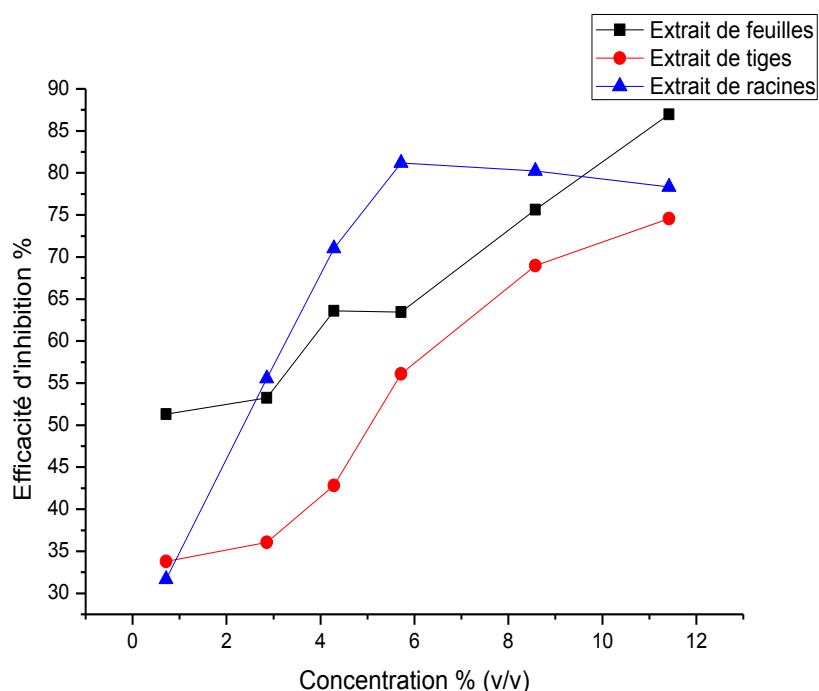


Figure VI.9 : Evaluation l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de concentration des extraits aqueux par voie électrochimie dans un milieu 1M de HCl

Tableau VI.4 : les paramètres électrochimiques de l'acier XC70 dans 1M HCl sans et avec l'addition de l'inhibiteur

	C%(V/V)	E_{corr} (mV)	R_p (ohm.cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	$IE_i\%$ (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	B_a (mV)	$-B_c$ (mV)	Taux de recouvrement (θ)
Blanc	0	-482.6	63.92	254		2.943	79.8	94.0	
Extrait aqueux de feuilles	0.714	-482.9	112.02	123.7	51.29	1.433	71.8	85.1	0.512
	2.857	-479.8	118.69	118.8	53.22	1.377	72.6	89.2	0.532
	4.285	-484.2	116.03	92.5	63.58	1.072	55.6	71.7	0.635
	5.714	-476.8	84.65	92.8	63.46	1.075	43.0	54.0	0.634
	8.571	-493.9	244.92	61.9	75.62	0.717	68.2	99.1	0.756
	11.42	-491.2	217.55	33.1	86.96	0.383	37.3	51.5	0.869
Extrait aqueux de tiges	0.714	-483.6	65.38	168.2	33.77	1,949	59.2	71.5	0.337
	2.857	-490.0	81.37	162.4	36.06	1.882	65.8	87.2	0.360
	4.285	-499.9	103.07	145.2	42.83	1.683	76.0	92.1	0.428
	5.714	-497.6	107.35	111.5	56.10	1.292	62.4	78.5	0.561
	8.571	-502.0	130.17	78.8	68.97	0.913	56.0	66.9	0.689
	11.42	-501.9	150.8	64.6	74.56	0.749	40.3	9.4	0.745
Extrait aqueux de racines	0.714	-482.3	109.58	173.53	31.68	2.011	103.6	140.2	0.316
	2.857	-478.1	71.95	112.89	55.55	1.308	93.9	131.4	0.555
	4.285	-477.8	185.66	73.61	71.01	0.853	104	172.3	0.710
	5.714	-470.8	203.76	47.74	81.20	0.553	91.4	155.6	0.812
	8.571	-479.4	155.30	50.19	80.24	0.581	95.8	169.2	0.802
	11.42	-483.7	146.37	54.99	78.34	0.637	83.5	143.6	0.783

Les résultats de cette méthode de polarisation montrent qu'avec l'ajout des extraits aqueux aux trois parties de la plante, les vitesses de corrosion diminuent tandis que les efficacités inhibitrices de corrosion augmentent (Figure VI.9).

La vitesse de corrosion sans extrait atteint une valeur de 2.943mm/an, par contre avec une concentration de 11.42% d'extraits aqueux des feuilles et des tiges, les vitesses de corrosion sont respectivement 0.383mm/an et 0.749mm/an avec efficacité inhibitrice 86.96% et 74.56%, ainsi qu'avec 5.714% d'extrait aqueux de racines la vitesse de corrosion est de 0.553 mm/an, avec un taux d'efficacité inhibitrices de 81.20%, d'après ces résultats l'extrait aqueux de racines est plus efficace que celui des deux autres.

Comme étant la polarisation cathodique est le décalage du potentiel de la cathode vers la direction négative, et la polarisation anodique est le décalage du potentiel de l'anode vers la direction positive. L'inhibiteur pourrait prendre la fonction de l'inhibiteur de type cathodique

ou anodique, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à 85 mV, cependant, si le déplacement de E_{corr} est inférieur à 85 mV, il peut ainsi être considéré comme étant un inhibiteur de type mixte.

Dans cette recherche les valeurs du potentiel de corrosion varient irrégulièrement par rapport au potentiel de corrosion d'acier sans utilisation d'inhibiteur, où le déplacement de E_{corr} est inférieure à 20 mV pour les trois extraits aqueux de la plante *Cyperus Conglomeratus* ce qui montre que ces inhibiteurs réagissent comme des inhibiteurs de type mixte.

Les inhibiteurs de type mixte sont représentés par des composés organiques avec des atomes donneurs de Se, S, N ou O au lieu d'avoir des groupes fonctionnels réactifs qui s'accrochent au métal. La modification des valeurs de B_a et B_c indique que le mécanisme d'inhibition est apparu par un blocage des sites actifs cathodiques et anodiques disponibles de la surface de l'acier [9,10].

2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique EIS

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique du potentiel de la corrosion, appliquée pour les différentes concentrations, des trois extraits aqueux, représentant les trois parties de la plante, cet étude a été faite dans le but de compléter la compréhension du mécanismes de la corrosion et de l'inhibition de la plaque témoin de l'acier XC70, en milieu 1M de HCl.

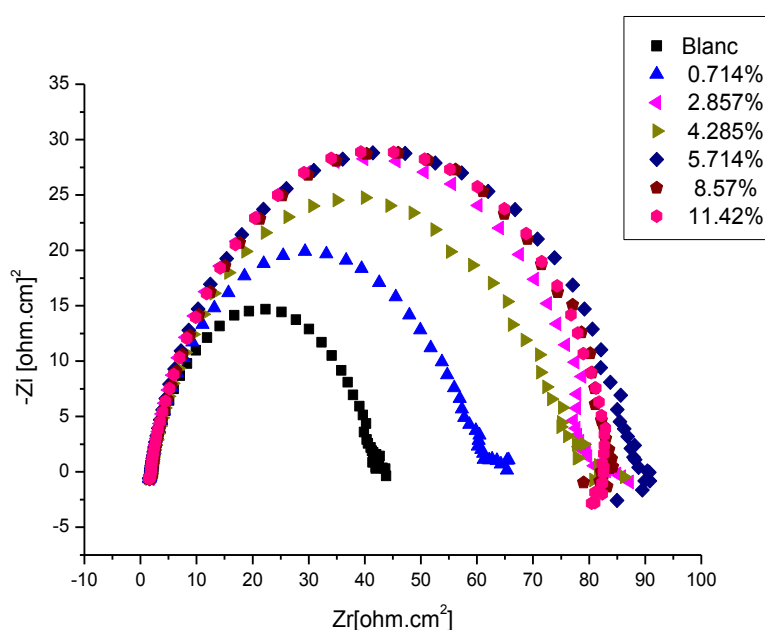


Figure VI.10 : Diagrammes de Nyquist à différentes concentrations de l'extrait aqueux de feuilles dans une solution 1M de HCl

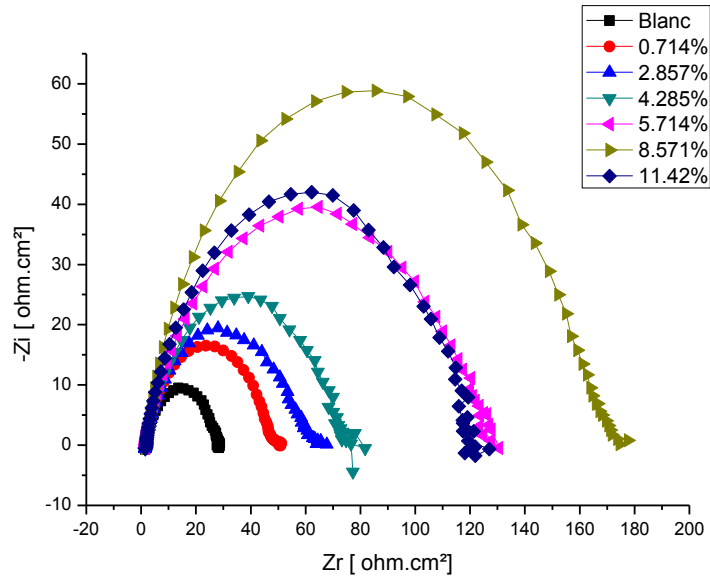


Figure VI.11 : Diagrammes de Nyquist à différentes concentrations de l'extrait aqueux de tiges dans une solution 1M de HCl

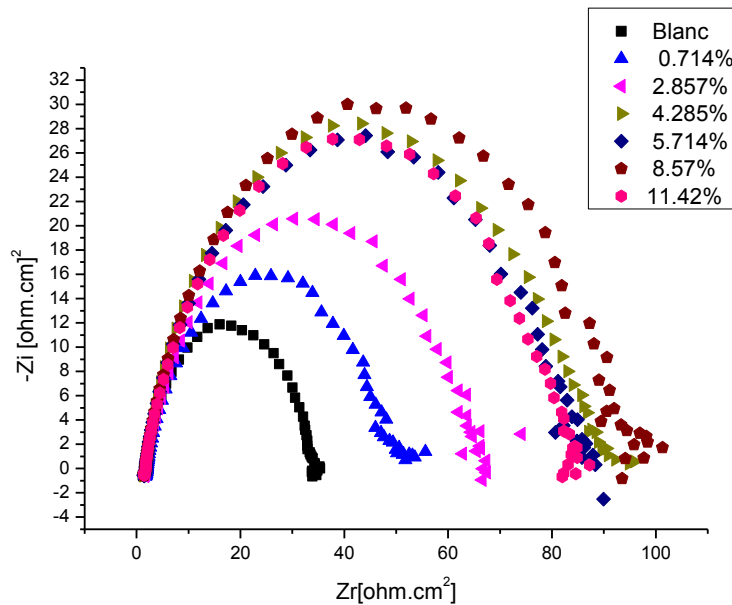


Figure 7.12 : Diagrammes de Nyquist à différentes concentrations de l'extrait aqueux de racines dans une solution 1M de HCl

Les courbes de Nyquist sans et avec addition des inhibiteurs représentent un demi-cercle à toute les concentrations, montrant ainsi que le mécanisme de transfert se fait au niveau de l'interface inhibiteur/ acier [11, 12].

Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteurs, indiquant l'augmentation de l'efficacité d'inhibition. Cette observation indique que la couche inhibitrice formée sur la surface de l'acier pourrait considérablement améliorer sa résistance à la corrosion [13].

La dépression observée du demi-cercle capacitive, est due à l'effet de dispersion de la fréquence qui peut être relié à la rugosité de la surface métallique, et à l'existence des couches poreuses repartis sur la surface, ainsi que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier [14,15].

Les paramètres relatifs provenant de la mesure des impédances électrochimiques tel que R_s , qui est la résistance de la solution, R_{ct} représentant la résistance de transfert de charge, C_{dl} indiquant la capacité de la double couche et $IE_{R_{ct}}$ montrant l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu corrosif, sont regroupés dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice du l'inhibiteur

	C% (V/V)	R_s (ohm.cm ²)	R_{ct} (ohm.cm ²)	C_{dl} (μF/cm ²)	f_{max} (Hz)	Depletion angle (°)	$IE_{R_{ct}}$ %	Taux de recouvrement (θ)
Blanc	0	1.691	26.05	122.1	50.06	-8.94 °		
Extrait aqueux de feuilles	0.714	1.699	57.22	87.89	31.66	-9.93 °	54.47	0.544
	2.857	1.761	79.75	63.05	31.66	-10 °	67.33	0.673
	4.285	1.729	71.58	70.25	31.66	-9.27 °	63.60	0.636
	5.714	1.798	83.09	60.52	31.66	-10.1 °	68.64	0.686
	8.571	1.811	83.43	76.3	25.01	-9.84 °	68.77	0.687
	11.42	1.651	83.65	76.46	25.013	-9.82 °	68.85	0.688
Extrait aqueux de tiges	0.714	1.749	45.12	88,16	40.03	-8.57 °	11.28	0.112
	2.857	1.628	54.59	92.11	31.66	-9.7 °	26.67	0.266
	4.285	1.615	69.8	91.2	25.01	-9.74 °	42.65	0.426
	5.714	1.344	121.5	82.75	15.83	-12 °	67.05	0.67
	8.571	1.187	164.6	48.34	20.01	-9.16 °	75.68	0.756
	11.42	1.746	112.9	56.37	25.02	-8.58 °	64.54	0.645
Extrait aqueux de racines	0.714	1.8	41.23	77.19	50.034	-8,52 °	36.81	0.368
	2.857	2.10	59.19	67.21	40.02	-9.32 °	55.98	0.559
	4.285	1.796	61.47	103.5	25.02	-10.7 °	57.62	0.576
	5.714	0.559	85.58	74.38	25.015	-11.3 °	69.56	0.695
	8.571	1.379	80.69	78.89	25.014	-10.8 °	67.71	0.677
	11.42	1.347	90.79	70.11	25.016	-11.1 °	71.30	0.713

D'après le tableau cité ci-dessus, les valeurs de résistance de transfert de charge R_{ct} sont plus grandes dans les solutions inhibées que dans la solution non inhibée (à blanc). La résistance de transfert de charge continue d'augmenter avec l'accroissement des concentrations des inhibiteurs, elle est estimée à 26.05 ohm.cm² en absence d'inhibiteur, et en présence des inhibiteurs les R_{ct} atteignent respectivement 83.65 ohm.cm² pour l'extrait

aqueux des feuilles, 164.6 ohm.cm^2 pour l'extrait aqueux des tiges et 90.79 ohm.cm^2 pour l'extrait aqueux des racines.

L'augmentation des valeurs de R_{ct} peut être liée également au remplacement progressif des molécules d'eau, et d'autres ions initialement adsorbées, sur la surface de l'acier, par les molécules des extraits aqueux, par conséquent, une diminution du nombre de sites actifs, cela conduit donc à la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier [16].

Les résultats obtenus, montrent que l'efficacité inhibitrice, deviennent plus importantes, avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, qui atteint une valeur optimale de 68.85% pour l'extrait aqueux des feuilles, 75.68% pour l'extrait aqueux des tiges et 71.30% l'extrait aqueux des racines.

Avec l'addition de l'inhibiteur la capacité de double couche C_{dl} diminue de $122.1 \mu\text{F/cm}^2$ à $60.09 \mu\text{F/cm}^2$ pour l'extrait aqueux des feuilles, à $48.34 \mu\text{F/cm}^2$ pour l'extrait aqueux des tiges, et à $67.21 \mu\text{F/cm}^2$ l'extrait aqueux des racines, cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules organiques, à la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue [7,17]

. La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu, et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique [18,19].

3. Isotherme d'adsorption :

La plupart des extraits naturels contiennent des hydroxyles, et des noyaux aromatiques, tels que les tanins, les flavonoïdes, les stéroïdes etc, certain nombre de groupes hydroxyles sont capables de former des liaisons solides et aboutissent à la formation des complexes. Ces derniers ainsi formés provoquent le blocage de certains sites actifs sur la surface métallique, qui sont au contact avec l'électrolyte, et par conséquent, retardent la dissolution du métal [20–23].

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques a été expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme d'inhibition qui conduit à l'adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier. Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée (θ) et la concentration de l'espèce en solution [24].

Pour trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative à notre étude pour les trois méthodes, nous avons tracé pour les différents inhibiteurs testés, des différents types d'isotherme à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin.

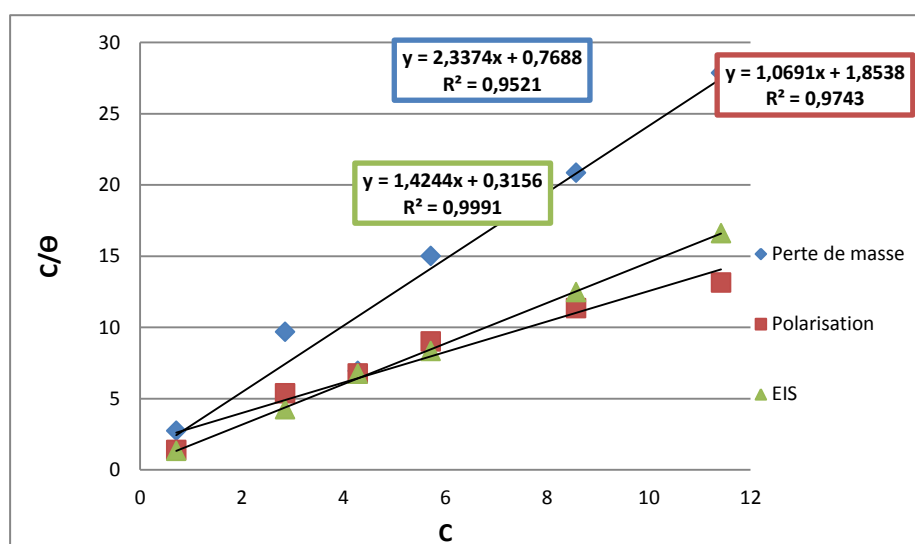


Figure VI.13: Isothermes de Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de feuilles par les trois méthodes

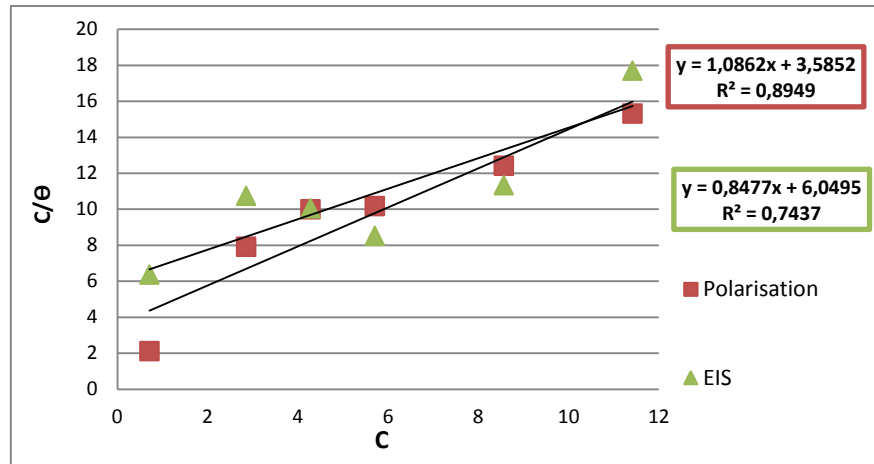


Figure VI.14 : Isothermes de Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de tiges par les deux méthodes

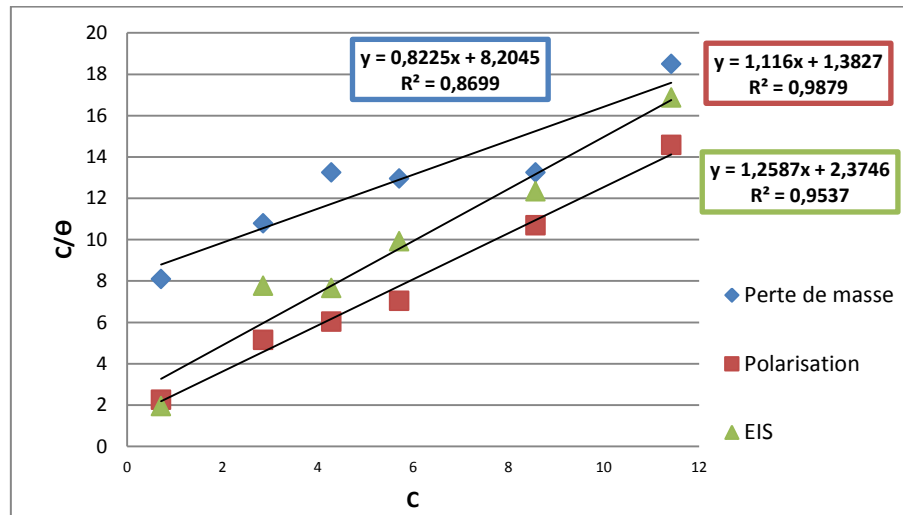


Figure VI.15: isothermes de (a) : Langmuir de l'acier XC70 dans un milieu 1M HCl en présence l'extrait aqueux de racines par les trois méthodes

Le tableau VI.6 donne les valeurs des coefficients de corrélation obtenus par différentes méthodes pour chaque inhibiteur et chaque isotherme étudiés. Ce coefficient (R^2) a été calculé pour choisir l'isotherme le plus convenable.

Tableau VI.6: Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur et chaque isotherme par les trois méthodes

Isotherme	Perte de masse	Polarisation	EIS
Extrait aqueux de feuilles			
Langmuir	0.952	0.974	0.991
Temkin	0.048	0.820	0.792
Frumkin	0.003	0.083	0.716
Extrait aqueux de tiges			
Langmuir	0.003	0.894	0.743
Temkin	0.061	0.559	0.053
Frumkin	0.563	0.068	0.242
Extrait aqueux de racines			
Langmuir	0.869	0.987	0.953
Temkin	0.737	0.937	0.937
Frumkin	0.391	0.135	0.757

D'après le tableau VI.6 et les figures VI.13, VI.14 et VI.15, les extraits aqueux des trois parties de la plante étudiés obéis à l'isotherme de Langmuir, cette information est confirmée par les trois méthodes d'évaluation de l'activité anticorrosion, car pour les différents inhibiteurs étudiés la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est une fonction linéaire avec un coefficient de corrélation proche à l'unité.

Les valeurs des constantes d'adsorption K des différentes parties de la plante qui sont obtenues en extrapolant les droites des isothermes d'adsorption de Langmuir par rapport à l'axe C/θ , sont de l'ordre de 0.5394 pour l'extrait des feuilles, 0.2789 pour l'extrait des tiges et de 0.7232 pour l'extrait des racines. Les faibles valeurs de K indiquent que les inhibiteurs ne possèdent pas une forte capacité de chimisorption sur la surface de l'acier [25].

Références bibliographiques :

- [1] D. Bouknana, B. Hammouti, S. Jodeh, M. Sbaa, H. Lgaz . Extracts of olive inflorescence flower pre-anthesis, at anthesis and grain pollen as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl medium, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2018;10: 751–777.
- [2] D. Benmes saoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo., M. Azzi. Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium. *J. Mater. Environ. Sci.* 2013; 4 (6): 855-866.
- [3] Ammar, I.A., El Khorafi, F.M. Adsorbability of thiourea on iron cathodes. *Mater. Corros.* 1973 ; 24(8): 702-707
- [4] Alaneme.K, Olusegun.J, Alo.W.. Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution *J. Alexandria Engineer.* 2016; 55: 1069–1076.
- [5] P. Archana, T. Samatha, B. Mahitha , Chamundeswari , N. RamaSwamy. Preliminary phytochemical screening from leaf and seed extracts of *Senna alata* L. Roxb-an Ethnomedicinal plant. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Research.* 2012; 3(3): 82-85.
- [6] Alaneme.K, Olusegun.J, Alo.W. Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution . *J. Alexandria Engineer.* 2016; 55: 1069–1076.
- [7] P. Muthukrishnan , B. Jeyaprabha , P. Prakash. Adsorption and corrosion inhibiting behaviour of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry.* 2017; 10: 2343–2354
- [8] El-Mahdy G.A., Atta A.M., Al-Lohedan H.A. Synthesis and evaluation of poly (sodium-2 acrylamido-2-methylpropane sulfonate-co-styrene)/magnetite nanoparticle composites as corrosion inhibitors for steel. *Molecules.* 2014; 19(2): 1713-1731.
- [9] Hussin M. H., Kassim, M. J. The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics.* 2011; (3) 125: 461–468.
- [10] Ahamad I, Prasad R, Quraishi M A. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.* 2010; 52: 1474–1475.
- [11] Coelho L, Cossement D. Olivier, Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: an EIS investigation supported by SVET and To FSIMS analysis. *Corros. Sci.* 2018; 130: 177–189.
- [12] Qiang Y, Guo L, Zhang S, Li W, Yu S, Tan J. Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5M HCl. *Scientific Reports.* 2016; 6: 330-305.
- [13] Zeino A, Abdulazeez I, Khaled M, Jawich M, Obot B. Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution, *J. Mol. Liq.* 2018; 250: 50–62.

- [14] Benabdellah M, Tounsi A, Khaled K, Hammouti B. Thermo dynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011; 4: 17–24
- [15] Solmaz, R.; Kardas, G.; Çulha, M.; Yazıcı, B.; Erbil, M.. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*. 2008; 53(20): 5941–5952.
- [16] Lebrini, M., Lagrene, M., Vezin, H., Traisnel, M., Bentiss, F. "Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds". *Corros. Sci.* 2007; 49: 2254-2269
- [17] Qiang Y, Zhang S, Tan B, Chen S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*. 2018; 133: 6–16
- [18] Alvarez E, Victoria Fiori-Bimbi M, Adriana N, Silvia A. Claudio A . Gervasi. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018; 58:92–99
- [19] Dehghani.A., Bahlakeh.G. , Ramezanzadeh.B., Ramezanzadeh.M. Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2019; 277: 895–911
- [20] Ekanem, U.F., Umoren, S.A., Udousoro, I.I., Udoh, A.P. "Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus*. L) Extract". *J. Mater. Sci.* 2010; 45: 5558-5566.
- [21] Obot, I.B., Obi-Egbedi, N.O. "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation". *Corros. Sci.* 2010; 52: 198.
- [22] Sharma, M.K., Arora, P., Kumar, S., Mathur, S.P., Ratnani, R. "Inhibitive effect of *Prosopis cineraria* on mild steel in acidic media". *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2008; 43: 213- 218.
- [23] Raja, P.B., Sethuraman, M.G. "Studies on the inhibitive effect of *Datura stramonium* extract on the acid corrosion of mild steel". *Surf. Rev. Lett.* 2007; 14(6): 1157-1164.
- [24] Achary, G., Sachin, H.P., Naik, Y.A., Venkatesha, T.V. "The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium". *Mater. Chem. Phys.* 2008; 107(1): 44-50.
- [25] Wang X., Wan Y., Gu Y., Ma Y., Shi F., Niu W. and Wang Q. Inhibition and Adsorptive Behavior of Synthesized Benzimidazolyl Benzene on Mild Steel in 3M HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014; 9:1840- 1853.
- [26] Ehsani A, Mahjani M G, Hosseini M, Safari R, Moshrefi R, Shiri H. Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 490: 444–451
- [27] Khadom A, Abd A, Ahmed A N. *Xanthium strumarium* leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: kinetics and mathematical studies, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2018; 25: 13–21.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse consiste à faire contribuer à une meilleure gestion et protection de l'environnement, par la valorisation des ressources d'origine végétale qui s'inscrivent dans une démarche d'un développement durable.

La plante choisie est la *Cyperus conglomeratus*, qui appartient à la famille des *Cyperaceae* et fait partie des plantes médicinales utilisées dans la région d'Oued-Righ. Toutefois, elle reste très peu ciblée par les chercheurs.

Pour réaliser notre objectif, plusieurs étapes, ont été effectuées, afin de mieux valoriser la plante *Cyperus conglomeratus*, par les enquêtes ethnobotaniques, par la détermination de la qualité et la quantité des compositions phytochimiques, existant dans les extraits phénoliques de la partie aérienne de la plante, ainsi que par l'étude de leurs activités antioxydantes, antibactériennes, antidiabétiques et anti-Alzheimer. En plus, par la détermination de l'activité inhibitrice des extraits aqueux, des trois parties de la plante, décrite par plusieurs méthodes à savoir : Electrochimique et perte de masse.

L'enquête ethnobotanique sur *Cyperus conglomeratus* menée dans la région d'Oued-Righ a révélé que cette espèce investiguée est essentiellement utilisée dans le traitement des maladies digestives, dermatiques et même nerveuses. Ces pathologies sont surtout traitées par la partie aérienne qui constitue l'organe le plus utilisé pour la préparation des remèdes phytothérapeutiques.

Les extraits organiques dont composés phénoliques ont des activités et des rôles remarquables pour réduire le molybdène et le fer, ainsi que piéger les radicaux libres des DPPH, les ABTS et l'anion super-oxyde. Ces activités ont une grande relation avec l'existence des polyphénols dans les extraits phénoliques. La quantification effectuée par la présence des phénols, des flavonoïdes et des tannins condensés, dans les extraits du chloroforme, dans les extraits de l'acétate d'éthyle et dans les extraits butanoliques, qui révèle une variation importante de ces métabolites, plus précisément l'extrait butanolique qui est plus riche en composés phénoliques, par contre l'extrait d'acétate d'éthyle possède un pouvoir antioxydant très important par rapport aux deux autres.

Les extraits organiques de la plante *Cyperus conglomeratus*, possèdent une activité antibactérienne et des activités inhibitrices sur les enzymes α -amylase et les enzymes acétylcholinestérase, qui fait allusion respectivement à l'activité antidiabétiques et anti-Alzheimer, ces activités sont plus importantes lors de l'ajout des extraits chloroformiques.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur des trois extraits aqueux des feuilles, des tiges et des racines de la plante *Cyperus conglomeratus* sur la corrosion de la plaque témoin de l'acier XC70 en milieu HCl 1M, par les différentes techniques appliquées au laboratoire, tel que : la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour réaliser ceci, l'effet de la concentration, en fonction du temps d'immersion et de la température du milieu environnant, où s'exerce le processus de corrosion, en l'absence et à la présence des inhibiteurs faisant l'objet de notre étude.

Les résultats trouvés montrent que ces inhibiteurs sont des inhibiteurs de types mixtes, dont le pouvoir d'inhibition augmente en fonction de la concentration. D'où les courbes de polarisation ont montré, qu'il y a une diminution de la densité des courants, lors de l'augmentation de la concentration. Les diagrammes d'impédance (Nyquist) ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges, sur une surface hétérogène à des différentes concentrations appliquées pour chaque inhibiteur. L'adsorption des différents extraits sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M, obéit à l'isotherme de Langmuir, en plus à l'isotherme de Temkin pour l'extrait des racines.

Pour la continuité des travaux entamés avec plus d'efficacité, de nombreuses perspectives peuvent être envisagées :

- Etudier d'autres activités biologiques des extraits phénoliques tels que: antiseptique, anticancéreux, cytotoxicité et anti-inflammatoire, etc....
- Etudier la toxicité des extraits pour déterminer leur utilisation.
- Isoler et caractériser les principes actifs responsables de ces propriétés pharmacologiques.
- Faire des études technico-économique pour valoriser les extraits aqueux de la plante comme des inhibiteurs de corrosion.

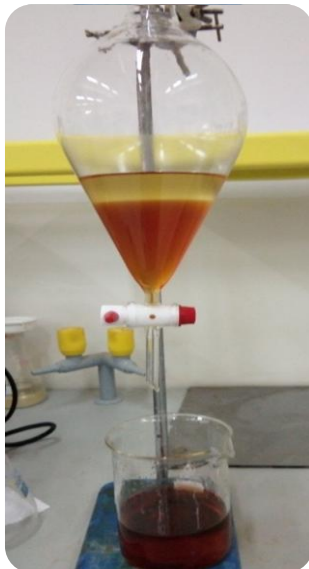
ANNEXE



Annexe 1 : Préparation des extraits organiques



Elimination de solvant par évaporateur rotatif



Extraction liquide-liquide

Annexe 2 : Activité anti-oxydante



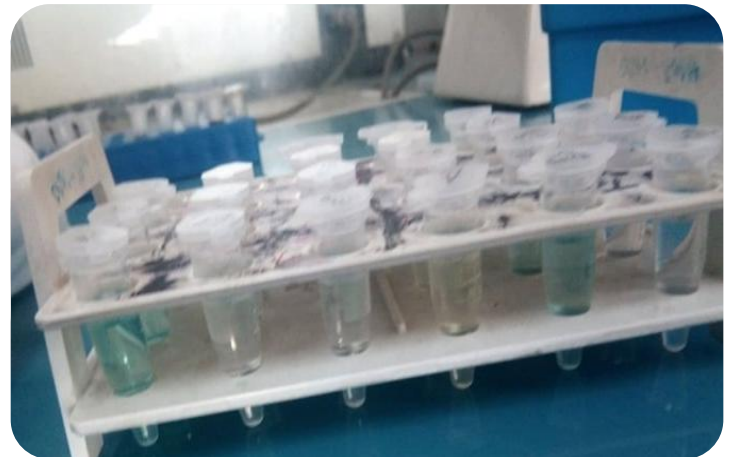
DPPH



PPM



FRAP



ABTS

Annexe 3 : Activité anti-enzymatique

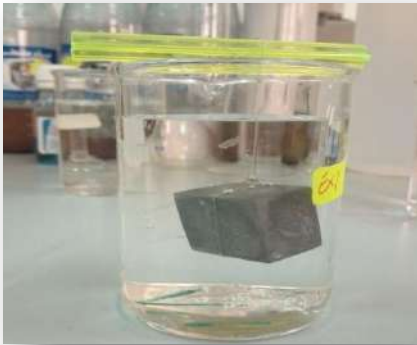


Anti-alpha amylase (Activité antidiabétique)

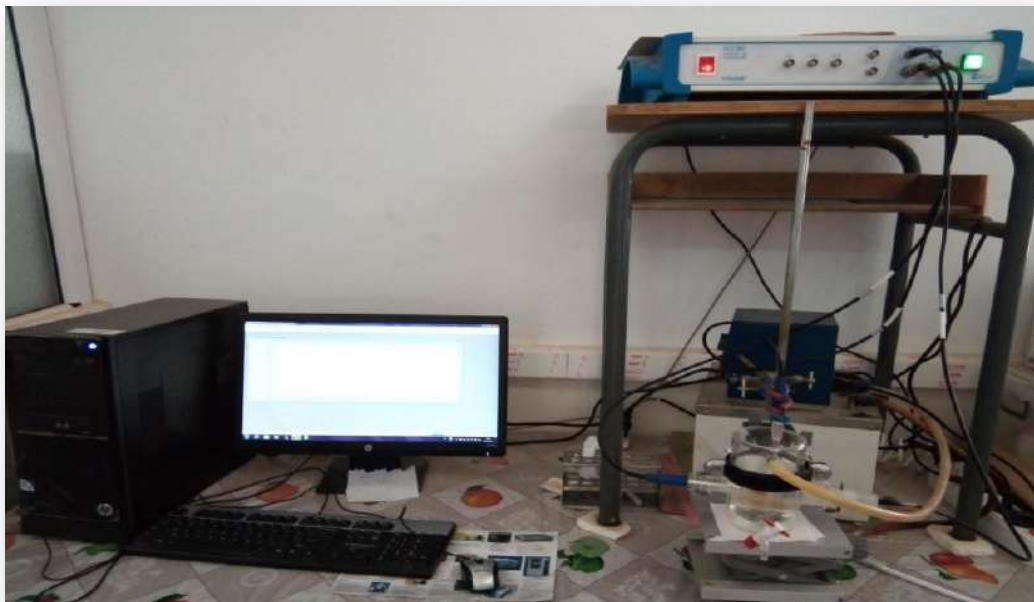


Anti- acétylcholinestérase (Activité anti-Alzheimer)

Annexe 4 : Activité inhibitrice de corrosion



Méthode de perte de masse



Appareillage électrochimique



Cellule électrochimique

Annexe 5 : Fiche d'enquête ethnobotanique

Fiche d'enquête ethnobotanique de la plante

Cyperus Conglomératus

Nom:

Prénom:

Fonction:

Lieu:

Recette sur la plante :

1 - Recette N° 1 :

.....
.....
.....

2 - Recette N° 2 :

.....
.....
.....

3 - Recette N° 3 :

.....
.....
.....

4 - Recette N° 4 :

.....
.....
.....

Partie utilisée dans la recette :

Feuille (.....) Tiges (.....) Racine (.....)

3
4

Autres à préciser :

.....
.....
.....

Production scientifique

Publication internationale

- ❖ Évaluation de l'activité antibactérienne du *Cyperus Conglomeratus* (Cyperaceae). Phytothérapie. 2019. DOI : <https://doi.org/10.3166/phyto-2019-0188>.

Communication internationale

- ❖ Modélisation du rendement de l'inhibition à la corrosion de l'acier XC70 par des extraits aqueux de la plante *Cyperus Conglomeratus* dans un milieu corrosif acide. International Seminar on the Apport of the Simulation in Technological innovation (SIASIT 2017). Université de Ghardaïa. Poster.
- ❖ Effect of some parameters on the corrosion rate, in acid medium on XC70 steel, in the presence of leaf extract *Cyperus Conglomeratus*. 4^{ème} congrès international de la Biodiversité Végétale et de la Biotechnologie 2017, Marrakech (Maroc). Poster.
- ❖ Etude par voie électrochimique, du pouvoir d'inhibition à la corrosion du fer par les extraits aqueux des feuilles de la plante *Cyperus Conglomeratus*. Séminaire International. Polysaccharides de plantes de milieux arides (POLYSAC 2017). Université d'Ouargla. Poster.
- ❖ Screening phytochimiques et l'activité antibactérienne des extraits de la plante *Cyperus Conglomeratus*. Medicinal Plants and Materials (MPM 2019). Tunisie. Poster

Communication nationale

- ❖ Etude par voie électrochimique, du pouvoir d'inhibition à la corrosion du fer par les extraits aqueux des tiges de la plante *Cyperus Conglomeratus*. Séminaire National sur les plantes spontanées (SNPS 2017). Université de Ghardaïa. Poster