

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOUHAMED BOUDIAF
FACULTE des SCIENCES
DEPARTEMENT de CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Intitulé

*Etude de l'activité biologique et
inhibitrice de la corrosion des extraits
de deux plante médicinal*

Présenté par :

Lacheraf Aida

Debih Asma

Devant le jury :

Président :	H. Bouleghlem	M.A. Univ. Mouhamed Boudiaf	M'sila
Examinatrice :	K. Bouchelouche	M.C. Univ. Mouhamed Boudiaf	M'sila
Encadreur :	O.Belhaddad	M.C. Univ. Mouhamed Boudiaf	M'sila

Soutenu le 2018/2019

Remerciement

*Avant toute chose, on tient à remercier **Allah** le tout puissant, de nous avoir donnée la force, la patience et le courage pour réaliser ce travail.*

*On exprime d'abord nos profonds remerciements à notre encadreuse **Dr BELHADDAJ Oumelkheir** pour d'avoir fait l'honneur d'accepter de diriger ce modeste travail, pour son soutien, ses bons conseils et pour ses qualités humaines. Pour tout cela on tient à lui exprimer toute notre gratitude.*

*Nous exprimons également nos profondes reconnaissances et nos respects à Monsieur **Dr, DAKHOUCHE Achour** Chef Département de chimie*

*Nous adressons nos sincères remerciements aux **Dr BOULEGHLEM Hocine** Chef d'épatement des sciences des matières et **Dr BOUCHELOUCHE Kanza** pour d'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

*Nous adressons aussi nos remerciements aux personnes qui nous ont aidés dans la réalisation de ce mémoire et spécialement aux personnels du laboratoire de chimie de l'université de Sétif: Mme **ZAIM Warda** et **Dr BOUZIDI Laila**.*

Et du laboratoire de l'université de m'sila : tous l'ingénieurs

*Sans oublier de présenter mes remerciements à **Dr Hicham HAFER** et tous les enseignants.*

Notre vif remerciement et notre profonde reconnaissance vont à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Aida et Asma

Dédicace

*Avant toute chose remercions **Allah le** tout puissant de nous avoir accordé la force et les moyens afin de pouvoir réaliser ce travail*

*A ma **très chère mère**, la lumière de ma vie, qui m'a donné la tendresse et le courage pour réussir et pour son sacrifice et leurs soutiens tout au long de mes études*

*A Mon **cher Père** qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études*

*A mes chers frères : **Kamel et Abdo** sans oublier mon grand frère **Taher***

*A ma chère sœur : **Rabaa Habiba Hayet et Siham***

*Aux enfants: **Arwa Morade Rahaf Saif et Souhaibe***

A mes grandes mères

A tous mes amis (es) pour leur soutien, leur aide

A mes très chères collègues :

Khadidja. Malouka. Imy. Sabah. Samiha. Amira. Marieme

A ma famille et mes proches

Aida

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

*À la bougie qui est la source de la lumière de ma vie, qui se fonde toujours pour éclairer ma route, à mon cher père **Ahmaida***

À la fleur qui rehausse et aromatise mes jours, qui gardent les nuits pour que je me rendorme, je lui souhaite une longue belle vie.

*À ma très chère mère **Liamna** et je lui souhaite une longue belle vie.*

*À mes frères; **Oussama** ;*

*À mes sœurs: **Monira, Widad, Kanza, Manar, Bouthaina, Kofran, Rayhana , samia.***

À toute ma famille de près ou de loin. À tous mes enseignants

À tous ceux qui m'aime. Et mes collègues de la promotion de master "chimie

Pharmaceutiques" 2018/2019"

À mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à l'université. À ma camarade de ce travail.

ASMA

RESUME

L'intérêt croissant pour les plantes naturelles ces derniers temps est apparu du fait de la présence d'éléments très efficaces possédant de nombreuses propriétés biologiques utiles. Dans le cadre de la recherche de nouveaux composés naturels à partir de sources naturelles, le présent travail s'intéresse à l'étude phytochimique et biologique de deux plantes : *Quercus ilex* et *Juniperus oxycedrus*, ainsi que la mise en évidence de l'activité anti corrosive de l'extrait aqueux de deux plantes. La première partie de cette étude concerne le criblage phytochimique, l'extraction et la quantification des polyphénols totaux et des flavonoïdes, la teneur en polyphénols la plus importante est obtenue par l'extrait de décoction de *Juniperus oxycedrus* ($304.54 \pm 0.032 \mu\text{g EAG/mg}$). La détermination quantitative des flavonoïdes extraits révèle que l'extrait éthanolique de *quercus ilex* est le plus riche en flavonoïdes avec une teneur de $3,008 \pm 0.04 \mu\text{g EAQ/mg}$. Les résultats obtenus dans des essais biologiques montrent une bonne activité antioxydante. Comme exemple, parmi les extraits, l'extrait éthanolique de *Juniperus oxycedrus* a montré d'activité antioxydante très importante par rapport aux autres extraits au cas d'inhibition de DPPH[•], leur IC50 est de $2.67 \pm 0.087 \mu\text{g/ml}$. Enfin les propriétés inhibitrices de corrosion sont caractérisées par la technique potentiostatique, l'activité la plus élevée revient aux EIJ et EDJ de *Juniperus oxycedrus*.

Mots-clés *Quercus ilex*, *Juniperus oxycedrus*, activité antioxydantes, les flavonoïdes et les polyphénols, les inhibiteurs de corrosion.

ملخص

الاهتمام المتزايد بالنباتات الطبيعية في هذه الآونة الأخيرة ظهر نتيجة تواجد عناصر جد فعالة تملك العديد من الخصائص البيولوجية المفيدة في هذه الدراسة تم اختيارنا للمقارنة بين نوعين من النباتات المتمثلة *Quercus ilex* و *Juniperu* المتواجدة في أوراق *IC50, DPPH* النباتين التي تتراوح قيمهم بين $3,008 \pm 0.04 \mu\text{g EAQ/mg}$

Quercus ilex 304.54± 0.032 $\mu\text{g EAG/mg}$ لاحظنا وجود اكبر نسب للمستخلصات الاثنولية بالنسبة لنبتة

نفس الشيء بالنسبة *Juniperus* تشير العديد من الدراسات السابقة إلي إن الاثنول هو المذيب الأكثر استخداما لاستعادة المركبات الفلافونويد العالية كما تم تحديد المستخلص الاثنولية الأكثر نشاطا *Juniperus oxycedrus* حيث $IC50$

الخاصة به $2.67 \pm 0.087 \mu\text{g/ml}$ هذا يدل علي إمكانية وجود جذور حرة ممتازة للنبتين الايض الثانوي نذكر في ذلك الفلافونويد والبوليفينول كما تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة بواسطة قوة تثبيط الجدر الحر $DPPH$ وقت إرجاع الفولاذ

الكلمات المفتاحية

Quercus ilex, Juniperus oxycedrus نشاط مضاد للأكسدة الفلافونويد والبوليفينول $IC50$ $DPPH$ *Fagaceae* *cupressacées*

LISTE DES ABREVIATIONS

DPPH	:	2,2-Diphényle-1-Picryl Hydrazyle.
ROS	:	Espèces réactives de l'oxygène.
GPx	:	La glutathion peroxydase.
ERO	:	Espèces réactives de l'oxygène.
SO	:	Le stress oxydant.
NACE	:	National Association of Corrosion Engineers
NADPH	:	Nicotinamide adénine di nucléotide phosphate, forme réduite.
SOD	:	Super oxydes dismutase
GPX	:	Glutathion peroxydase
GPH	:	Glutathion réduit
ADN	:	Acide désoxyribose nucléique
ERA	:	Espèces réactives d'azote
ROO[·]	:	Radical peroxyde
RO[·]	:	Radical alkoxyde
O₂[·]	:	Radical superoxyde
OH[·]	:	Radical hydroxyle
NO[·]	:	Monoxyde diazole
1O₂	:	L'oxygène singlet
H₂O₂	:	Peroxyde d'hydrogène
ONOO[·]	:	Peroxynitrite
ET	:	Electrode de travail
ER	:	Electrode de référence
CE	:	Contre électrode de travail
%	:	Pourcentage.
EBr	:	extraits bruts
ECS	:	électrode au calomel sature
EI	:	l'extrait de l'infusion
ED	:	l'extrait de décoction
EE	:	l'extrait éthanoliques

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	01
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : les plants médicinales	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Définition d'une plante médicinale.....	03
I.3. historique des plantes médicinales en Algérie.....	03
I.4. Phytothérapie.....	04
I.5. Les éléments actifs des plantes (drogue végétale).....	04
I.5.1. Les alcaloïdes.....	05
I.5.2. Les polyphénols.....	06
I.5.2.1. Les flavonoïdes	06
I.5.2.2. Les tanins	08
I.5.2.3. Les terpénoïdes.....	09
Chapitre II : présentation de deux plantes étudiées	
II.1. Présentation de genre quercus	10
II.1.1. Répartition géographique	10
II.1.2. Description botanique	11
II.2. Classification botanique	11
II.3. principaux constituants.....	12
II.2.4. Propriétés pharmacologiques du genre quercus ilex.....	12
II.5. Présentation de genre <i>Juniperus oxycedrus</i>	13
II.5.1. Répartition géographique de l'espèce <i>Juniperus oxycedrus</i>	14
II.5.2. Description botanique de <i>Juniperus oxycedrus</i>	15
II.6. Classification botanique de <i>Juniperus oxycedrus</i>	15
II.7. Composition chimique	15
II.8. Utilisation traditionnelles.....	15
Chapitre III : Généralité sur l'activité antioxydant	
III.1. Introduction.....	16
III.2. Définition d'un radical libre	16
III.3. différents types des radicaux libres.....	17
III.4. Origine des espèces réactives de l'oxygène	17

III.5. Balance Oxydants /Antioxydants et stress oxydant.....	19
III.6.Pathologies liées au stress oxydant.....	19
III.7.Définition des antioxydants.....	20
III.7.1. Les antioxydants enzymatique.....	20
Chapitre IV : Les inhibiteurs de corrosion	
IV. Corrosion des métaux	22
IV.1. Définition	22
IV.2. Réactions chimiques de corrosion	22
IV.3. Potentiel d'électrode et corrosion	23
IV.4. Différents types de corrosion	23
IV.2. Les inhibiteurs de corrosion	24
IV.2.1. Définition.....	24
IV.2.2. Les propriétés d'inhibiteurs.....	25
IV.2.3. Classification d'inhibiteurs.....	25
IV.2.4. comportement des inhibiteurs de corrosion dans milieux acide.....	26
IV.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	27
IV.3.1. Méthodes stationnaires courbes de polarisation.....	27
IV.3.2. Méthodes transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique).....	28
PARTIE EXPEREMENTAL	
Chapitre I : Matériel et méthodes	
I. 1. Matériel Végétal.....	30
I. 2.1. Méthode d'extraction.....	30
I.2.2. Screening phytochimique	31
I.2.3. Dosage des flavonoïdes	32
I.2.4. Dosage des polyphénols	33
I.2.5. Etude de l'activité antioxydante Par le test au DPPH (effet scavenger).....	33
I.2.6.Etude électrochimique.....	34

Chapitre V : Résultats et discussions

II.1. Procèdes d'extraction.....	38
II.2. Screening phytochimique.....	39
II.3. Dosage des polyphénols	41
II.4. Dosage des flavonoïdes.....	43
II.5. Activité anti radicalaire du radical DPPH.....	46
II.6. Etude du pouvoir inhibiteur des extraits de <i>Quercus et juniperus</i> sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.....	49
CONCLUSION.....	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59

LISTES DES FIGURES

Figure (1) : Structure chimique de quelques alcaloïdes.....	(05)
Figure (2): Squelette de base des flavonoïdes.....	(06)
Figure (3): Structure des Tannins hydrolysable.....	(08)
Figure (4): Structure des Tannins non hydrolysable.....	(08)
Figure (5) : structure de base l'isoprène.....	(09)
Figure (6): Aire de répartition du chêne vert en Algérie Selon.....	(10)
Figure (7): les différents organes de chêne vert.....	(11)
Figure (8): Répartition du genre <i>Juniperus</i> dans le monde.....	(13)
Figure (9): Morphologie de <i>Juniperus oxycedrus</i>	(14)
Figure (10): Production des espèces réactives par chaîne respiratoire mitochondriale.....	(18)
Figure (11) : Neutralisation d'un radical libre par un antioxydant.....	(20)
Figure (12): modèles de la double couche.....	(23)
Figure (13) : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux....	(26)
Figure (14) : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.....	(28)
Figure (15) : Diagramme de Nyquist (spectre d'impédance électrochimique).....	(29)
Figure(16) ... l'extraction par Soxhet	(31)
Figure(17) : Complexation entre $AlCl_3$ et les flavonoïdes	(32)
Figure(18): Réduction du radical DPPH (Lounis et khalfalah, 2015).....	(34)
Figure(19): Dispositif de mesures électrochimiques.....	(35)
Figure(20) : Rendements d'extraction de <i>quercus ilex</i> et <i>juniperus</i> par différents méthodes.....	(38)
Figure(21) : Quelques résultats de screening phytochimique.....	(40)
Figure (22) : courbe d'étalonnage d'acide gallique.....	(42)
Figure (23): Teneur des polyphénols des plants étudiées.....	(42)
Figure(24) : courbe d'étalonnage de quercétine pour le dosage des flavonoïdes.....	(44)
Figure (25) : Représentation graphique des teneur des flavonoïdes des <i>quercus ilex</i> et	

Des juniperus.....	(45)
Figure(26): Activité inhibitrice du radical DPPH de l'extrait des extraits du <i>quercus ilex</i>	(46)
Figure (27): Activité inhibitrice du radical DPPH de l'extrait du <i>juniperus oxycedrus</i>	(47)
Figure (28): Valeurs des IC50 de différents extraits de deux plants étudiées.....	(48)
Figure (29) : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans des l'extrait inhibiteurs.....	(49)
Figure (30) : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M avec addition des aqueux de <i>quercus ilex</i>	(50)
Figure (31) : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M avec addition des aqueux de <i>Juniperus oxycedrus</i>	(50)
Figure (32) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M (a) sans en inhibiteur. (52)	(52)
Figure (33) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M avec addition l'extrait aqueux de <i>quercus ilex</i>	(52)
Figure (34) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M avec addition des L'extrait aqueux de <i>juniperus oxycedrus</i>	(53)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (01) : Principales classes des flavonoïdes.....	(07)
Tableau (02) : Différents types de corrosion.....	(26)
Tableau(03) : Composition chimique de l'acier X70 en pourcentage massique	(38)
Tableau (04) : les Résultat de screening phytochimique des plants étudiés.....	(43)
Tableau(05) : Absorbances de la gamme de concentration <i>d'acide gallique</i>	(44)
Tableau (06) : préparation de la courbe standard par quercétine.....	(47)
Tableau (07) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.....	(54)
Tableau (08) : Paramètre d'impédances relatives à la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence de 180 mg/l des extraits.....	(56)

*Introduction
Générale*



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La plante est un organisme vivant qui existe depuis l'antiquité. Elle constitue un maillon très important et fondamental dans le cycle biologique de vie des autres organismes vivants tel que les animaux aussi bien les êtres humains (Madi, 2011). En effet, il existe environ 500.000 espèces de plantes sur terre, dont 80.000 possèdent des propriétés médicinales (Benkhniq, 2010).

Le recours aux plantes médicinales pour se guérir a pris naissance depuis bien longtemps en médecine traditionnelle grec, romaine, indienne, chinoise et arabo-musulmane. Au niveau national et d'après une enquête réalisée dans le cadre d'une étude sur l'utilisation des plantes en médecine traditionnelle, 71% des personnes interrogées utilisent les plantes médicinales et aromatiques pour se faire soigner. De nombreuses formes médicamenteuses à base de plantes ou de substances végétales ne cessent de croître à l'échelle mondiale (Wichtel Anton, 2003).

D'autre part, en plus des activités biologiques des plantes, au cours des dernières années, l'attention des chercheurs s'est focalisée sur les propriétés anti corrosives des produits naturels d'origine végétale. En effet, étant donné l'utilisation de plus en plus croissante des métaux et alliages dans la vie moderne, la corrosion constitue un problème énorme dont les conséquences sont néfastes et inestimables. Les produits naturels tels que les composés extraits de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion.

L'objectif de notre travail vise à démontrer la richesse de ces deux plantes de deux plantes : *Quercus ilex* et *Juniperus oxycedrus* en polyphénols, ainsi que et à déterminer leurs propriétés biologiques et inhibitrice de corrosion.

Cette étude englobe deux parties :

La première partie a été consacrée à une étude bibliographique sur les plantes médicinales et leurs principaux composés, les polyphénols et leur classification, les flavonoïdes et leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, ainsi qu'une mise au point sur les radicaux libres, le stress oxydatif, les antioxydantes et leur mécanismes d'actions et description générale des plantes étudiées. Et en fin étude détaillée sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.

La deuxième partie présente les matériels et les méthodes d'extraction et dosage des poly phénols totaux et des flavonoïdes qui utilisés dans notre travail. Et l'évaluation de leurs activités antioxydants et inhibitrice de corrosion et e fin présentation des résultats obtenus et leurs discussions.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les plants médicinales

I.1.Introduction

L'homme s'intéresse aux plantes depuis toujours et l'histoire des substances naturelles s'identifie en partie à celle de la pharmacie, dont une discipline, la pharmacognosie, étudie les Poisons et les remèdes naturels, ou par extension la plupart des substances biologiquement actives. Actuellement, plusieurs questions sont soulevées concernant la sécurité des produits chimiques synthétiques utilisés en médecine ou dans l'industrie alimentaire. En effet, les antioxydants de synthèse utilisés pour retarder l'oxydation des lipides se sont avérés responsables d'effets indésirables et l'usage excessif d'agents antimicrobiens chimiques dans la médication humaine ainsi que dans l'élevage animal conduit à l'apparition de souches résistantes. Face aux limites thérapeutiques des médicaments chimiques, le développement de la recherche sur les plantes médicinales a été orienté vers l'obtention de phytomédicaments. Ce développement constitue une étape indispensable pour l'essor de tout un secteur lié aux besoins non seulement de la thérapie, mais aussi de l'industrie agroalimentaire, de la cosmétique et de la parfumerie (Abd Rabou et al, 2010).

I.2 Définition d'une plante médicinale

La définition d'une plante médicinale est très simple. En fait il s'agit d'une plante qui est utilisée pour prévenir, soigner ou soulager divers maux. Les plantes médicinales sont des drogues végétales dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses (Farnsworth et al, 1986). Environ 35 000 espèces de plantes sont employées par le monde à des fins médicinales, ce qui constitue le plus large éventail de biodiversité utilisé par les êtres humains. Les plantes médicinales continuent de répondre à un besoin important malgré l'influence croissante du système sanitaire moderne (Elqaj et al, 2007).

I.3.Historique des plantes médicinales en Algérie

En Algérie l'usage de plantes médicinales est une tradition de mille ans. Les premiers écrits sur les plantes médicinales ont été faits au IX^{ème} siècle par Ishâ-Ben-Amran et Abdallah-Ben-Lounés né à Oran, et qui décrit l'usage de beaucoup de plantes médicinales. Mais la plus grande production de livres a été réalisée au dix-septième et au dix-huitième siècle

Même pendant le colonialisme français de 1830 à 1962, les botanistes ont réussi à cataloguer un grand nombre d'espèces comme médicinales et un livre sur les plantes médicinales et aromatiques d'Algérie a été publié en 1942 par Forment et Roques où ils ont

mentionné décrit et étudié 200 espèces. La plupart d'entre elles étaient du Nord de l'Algérie et seulement 6 espèces ont été localisées au Sahara. Le travail le plus récent publié sur les plantes médicinales algériennes est reporté dans les ouvrages de Bloued.

I.4. Phytothérapie

La Phytothérapie est une médecine qui utilise des plantes ou la seule "partie active" de ces plantes ayant des propriétés thérapeutiques. Ces plantes sont appelées "plantes médicinales". Les préparations peuvent être obtenues par macération, infusion, décoction, ou sous forme de teinture, poudre totale, extraits, etc. Les plantes médicinales peuvent être des espèces cultivées mais dans la plupart des cas des espèces sauvage (Ali-Shtayeh M.S, et al, 2008).

Malgré les énormes progrès réalisés par la médecine moderne, la phytothérapie offre de multiples avantages. N'oublions pas que de tout temps à l'exception de ces cent dernières années, les hommes n'ont pas eu que les plantes pour se soigner, qu'il s'agisse de maladies bénignes, rhume ou toux ou plus sérieuses, telles que la tuberculose ou la malaria. Aujourd'hui, les traitements à base des plantes reviennent au premier plan, car l'efficacité des médicaments tels que les antibiotiques (considérés comme la solution quasi universelle aux infections graves) décroît, les bactéries et les virus se sont peu à peu adaptés aux médicaments et leur résistent de plus en plus (Iserin et al, 2001).

I.5. Les éléments actifs des plantes (drogue végétale)

C'est une molécule présentant un intérêt thérapeutique curatif ou préventif pour l'homme ou l'animal (Chabrier, 2010). Contenu dans une drogue végétale ou dans une préparation à base de drogue végétale et utilisé pour la fabrication des médicaments. (Peltj, 1980). Elle est issue de plants fraîches ou des séchées, nous pouvons citer comme des parties utilisées : les racines écorces, sommités fleuries, feuilles fleurs, fruits, ou encore les graines (Benghanou, 2012).

Ils sont classés en plusieurs grands groupes selon leur appartenance chimique : parmi ceux-ci, les composés phénoliques, les terpènes et stéroïdes, les composés azotés dont les alcaloïdes et les huiles essentielles. Chacune de ces classes renferme une très grande diversité de composés qui possèdent une très large gamme d'activités biologiques dépendant principalement de leur nature chimique et de leur concentration (Hartmann, 2007; Irchhaiya *et al*, 2015).

Basé sur leur origine biosynthétique, les métabolites secondaires des plantes peuvent être divisés en trois grands groupes :

- ✓ Alcaloïdes
- ✓ Flavonoïdes et composés phénoliques et polyphénoliques.
- ✓ Terpénoïdes.

I.5.1. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des substances azotées naturelles et dont le goût est amer. Les alcaloïdes constituent une classe de produits naturels présentant une grande diversité structurale. Leurs propriétés biologiques, aussi variées que leurs structures, continuent à être bénéfiques dans les traitements de différentes maladies ou des dysfonctionnements de l'organisme humain (Iserin et al, 2001).

Les molécules d'alcaloïdes les plus courantes sont représentées dans la suivante.

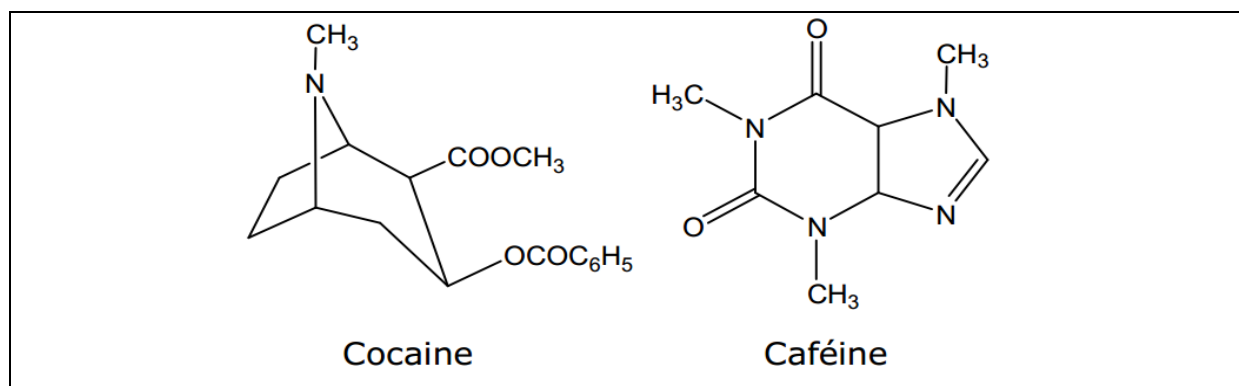


Figure (01) : Structure chimique de quelques alcaloïdes.

La source la plus importante de la cocaïne est l'*Erythroxylum coca*, utilisé depuis l'antiquité comme anesthésique local, dans le domaine de l'odontologie, la cocaïne est encore largement utilisée. Associée à l'héroïne, elle est également efficace pour soulager la douleur (Bennet et al, 1994).

La caféine est un composé chimique naturellement présent dans les constituants de plantes telles que le café, les feuilles de thé, les baies de guarana ou la noix de cola. Elle est consommée depuis longtemps par l'homme. Certains médicaments et cosmétiques contiennent également de la caféine. Lorsqu'elle est consommée par l'homme, la caféine stimule le système nerveux central et, à des doses modérées, augmente la vigilance et réduit la somnolence (Weinberg, 2002).

I.5.2. Les polyphénols

Parmi les composés phénoliques les plus importants les tanins et les flavonoïdes.

I.5.2.1. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des pigments quasiment universels des végétaux qui sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. Tous les flavonoïdes possèdent le même squelette de base à quinze atomes de carbones, constitué de deux unités aromatiques A et B et d'un hétérocycle oxygéné central C **Figure (02)** (Pietta, 2000).

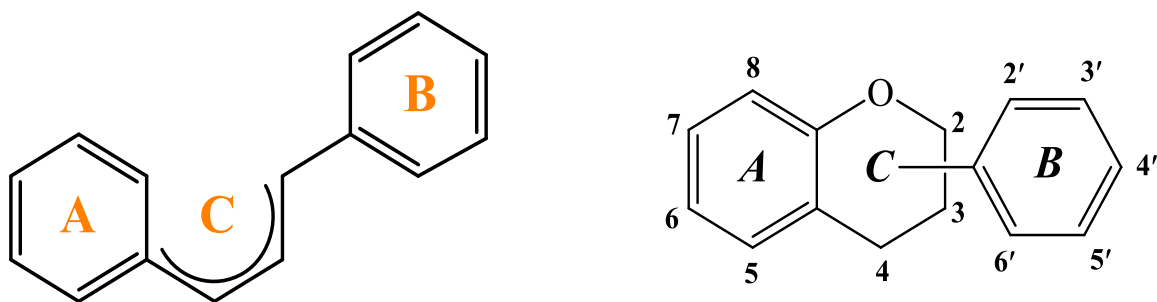
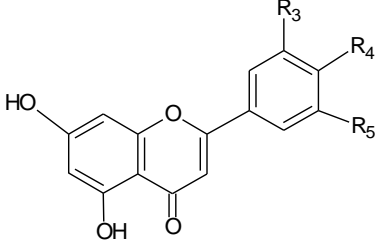
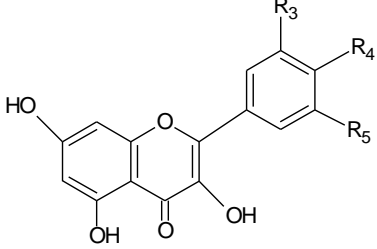
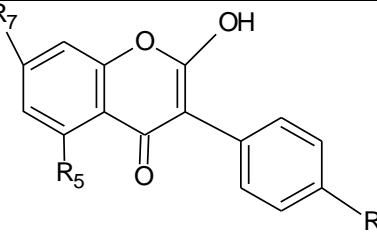
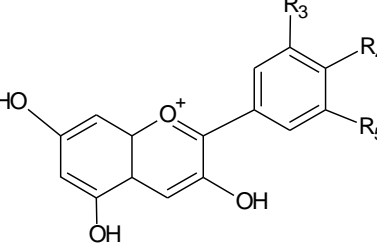
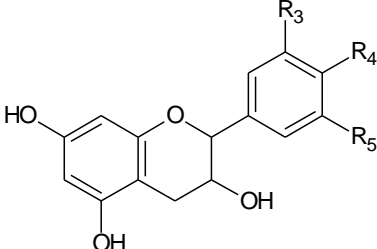
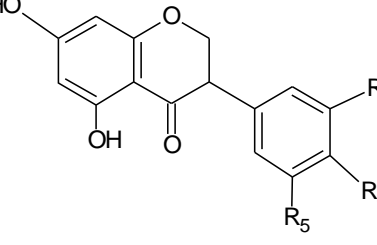


Figure (02): Squelette de base des flavonoïdes.

La nature chimique des flavonoïdes dépend de leur classe structurale, du degré d'hydroxylation et méthylation, des substitutions et des conjugaisons sur le cycle C (Yao *et al*, 2004). La variation dans ces paramètres peuvent subdiviser les flavonoïdes en plusieurs classes de molécules, dont les plus importantes sont : flavones, flavonols, anthocyanidines, flavanones, flavanols, et isoflavones (figure 12), (Tsao *et al*, 2010).

Tableau (01) : Principales classes des flavonoïdes (Narayana et al, 2001; W- Erdman et al, 2007).

Classe	Structure	R3	R4	R5	Exemple
Flavones		H	OH	H	Apigénine
		OH	OH	H	Lutéoline
		OH	OCH3	H	Diosmétine
Flavonoles		H	OH	H	Kaempférol
		OH	OH	H	Quercétine
		OH	OH	OH	Myrecétine
Isoflavones		R5	R7	R4	
		OH	OH	OH	Genistine
		H	O-Glu	OH	Daidezine
Anthocyanidines		H	OH	H	Pelargonidine
		OH	OH	H	Cyanidine
		OH	OH	OH	Delphénidine
Flavanols		OH	OH	H	Catéchine
Flavanones		H	OH	H	Narigénine
		OH	OH	H	Eriodictyol

De nos jours, les propriétés des flavonoïdes sont largement étudiées dans le domaine médical où on leur reconnaît des activités: antivirales, anti tumorales, anti-inflammatoires, antiallergiques, anticancéreuses, antiulcéreux, antibactériennes et antimicrobienne (Heim et al, 2002).

I.5.2.2. Les tanins

Les tanins sont des polyphénols polaires du poids moléculaires compris entre 500 et 3000 Da. Les tanins sont subdivisés en deux classes différentes, largement distribuées chez les végétaux supérieurs: tanins hydrolysables et tanins condensés ou non hydrolysables (**figure a et b**). Sur le plan chimique, ils sont constitués soit de polyol (glucose le plus souvent) des acides phénoliques soit d'oligomères ou polymères de flavonoïdes (Benslama, 2016).

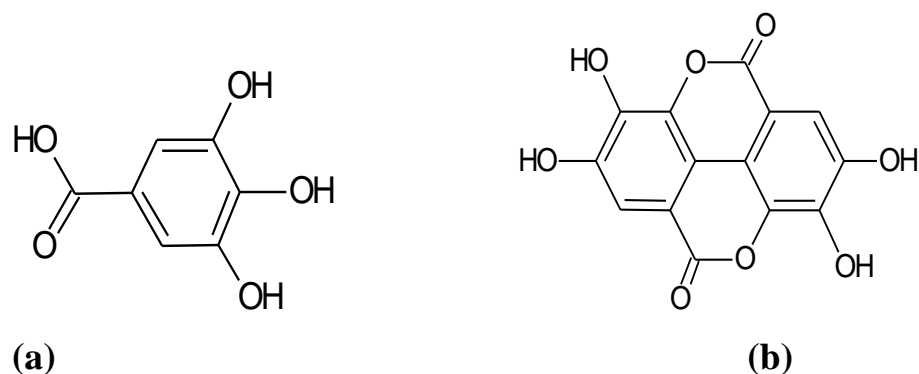


Figure (03): des tanins hydrolysable Structure de l'acide gallique (a) et structure de l'acide ellagique (b)

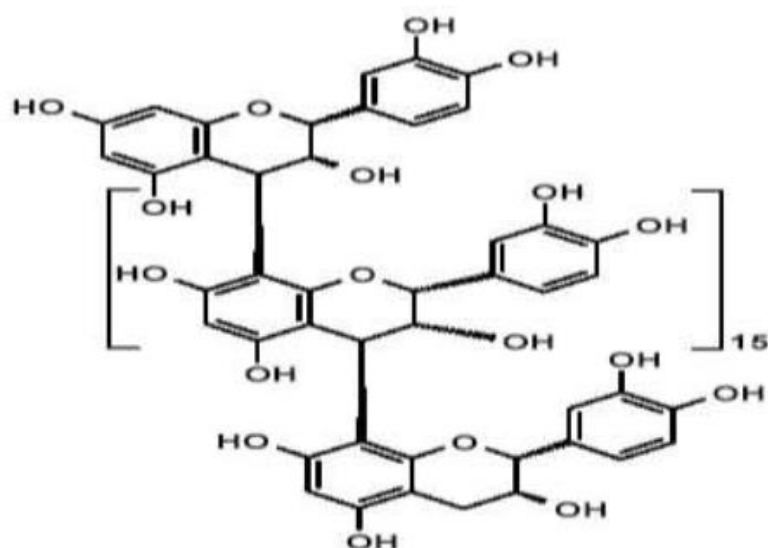


Figure (04): Structure des tanins condensés (tannins non hydrolysables).

Au niveau biochimique, ce sont des composés phénoliques faisant précipiter les protéines, expliquant la sensation d'assèchement. Certains tanins auraient des propriétés antioxydantes, expliquant certains effets bénéfiques du vin sur la santé (protection cardiovasculaire à doses modérées). Les tannins protègent contre les toxicités induites par différents agents (UV les métaux lourds, les pollutions.) (Benslama, 2016).

I.5.2.3 Les terpénoïdes

Les terpénoïdes constituent la famille de produits naturels la plus diverse structurellement, stéréo chimiquement et fonctionnellement avec plus de 55 000 molécules identifiées dans toutes les formes de vie (Christianson, 2008). Leurs structures varient d'une simple chaîne linéaire d'hydrocarbures jusqu'à des agencements complexes de cycles carbonés (Connolly et Hill, 1991).

La structure carbonée de base des terpénoïdes est constituée d'un assemblage d'un nombre variable d'unités *2-méthylbutane* (aussi appelées unités isoprène - C₅). Ces assemblages peuvent être modifiés par ajout/soustraction de groupes méthyles ou ajout d'atomes d'oxygène.

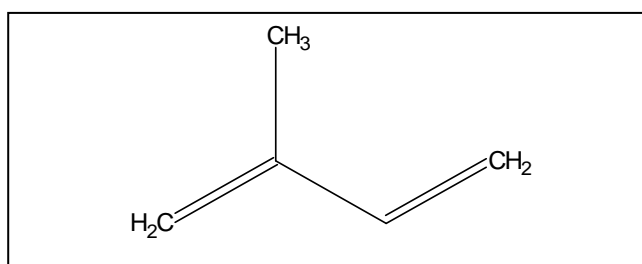


Figure (05) : structure de base l'isoprène

Les terpénoïdes volatils constituent une partie importante des composés organique volatils biogéniques (COVB) émis par les végétaux conjointement avec les oxylipines (dérivés d'acides gras) et les dérivés aromatiques (benzénoïdes et phénylpropanoïdes issus de la phénylalanine) (Dudareva et Pichersky, 2000). Enfin, les terpénoïdes sont les constituants principaux des huiles essentielles, des résines et des cires de nombreuses plantes. (Hennebelle et al, 2004).

Terpénoïdes sont impliqués dans de nombreuses fonctions biologiques fondamentales. Ils sont aussi utilisés comme produits dans les domaines pharmaceutiques, , notamment en cancérologie, dans le traitement de l'inflammation ou encore des infections bactériennes (Christianson, 2008). Et comme colorants alimentaires, arômes ou parfums (Laibe, 2011).

Chapitre II : présentation de deux **plante étudiées**

II.1.PRESENTATION DU GENRE *QUERCUS*

II.1.1. Répartition géographique

Le chêne vert est originaire du sud de l'Europe et du bassin méditerranéen mais cultivé plus au nord depuis le XXIème siècle (Russell, 2013). Le Chêne méditerranéen sclérophylle constituant initialement les forêts climatiques de méditerranée occidentale (Salmon ,2004 in Berrichi, 2011), mais qui se rencontre également sous climat atlantique : Portugal, nord de l'Espagne, centre et sud-ouest de la France (Boudy, 1950).

En Algérie, le chêne vert est l'une des essences forestières les plus importantes. Boudy (1950) et Letreuch (1991) repris par les différents travaux relatifs à la répartition du chêne vert en Algérie estiment, que celui-ci occupe 700 000 hectares. L'aire de répartition du chêne vert (**Figure 06**) est subdivisée en cinq grandes régions (Somon, 1988) :

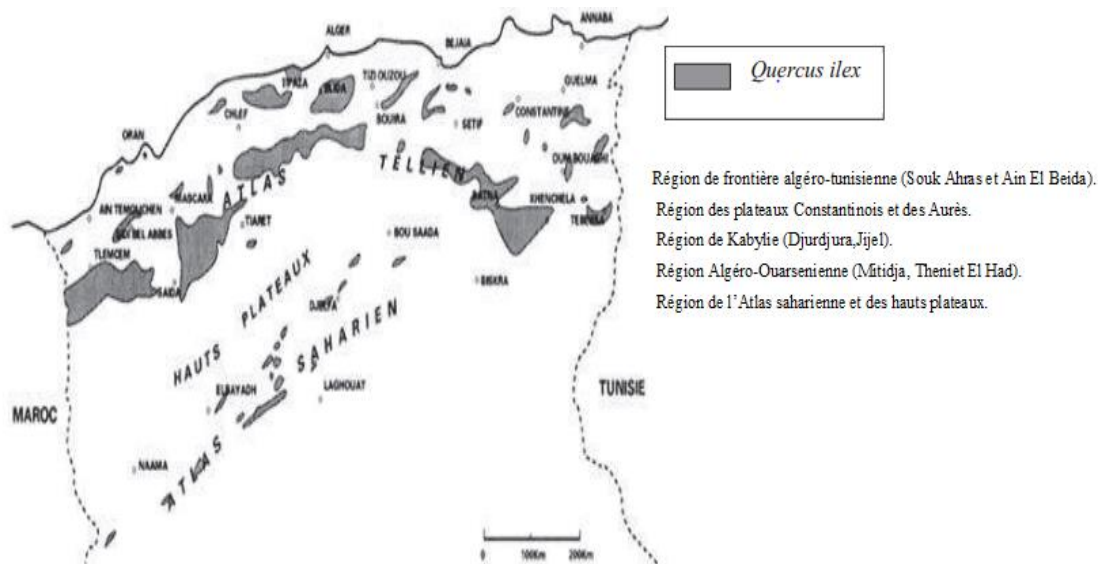


Figure (06): Aire de répartition du chêne vert en Algérie Selon (Barry et al, 1976)

II.1.2.Description botanique

Le chêne vert est un arbre originaire du bassin méditerranéen à feuillage persistant pouvant atteindre jusqu'à 25m de haut. L'écorce est de couleur grise. Les feuilles sont ovoïdes à lancéolées, pointues, jusqu'à 7cm de long, dures, dentées, de couleur vert foncé et brillantes sur la face supérieure et à poils gris-vert sur la face inférieure. Les fleurs sont très petites en chatons. Les fruits sont des glands étroits et pointus dans des cupules courtes et écailleuses (Bayer et al, 2005). **Figure (07).**



Figure (07): les différents organes de chêne vert

II.2. Classification botanique

Règne : Végétal

Embranchement: Trachéophytes

Classe : Angiospermes

Ordre : Fagales

Famille : Fagaceae

Genre : *Quercus*

Espèce : *Quercus ilex L*

II.3. Principaux constituants

Les investigations phytochimiques effectuées sur le chêne vert ont démontré que les extraits des feuilles et de l'écorces de cet arbre sont très riches en composés phénoliques, tanins et des flavonoïdes glycosidiques (Beltrán-Heredia et al, 2009 ; Brossa et al, 2009 ; Karioti et al, 2010).

Le gland de chêne vert est un élément énergétique vu sa richesse en amidon, nutritif riche en vitamine A dont la teneur est plus importante que celle des carottes, de sorte que 50 g de ces glands suffiraient à combler les besoins minimums en Vit A (Bonfils, 2012) En outre, il contient des acides aminés essentiel : méthionine et lysine La richesse relative des glands en lysine les rend intéressants à compléter les céréales graminées (Bonfils, 2012).

II.4. Propriétés pharmacologiques

L'écorce de chêne est traditionnellement utilisé par voie externe pour guérir les maladies inflammatoires de la peau, par voie interne en cas de diarrhée aiguës et sur les muqueuses en cas d'inflammations modérées (Bruneton, 1999). Il est utilisé contre l'angine et les diarrhées (Delaveau et al, 1985). Dans les inflammations de la muqueuse buccale et de la gorge, la décoction s'applique en rinçages ou en gargarismes, plusieurs fois par jour ; elle soulage la sensation de picotement ou de brûlure et a une action antiseptique et cicatrisante.

Les glands vus leur richesse en Vit A pourraient jouer un rôle vital contre les maladies où les déficiences en Vit A sont très répandues telle que la cécité et diverses maladies des yeux. Ils sont aussi plus riches en calories que le blé ou le maïs, ce qui le rendrait très intéressant pour aider les peuples malnutris à travers le monde (Bonfils, 2012).

L'écorce de tous les arbres du genre *Quercus* est très riche en tanins (jusqu'à 20 %) parmi lesquels ressort l'acide quercitannique. Les tanins sont astringents, c'est-à-dire qu'ils assèchent les muqueuses enflammées et précipitent ou coagulent les protéines des tissus animaux. C'est pour cela, précisément, qu'ils sont employés comme agents de tannage. Les glands contiennent eux aussi du tanin, ainsi que des glucides (hydrates de carbone) et des lipides (graisses) de haute valeur biologique. Ils sont astringents et constituent un aliment idéal en cas de diarrhées par gastro-entérite, en particulier chez les enfants (Aissa, 1983).

II.5.PRESENTATION DU GENRE *Juniperus*

II.5 .1. Répartition géographique de l'espèce *Juniperus oxycedrus*

Juniperus oxycedrus est une espèce typique de la région méditerranéenne, sa répartition s'étend dans l'Afrique du nord (Maroc, Algérie et la Tunisie). Il se trouve aussi en Espagne, en France, en Italie, en Portugal, en Turquie, dans la péninsule Balkanique et aussi dans l'Est du Caucase et au Nord de l'Iran. C'est une espèce qui se développe sur des pentes sèches, mais aussi sur les dunes. Elle apprécie les lieux arides, rocaillieux, sur calcaire ou sur sols acides (farjon, 2005).

Cette espèce comprend cinq sous espèces qui diffèrent selon leurs habitats, le diamètre des cônes et la largeur des aiguilles: subsp. *Macrocarpa*, subsp. *Badia*, subsp. *Transtagana* et subsp. *Oxycedrus* (klimko et al, 2007) et subs. *Rufesens* (medini et al, 2009). En Algérie, Quézel et Médial (2003) notent deux sous espèces; subsp. *Rufesens* et subs. *Macrocarpa*. La localisation de l'espèce à l'échelle Mondiale et en Algérie est illustrée.

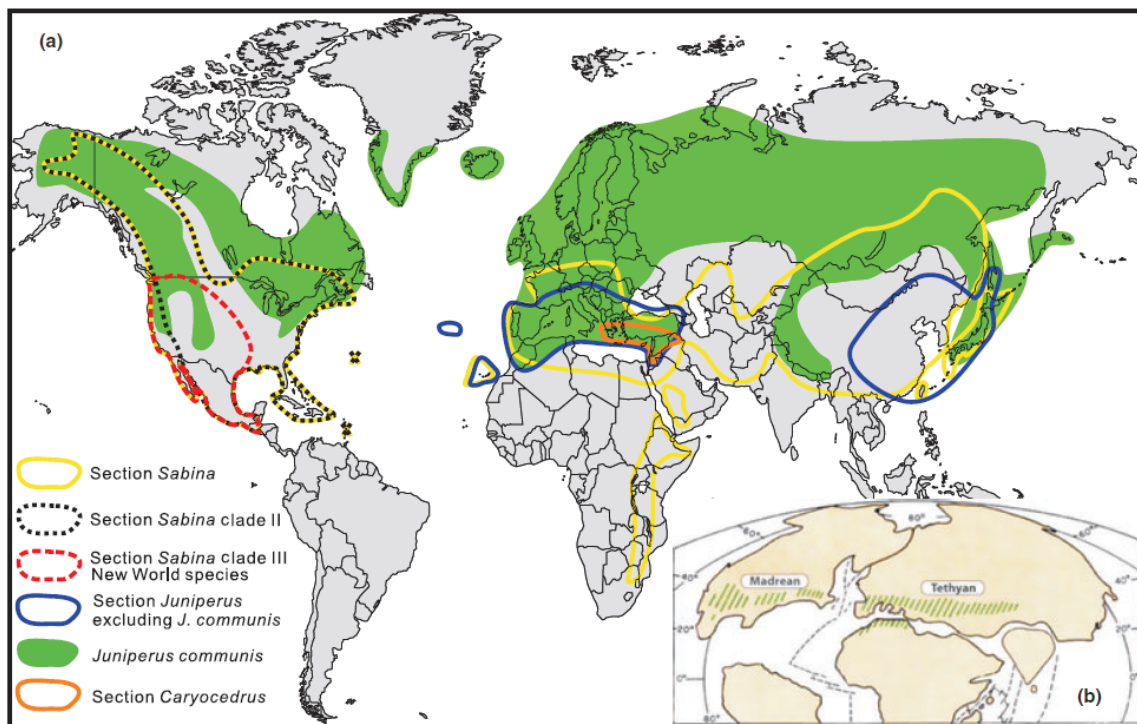


Figure (08): Répartition du genre *Juniperus* dans le monde (mao et al, 2010).

II.5 .2. Description botanique de *Juniperus oxycedrus*

Le nom « *oxycedrus* » provient de deux mots grec « *oxys* » et « *cedros* » qui signifient respectueusement aigu et cèdre, c'est-à-dire « cèdre à feuille épineuse » (garnier et al, 1961). C'est un arbrisseau ou arbuste dressé de 1 à 8 mètres, à bourgeons écailleux et à ramules obtusément triangulaire, feuilles très étalées, verticillées, toutes linéaires en alène à pointe fine et piquantes articulées, non décurrentes, marquées de deux sillons blanchâtres séparées par nervure médiane en dessus et à carène obtuse et non sillonnées en dessous fleurs (klimko et al., 2007 ; mansouri et al, 2010). Les fruits sont rouge et luisants à la maturité, assez gros (8 à 10 mètres) (chaouche, 2013).



Figure(09): Morphologie de *Juniperus oxycedrus* L.

II.6. Classification botanique de *Juniperus oxycedrus* (klimko et al. 2007)

Règne : Plantes

Ordre : Coniférales

Famille : Cupressacées

Genre : *Juniperus*

Espèce : *Juniperus oxycedrus*

En arabe : taga, Aar' Ar (العرعار)

En français : cadier, cade genévrier oxycédre, petite cèdre

II.7. Composition chimique

Les plants appartenant au genre *Juniperus* contiennent divers composés tels que les composés phénoliques (polyphénols totaux, flavonoïdes, tanins.) (Innocenti et al. 2007, Miceli et al. 2009, taviano et al, 2013) et les terpénoïdes (huiles essentielles, sesquiterpénoïdes, diterpénoïdes, et autres terpènes) (Ioizzo et al, 2007, seca et al, 2008, Orav et al, 2010, marija et al, 2011).

II.8. Utilisation traditionnelles

En médecine traditionnelle, cette plante est utilisée dans le traitement de diverses maladies telles que l'hyperglycémie, l'obésité, la tuberculose, la bronchite et la pneumonie swanston- flatt et al. (1990) ; sanchez et al. (1994), il est également utilisé sous forme de décoction pour le traitement des troubles gastriques et comme un analgésique buccal (Fernandez et al. 1996). Ce genre était utilisé comme panacée, ses fumigations étaient réputées désinfectantes (notamment utilisées dans les rues pour combattre les épidémies de peste et de choléra) et le « vin de genièvre » avait des vertus diurétiques. Il est utilisé en dermatologie humaine comme antiseptique et parasiticide pour traiter, sous forme de pommade l'eczéma chronique et certaines affections de la peau (dont la gale), aujourd'hui cette huile essentielle est également recommandée pour soigner les animaux domestiques en cas d'affections du cuir chevelu et comme vermifuge (Bouhlal et al, 1988 ; Tavares et al, 2012 ; Becker et al, 1982).

Chapitre III: Généralité sur l'activité **antioxydante**

III.1.Introduction

Généralement les réactions d'oxydoréduction font intervenir des intermédiaires radicalaires, ces réactions sont omniprésentes dans le milieu vivant et gouvernent des processus aussi importants que la reproduction des espèces, la mutagénèse, la défense contre les maladies. Ces réactions interviennent dans le vieillissement et dans certaines pathologies (Wardman et Candeias. 1996).

Ces molécules se lient rapidement aux molécules non radicalaires à proximité résultant généralement en la formation de nouveaux radicaux. Les ROS sont principalement formés lors de l'oxydation des lipides par le cycle de Krebs et lors de la chaîne de transport mitochondriale d'électrons qui a pour but de produire de l'énergie. Les radicaux libres sont formés suite à l'oxydation des glucides, la glycation non enzymatique des protéines et leur subséquente dégradation.


La présence d'une faible concentration de ROS est importante pour le maintien d'un statut redox cellulaire normal ; par contre, une production excessive de ROS endommage les lipides (peroxydation des lipides), les protéines et l'ADN compromettant les fonctions cellulaires (Yu, 1994).

Les RL peuvent être dérivés de l'oxygène (espèces réactives de l'oxygène ERO) ou d'autres atomes comme l'azote (espèces réactives d'azote ERA). La présence d'un électron célibataire confère aux radicaux libres une grande réactivité (demi-vie courte) et ils peuvent être aussi bien des espèces oxydantes que réductrices (Delattre et al, 2005).

III.2. Définition d'un radical libre

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se ré-apparier, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique (Dacosta, 2003).

III.3.Différents types des radicaux libres

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer un ensemble restreint de composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui  érivent directement de l'oxygène. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxyde ROO•, radical alkoxyde RO•), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur

les composés biochimiques de la cellule (Novelli, 1997). L'ensemble des radicaux libres primaires est souvent appelé "espèces réactives de l'oxygène" (ROS). Cette appellation n'est pas restrictive. Elle inclut les radicaux libres de l'oxygène proprement dit : radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, radical hydroxyle OH^{\bullet} , monoxyde d'azote NO^{\bullet} , mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante : l'oxygène singulet 1O_2 , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , peroxydinitrite $ONOO^-$ (Favier, 2003).

III.4. Origine des espèces réactives de l'oxygène

III.4.1. Oxygène et chaîne respiratoire mitochondriale

À l'exception de certains organismes anaérobies et aérotolérants¹, l'oxygène (ou dioxygène, O_2) est indispensable à la production d'énergie par de nombreuses formes de vie (animaux, plantes, bactéries). Cette production d'énergie (sous forme d'ATP) appelée phosphorylation oxydative se fait notamment par l'intermédiaire de chaînes de transport d'électrons présentes dans la membrane interne des mitochondries (Mazat JP Ransac S.2010) Ainsi, depuis que l'atmosphère terrestre a commencé à s'enrichir en oxygène il y a environ deux milliards d'années, les organismes vivants aérobies se sont adaptés à ces conditions en apprenant à consommer et à utiliser l'oxygène mais également à éliminer les métabolites réduits produits. En effet, lors du métabolisme normal, la réduction tétravalente de l'oxygène en eau se fait en plusieurs étapes successives qui donnent naissance à des intermédiaires potentiellement réduits, appelés radicaux primaires ou espèces réactives de l'oxygène (ERO), car ces entités radicalaires et moléculaires sont beaucoup plus réactives que l'oxygène qui leur a donné naissance. Ainsi, environ 2 % de l'oxygène consommé au niveau type « réaction de Fenton », à la plus délétère des espèces radicalaires du stress oxydant, le radical hydroxyle ($\bullet OH$).

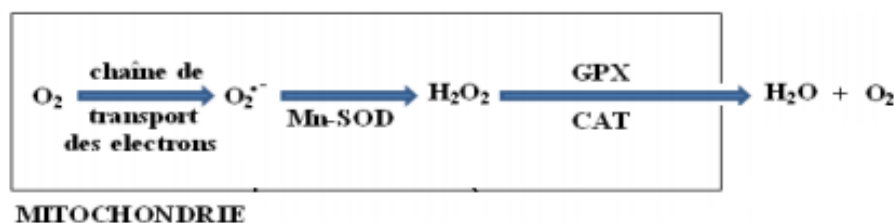
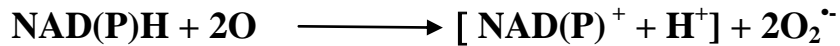


Figure (10): Production des espèces réactives par chaîne respiratoire mitochondriale (Yamato et al, 2007).

III.4.2. NAD(P)H oxydases et autres sources cellulaires d'ERO

En parallèle de la production d'ERO par le complexe enzymatique mitochondrial de la

chaîne respiratoire, la plupart des cellules sont capables de produire des radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$ via une activité NAD(P)H oxydase membrane (NOX). La NOX est une enzyme qui catalyse réduction mono électronique de l' O_2 en utilisant le NADPH ou le NADH comme donneur d'électrons :



La NOX a été initialement étudiée dans les cellules phagocytaires où elle joue un rôle primordial dans la défense contre les pathogènes, mais elle existe également dans toutes les autres cellules non phagocytaires où elle participe à la signalisation cellulaire (Migdal, 2011).

III.4.3. Les facteurs environnementaux

Les radicaux libres peuvent également être produits en réponse à différents stimuli environnementaux tels que les facteurs de croissance, les cytokines proinflammatoires, les ultra-violets, les radiations ionisantes, les chimiothérapies anticancéreuses, certaines toxines, et des oxydants chimiques.

III.4.4. Les métaux

Les métaux sont rarement à l'état libre dans l'organisme. Liés à différentes molécules organiques, transferrine, ferritine, céruloplasmine, etc..., ils perdent partiellement ou totalement leur activité de stimulation des réactions radicalaires. Pour favoriser la formation du radical OH, le cuivre et le fer doivent être à l'état cuivreux Cu^+ et ferreux Fe^{2+} , c'est-à-dire à l'état réduit, donc leur oxydation diminue leur toxicité. Ces métaux génèrent des radicaux hydroxyles, très réactifs, à partir de l'espèce peu réactive H_2O_2 , par une réaction appelée réaction de Fenton (Noori, 2012).

III.5. Balance Oxydants /Antioxydants et stress oxydant

Les ROS ont des rôles physiologiques très importants en agissant, à faibles concentrations, sur la régulation des réponses biologiques, la transduction du signal et autres voies de signalisation.

Dans l'ensemble de nos tissus sains, les défenses antioxydantes sont capables de faire face et détruire les radicaux produits en excès. On dit que la balance Oxydants /Antioxydants

est en équilibre. Mais dans certaines situations, en raison d'une surproduction radicalaire (tabac, alcool, pollution) ou d'une diminution des capacités antioxydantes (insuffisance d'apports des micronutriments antioxydants, inactivation enzymatiques) un déséquilibre entre la production des radicaux libres et le système de défense est à l'origine d'un état redox altéré de la cellule appelé stress oxydatif (Sohal et al, 2002). Pour enrayer le stress oxydant, il faut donc aider la cellule et l'organisme par l'apport d'antioxydants secondaires (vitamine C, E, caroténoïdes, polyphénols) (Kohen et Nyska, 2002). Le stress oxydant (SO) est la conséquence d'un déséquilibre entre la production de substances oxydantes qui sont principalement des dérivés réactifs de l'oxygène et leur neutralisation par des antioxydants (Fraipont et al, 2016 ; collard et al, 2014).

III.6.Pathologies liées au stress oxydant

Les modifications génomiques, métaboliques et fonctionnelles induites par un stress oxydant ont été impliquées dans le développement de différentes pathologies. Ainsi, l'oxydation des lipides et de l'ADN est un facteur primordial dans l'augmentation des maladies cardiovasculaires et des cancers (Favier et al, 2003). Le stress oxydant est également impliqué dans des affections aussi diverses que l'arthrite, la maladie de Parkinson, la maladie d'Alzheimer et le vieillissement physiologique (Koechlin Ramonatxo et al, 2006).

III.7.Définition des antioxydants

Les antioxydants sont des substances capables de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme et permettent de maintenir au niveau de la cellule des concentrations non cytotoxiques de ROS. Notre organisme réagit donc de façon constante à cette production permanente de radicaux libres et on distingue au niveau des cellules deux lignes de défense inégalement puissantes pour détoxifier la cellule (Favier, 2003).

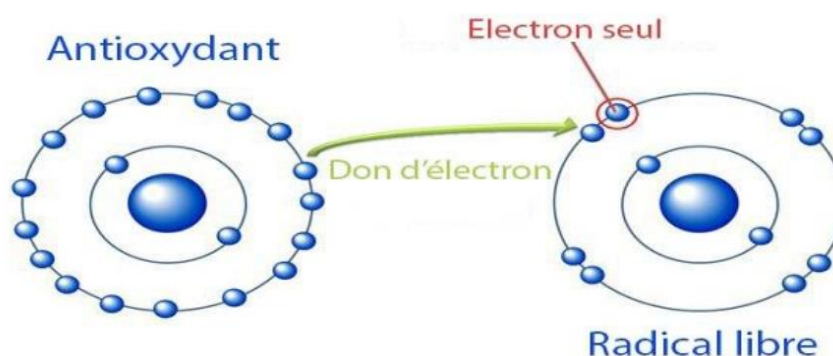


Figure (11) : Neutralisation d'un radical libre par un antioxydant. (Carange, 2010)

Les défenses antioxydantes de l'organisme peuvent se diviser en systèmes enzymatiques et non enzymatiques.

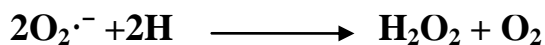
III.7.1. Les antioxydants enzymatiques

La cellule est pourvue d'enzymes antioxydantes qui sont des systèmes de défense très efficaces. Cette ligne de défense est constituée de superoxyde dismutase (SOD), de catalase et de peroxydase (glutathion et ascorbate) (Favier, 2006)

❖ Les super oxydes dismutase (SOD)

La **SOD** est une métalloprotéine capable d'éliminer l'anion superoxyde par une action de dismutation. Cette réaction aboutit, à partir de deux molécules superoxydes, à la formation d'une molécule d'oxygène et d'une molécule de peroxyde d'hydrogène (Gurkan Ece, A et al, 2007).

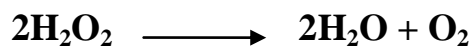
Su peroxyde dismutase



❖ La Catalase

La catalase est une enzyme tétraédrique, chaque unité portant une molécule d'hème et une molécule de **NADPH**, Elles catabolisent les peroxydes d'hydrogènes en molécules d'eau pour prévenir la formation de radicaux hydroxyles (Mates et al. 1999).

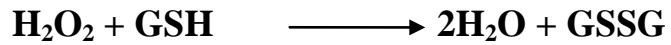
Catalase



❖ La glutathion peroxydase (GPX)

Les principales enzymes capables de détruire le peroxyde d'hydrogène sont les catalases a cofacteur fer et les glutathion peroxydases a cofacteur sélénium (Favier, 2003). La glutathion peroxydase (**GPx**) agit en synergie avec la **SOD** puisque son rôle est d'accélérer la dismutation du **H₂O₂** en **H₂O** et **O₂**. Lors de cette réaction deux molécules de glutathion réduit (**GSH**) sont oxydées en glutathion-disulfure (**GSSG**) (Mates et al. 1999).

Glutathion peroxydase

**III.7.2. Les antioxydants non enzymatiques**

Ce sont des molécules exogènes. Contrairement aux enzymes antioxydantes, une molécule d'antioxydant piège un seul radical libre. Pour pouvoir fonctionner à nouveau, cette molécule d'antioxydant doit donc être régénérée par d'autres systèmes (Dacosta, 2003).

Plusieurs substances pouvant agir en tant qu'antioxydants in vivo ont été proposés. Elles incluent : la vitamine E, l'acide ascorbique, le β -carotène, les flavonoïdes, les composés phénoliques, etc. (Kohen et Nyska, 2002).

Chapitre IV: Les inhibiteurs de **corrosion**

IV. Corrosion des métaux

IV.1. Définition

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air, d'un gaz (O₂, CO, etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé plus stable (Rémy, 1975).

IV.2. Réactions chimiques de corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène le plus souvent extrêmement complexe ; elle découle de disciplines très diverses à savoir la physique des métaux, la science de la chimie des surfaces et la physicochimie des états de la matière.

La corrosion est donc régie par plusieurs théories qui reposent sur les bases fondamentales de phénomènes très divers (Pourbaix, 2000).

La plupart des métaux existent dans la nature sous forme de composés (oxydes, sulfures) ; c'est leur état thermodynamique stable. Le passage de l'état de minerai à celui de métal pour article de consommation courante, exige un apport de chaleur considérable (haut fourneau, etc.). Ce métal exposé à l'environnement naturel retournera après corrosion à l'état de composé (oxyde, sulfure).

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction inter faciale irréversible entre le métal et un agent oxydant de l'environnement.



IV.3. Potentiel d'électrode et corrosion

Lorsqu'un métal plonge dans une solution aqueuse, ses atomes perdent des électrons et entrent en solution.



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 (**figure13**).

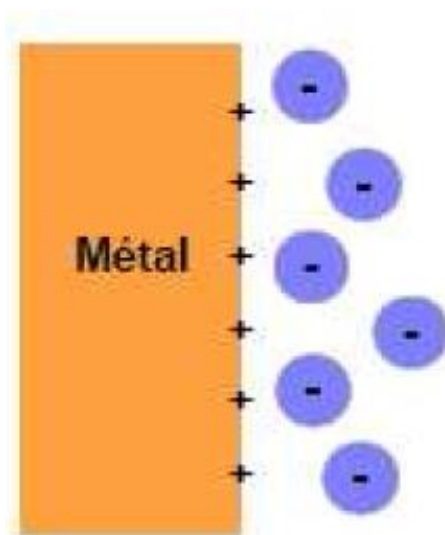


Figure (12): modèles de la double couche


Une différence de potentiel s'établit entre le métal et la solution au voisinage immédiat du métal qui acquiert un potentiel électrique appelé "potentiel d'électrode".

Le potentiel d'électrode n'est pas accessible à la mesure expérimentale. Seule, peut être mesurée, la différence de potentiel par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu.

IV.4. Différents types de corrosion

Il faut bien connaître l'origine et le type de la corrosion, pour faire un choix judicieux dans la résolution du problème. Les différents types de corrosion sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau (02): Différents types de corrosion

Type	Caractéristiques	Exemple
 Uniforme	Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante	Oxydation; polissage chimique et électrochimique ; corrosion atmosphérique.
 Localisée	Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal.	Corrosion par crevasse ; corrosion bimétallique; corrosion inter granulaire.
 corrosion par piqures	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.	Corrosion par piqure des métaux passives tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc. ., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl.
 dissolution sélective	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement élevé d'un alliage.	Délignification des laitons (Cu Zn)

IV.2. Les inhibiteurs de corrosion

IV.2.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (NACE International 2007).

IV.2.2. Propriétés d'inhibiteurs

un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales: abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides; être stable dans le domaine de température utilisé; être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement (Barry, 2002).

IV.2.3. Classification d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières. Elles seront détaillées dans les sous paragraphes suivants (Palmer et Malric, 2000).

1_Nature

- Inhibiteurs organiques
- Inhibiteurs minéraux
- Inhibiteurs particuliers (pour revêtement)

2_Mécanisme d'action électrochimique

- Inhibiteurs cathodiques
- Inhibiteurs anodiques
- Inhibiteurs mixtes

3_Mécanisme d'action inter faciale:

- Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ;
- Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface.

IV.2.4. Comportement des inhibiteurs de corrosion dans des milieux acides

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

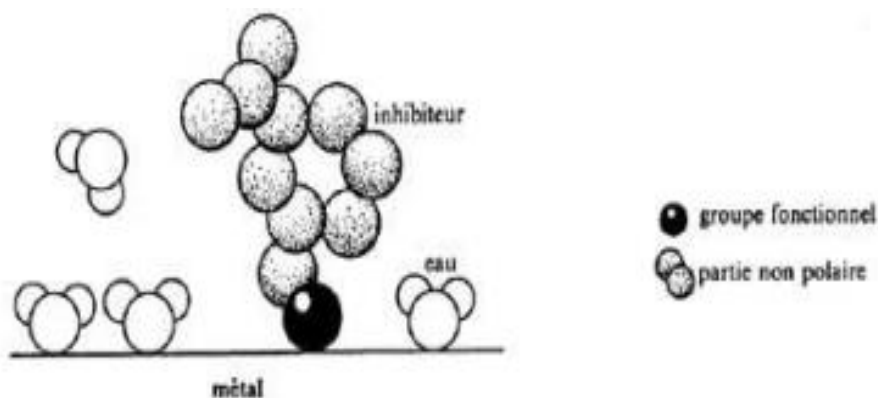


Figure (13) : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal (Bockris, 1965). Le phénomène peut être mis en évidence par:

-l'étude des isothermes d'adsorption.

-l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques: la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances. Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice (Hackerman et al, 2005).

IV.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués sur une surface métallique propre.

Les essais électrochimiques nous renseignent sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude cinétique. On peut diviser ces méthodes en deux catégories :

- ❖ Méthodes stationnaires
- ❖ Méthodes transitoires

IV.3.1. Méthodes stationnaires courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (**ET**) et une électrode de référence (**ER**). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (**CE**). Cette dernière permet de maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant.

Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un 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**). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**Figure(14)**).

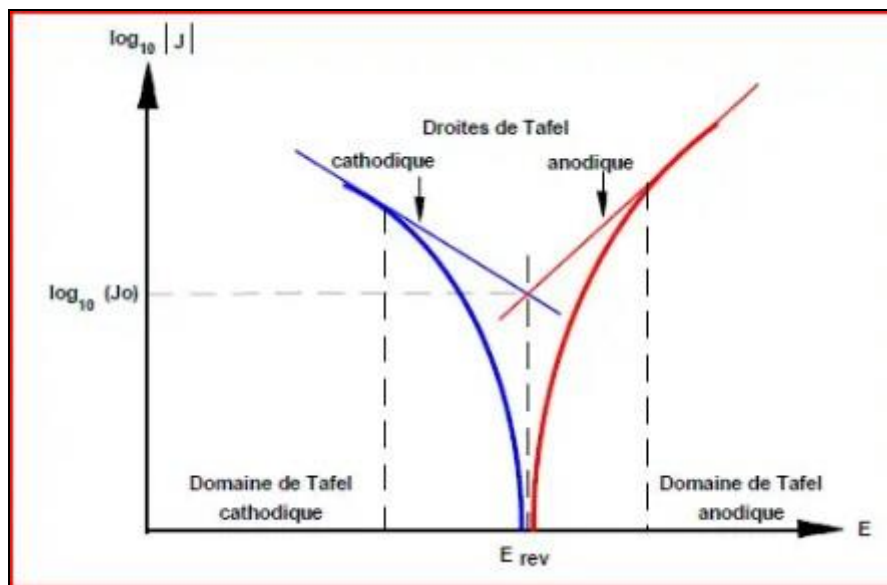


Figure (14) : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

IV.3.2. Méthodes transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique)

La S.I.E (la spectroscopie d'impédance électrochimique) consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. La réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

La S.I.E repose sur la mesure d'une fonction de transfert résultant d'une perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

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

Où, en mode potentiostatique,

$\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 ,

$\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Avec $j = -1$

Z étant le module de l'impédance,

Φ le déphasage,

Z_r la partie réelle

Et Z_j la partie imaginaire.

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire : c'est le diagramme de Nyquist **Figure(16)**.

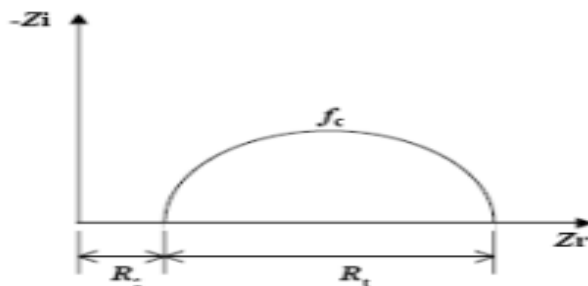


Figure (15) : Diagramme de Nyquist (spectre d'impédance électrochimique).

Dans le domaine de la corrosion, elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion comme la dissolution ou la passivation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V : Matériels et méthodes

I.1. Matériel Végétal

Le matériel végétal est constitué par les feuilles de *Quercus ilex* et de *Juniperus oxycedrus*. La récolte des feuilles de genre de *quercus* a été effectuée durant la période Février - mars 2019 dans les environs bordj khrisse de wilaya de Bouira. Pour *Juniperus oxycedrus*, les feuilles ont été collectées durant le mois de janvier à Djebel Eltolba de M'sila.

Après le séchage à température ambiante et à l'abri de la lumière, le matériel végétal de chacune des deux plantes est broyé au mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine.

I. 2. Méthodes

I. 2.1. Méthodes d'extraction

I.2.1.1.Extraction par infusion

A 10 g de poudre de drogue nous avons ajouté 100 ml d'eau bouillante. Le mélange a été ensuite filtré après 3h de contact. L'infusé refroidi a été filtré et desséché dans l'étuve à 45°C.

I. 2.1.2. Extraction par décoction

Nous avons effectué une décoction aqueuse à 10 %. 10g de feuilles ont été mis dans 100 ml d'eau distillée et portés à ébullition pendant 1h. Le décocté refroidi a été filtré et desséché dans l'étuve à 45°C.

I. 2.1.3. Extraction par Soxhlet

L'extraction a été effectuée par macération de la poudre végétale dans l'éthanol au Soxhlet. Cette d'extraction a été retenue comme technique d'extraction car elle favorise l'extraction relativement complète des métabolites présents dans la matière végétale.

Le corps extracteur, contient une cartouche en cellulose remplie de 50 g de matière végétale en poudre, cette cartouche est fixée sur un réservoir (ballon) contenant 300 ml d'éthanol et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis condensé tout en restant en contact avec le matériel végétal. La solution collectée dans le ballon s'enrichit de plus en plus en soluté à chaque cycle d'extraction et le matériel végétal est toujours en contact avec du solvant fraîchement distillé. L'extraction est terminée lorsque le solvant d'extraction devient de plus en plus clair c'est-à-dire sans une proportion significative de soluté. Le mélange a été filtré et soumis à une évaporation à 45°C dans un rotavapeur. L'extrait éthanolique obtenus sont appelés extraits bruts (EBr).



Figure(16) : l'extraction par Soxhlet.

I. 2.2. Screening phytochimique

Le screening phytochimique est un ensemble des méthodes et techniques d'analyse des substances organiques naturelles de la plante. Le screening phytochimique consiste à détecter les différents métabolites secondaires au niveau des tissus végétaux dans la partie étudiée de la plante par les réactions qualitatives de caractérisation. Ces réactions sont basées sur des essais de solubilités des constituants, des réactions de précipitation et de turbidité, un changement de coloration par des réactifs spécifiques à chaque famille de composé ou un examen sous la lumière ultraviolette.

I.2.2.1. Détection des tanins

La présence des tanins est mise en évidence en ajoutant à 1 ml de l'extrait d'infusion (10%), 1 à 2 gouttes de solution de $FeCl_3$ diluée (1%). L'apparition d'une coloration verte foncée ou bleu-verte indique la présence des tanins (Trease et Evans, 1987).

I. 2.2.2. Détection des saponosides

La détection des saponosides est réalisée en ajoutant un peu d'eau à 2 ml de l'extrait décoction, puis la solution est fortement agitée. Ensuite, le mélange est abandonné pendant 20 min. Pas de mousse :

1. test faiblement positif.
2. Mousse moins de 1 cm = test positif.
3. Mousse de 1-2 cm = test positif.

4. Mousse plus de 2 cm = test très positif (Trease et Evans, 1987).

I. 2.2.3. Détection des flavonoïdes

3.1. Les flavonoïdes libres

La réaction de détection des flavonoïdes consiste à traiter 5 ml de l'extrait éthanoliques avec 1ml de HCl concentré et 0.5 g de tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est mise en évidence si une couleur rose ou rouge se développe après 3 min (Earnsworth, 1974).

3.2. Les anthocyanes

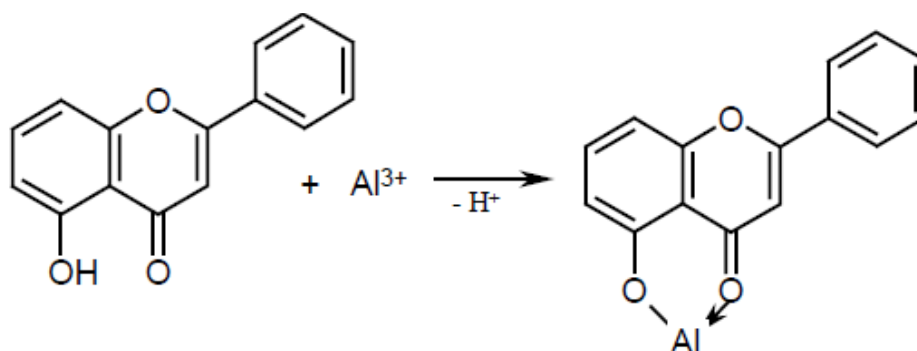
Leur présence est révéle en traitant 2 ml d'infusé aqueux (10%), avec 2 ml de HCl (2N) ensuite ajoutant quelques gouttes de NH₄OH. Un test positif est révéle par une coloration rose-rouge qui vire au bleu violacée (Debrayb *et al*, 1971; Paris *et al*, 1969).

I. 2.2.4. Détection des alcaloïdes

La réaction de détection des alcaloïdes consiste à préparer un extrait par macération avec l'acide sulfurique H₂SO₄ (10 ml de H₂SO₄ dilué (1/10) de 10 g de la poudre végétale pendant 24 h. Le filtrat est ensuite complété à 50 ml avec de l'eau distillée. Un volume de 1 ml de filtrat est introduit dans un tube à essai puis 5 gouttes de réactif de Dragendorff sont ajoutées. L'apparition d'un précipité confirme la présence d'alcaloïdes. (Paris *et al*, 1969).

I.2.3. Dosage des flavonoïdes

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits a été déterminée selon la méthode au trichlorure d'aluminium décrite par de Bahorun *et al*. (1996). Le principe de la méthode est la formation d'un complexe jaune qui absorbe à 430 nm.



Figure(17) : Complexation entre AlCl₃ et les flavonoïdes.

Cette méthode consiste à ajouter 2 ml d'une solution d' AlCl_3 (2% dans de méthanol absolu) à 2 ml de chaque extrait convenablement dilué. Après 10 min d'incubation à température ambiante, l'absorbance à 430 nm est mesurée. Une droite d'étalonnage réalisée par le standard (quercétine) à différentes concentrations (1-40 $\mu\text{g/ml}$) pratiquée dans les mêmes conditions opératoires a servi pour la quantification des flavonoïdes. La teneur est exprimée en microgrammes équivalents de quercétine par milligrammes d'extrait ($\mu\text{g EQ}$ ou ER/mg d'extrait), (Boumerfeg *et al*, 2009; Baghiani *et al*, 2012).

I.2.4. Dosage des polyphénols

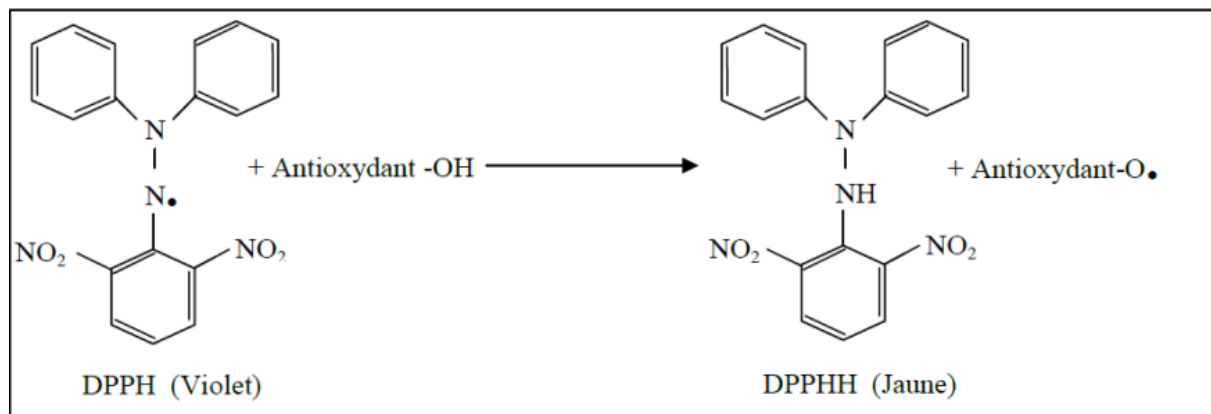
Le dosage des polyphénols totaux a été effectué au moyen du réactif de Folin-ciocalteux suivant la méthode décrite par Cliffe *et al*. (1994). Le réactif utilisé est un mélange d'acides phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) de couleur jaune. Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation des composés phénoliques par ce réactif. Elle entraîne la formation d'un nouveau complexe molybdène-tungstène de couleur bleu qui absorbe à 725 nm.

Pour évaluer la teneur en polyphénols des extraits de *quercus ilex* et *juniperus oxycedrus* 400 μl de chaque extrait convenablement dilué est ajouté à 2000 μl du réactif de Folin ciocalteux (dilué 10 fois dans l'eau distillée). Après 4 min 1600 μl d'une solution de carbonate de sodium (7.5 % dans l'eau distillé) sont ajoutés, après 2 heures d'incubation à température ambiante, l'absorbance est lue à 765 nm par un spectrophotomètre UV (Boumerfeg *et al*, 2009; Baghiani *et al*, 2012). Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'acide gallique à différentes concentrations (10-140 $\mu\text{g/ml}$). La concentration des polyphénols est calculée à partir de la droite d'étalonnage établie avec l'acide gallique. Les résultats sont exprimés en microgramme d'équivalent d'acide gallique par milligrammes d'extrait ($\mu\text{g EAG/mg d'extrait}$).

I.2.5. Etude de l'activité antioxydante Par le test au DPPH (effet scavenger)

Le composé chimique 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle est un radical libre de couleur violacée qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde de 517nm (Wootton *et al* 2011). La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivie par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquée par la présence des extraits (Wu, 2007). Le DPPH est initialement violé, se décolore lorsque l'électron célibataire s'apparie. Cette décoloration est représentative de la

capacité des extraits à piéger ces radicaux libres (Hadbaoui, 2012) Dans ce test, le substrat est un radical stable qui, en réagissant avec une molécule antioxydante, se transforme en DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine) avec perte de son absorbance caractéristique à 517 nm. Ce test est très utilisé, car il est rapide, facile et non coûteux.



Figure(18): Réduction du radical DPPH (Lounis et khalfalah, 2015).

Afin d'étudier l'activité antiradicalaire, des différents extraits de *quercus ilex* et *juniperus oxycedrus*, 50 μ l de chacune des différentes concentrations d'extraits ou de standard (quercétine) ont été incubés avec 1.25 ml d'une solution méthanolique de DPPH à 0.004 %. Après une période d'incubation de 30 minutes, la réaction de transfert d'hydrogène de l'antioxydant vers le DPPHH \cdot est suivie par spectroscopie visible en enregistrant la décroissance de la bande d'absorption du DPPHH \cdot à 517 nm. La capacité antioxydante d'extraits est déterminée en évaluant le pourcentage d'inhibition de l'absorbance du radical DPPH:

$$\% \text{ d'inhibition} = 100 (A_{\text{contrôle}} - A_{\text{échantillon}}) / A_{\text{contrôle}}$$

$A_{\text{contrôle}}$: Absorbance sans antioxydant

$A_{\text{échantillon}}$: Absorbance avec antioxydant

I.2.6. Etude électrochimique

I. 2.6.1. La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes Figure (20).

-L'acier comme électrode de travail (ET): Celle-ci se présente sous forme d'un cylindre en acier de surface active de $0,36 \text{ cm}^2$. Avant chaque mesure l'échantillon en acier est manuellement poli sous d'eau, au papier abrasif de granulométrie décroissante et allant 1000 jusqu'à 1500. Il est rincé à l'eau distillée, et séché avant utilisation.

Tableau(03) : Composition chimique de l'acier X70 en pourcentage massique.

Eléments	C	S	Mn	P	Si
Pourcentage massique	0.26	0.03	1.65	0.03	0.40

-le graphite comme électrode auxiliaire (CE)

- Une électrode au calomel $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ sature (ECS) comme électrodes de référence (ER).



Figure(19): Dispositif de mesures électrochimiques.

I. 2.6.2. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique 0.5M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 98%.

La concentration utilisée pour les inhibiteurs est de 180 mg/L.

I. 2.6.3. Les courbes de polarisation

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage comprenant un potentiostat-galvano stat PGZ 301 de type **VOLTALAB**, piloté par un logiciel d'analyse « VoltaMaster4 ».

Dans la méthode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -700 à -300 mV.

Avant le tracé de ces courbes (cathodiques puis anodiques), l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant une heure. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Le tracé des courbes intensité-potentiel permet la détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (RP), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et anodiques (B_a) de Tafel et par conséquent le taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

I. 2.6.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après une heure d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1N. Le système électrochimique et les conditions opératoires utilisés 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, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

I. 2.6.5. Mesure des paramètres électrochimiques : formules utilisées

1. A partir des courbes de polarisation :

L'efficacité inhibitrice η_p % est déterminée à partir des relations suivantes:

$$\eta_p \% = \left(\frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \times 100$$

i_{corr} et i_{corr}° représentent respectivement les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

V.1.7.5.2. A partir des mesures d'impédance électrochimique :

$$\eta_z \% = \frac{R_{ct_i} - R_{ct_0}}{R_{ct_i}} * 100$$

R't et Rt représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

Chapitre II: Résultats et discussion

II.1. Procèdes d'extraction

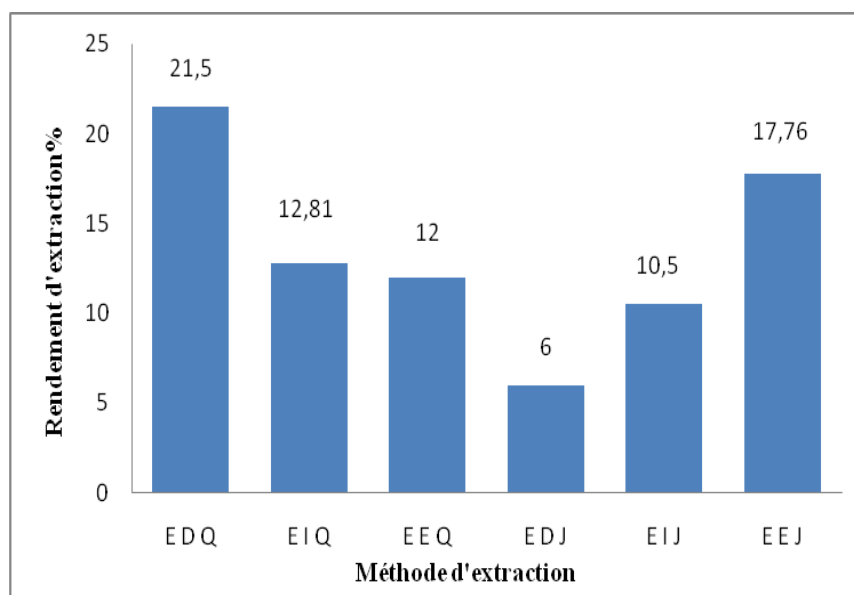
L'extraction est une étape très importante dans l'isolement aussi bien que dans l'identification des composés phénoliques. En conséquence, beaucoup d'auteurs ont étudié l'influence de différentes conditions d'extraction sur les rendements d'extraction de composés phénoliques de source végétale. Par conséquent, il est très difficile de développer un procédé d'extraction approprié à l'extraction de tous les composés phénoliques de la plante. Le mode précis d'extraction dépend naturellement, de la nature et de l'eau contenue dans le matériel végétal ; et du type de substance que l'on veut isoler.

Plusieurs méthodes d'extractions sont utilisées notre étude pour obtenir des extraits à partir les feuilles de *Quercus ilex* et l'espace de *Juniperus oxycedrus*. Différents extraits ont été préparés, à savoir: l'extrait de l'infusion (EI), l'extrait de décoction (ED), l'extrait éthanolique (EE),

Le rendement de chaque extrait a été calculé selon la relation suivante :

$$R_{\text{extrait}} \% = (m_{\text{extrait}} \times 100) / m_{\text{plante}}$$

Les rendements d'extraction des composés phénoliques de différents matériels végétaux étudiés sont reportés dans le tableau suivant.



Figure(20) : Rendements d'extraction de *quercus ilex* et *juniperus* par différents méthodes d'extraction ; EI : extrait d'infusion, ED : extrait de décoction, EE : extrait éthanolique, *Quercus ilex*, J : *Juniperus oxycedrus*.

Les rendements d'extractions varient entre 6 et 20 %. Pour le *Quercus ilex* le meilleur rendement est obtenu avec l'extrait de décoction (21.5%), suivie par l'extrait éthanolique et l'extrait d'infusion, avec des rendements de 12.81 % et 12%, respectivement. A partir de nos résultats, les extraits on constate la tendance d'extraire plus de composés avec l'eau mais à chaude. Cela peut s'expliquer par le simple fait que l'eau est un solvant fortement polaire connu pour extraire une large gamme de molécules dont une quantité importante de composés non phénoliques comme les glucides et les protéines qui sont très soluble à haute températures.

Alors que pour les extraits du *Juniperus oxycedrus* le meilleur rendement d'extraction est obtenu avec l'extrait éthanolique (17.76%). Alors que les substances extractibles par l'eau montrent des rendements plus faibles, dont l'extrait d'infusion à un rendement de 10.5 %, cependant, l'extraction de décoction, a un rendement de 6 %. Ceci confirme la richesse.

Au vu des résultats présentés ci-dessus, il ressort que l'extraction des composés phénoliques est une étape cruciale pour la valorisation des principes actifs. Elle dépend à la fois du solvant d'extraction et de la nature de la plante étudié. Pour cela, la sélection d'un système de solvant approprié reste l'une des étapes les plus importantes dans l'optimisation d'extraction des polyphénols, des flavonoïdes et d'autres composés antioxydants.

II.2. Screening phytochimique

L'analyse qualitative des l'extraits des plants permet de mettre en évidence la présence de certains types de métabolite secondaire, par des réactions de caractérisation qualitatives, des réactions qui sont basées sur des phénomènes de précipitation ou de coloration par des réactifs spécifiques pour chaque famille de composés ou un examen sous UV. Les résultats des tests phytochimiques des différents extraits préparés sont représentés dans le tableau et les figure suivantes.

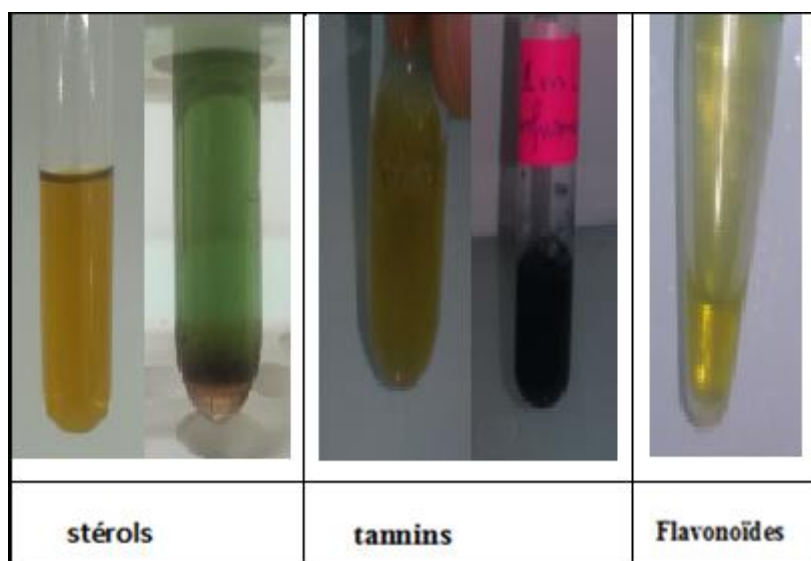
Tableau (04) : les Résultats de screening phytochimique des plantes étudiés.

Les composés	Les résultats	
	<i>Quercus</i>	<i>Juniperus</i>
anthocyne	-	+
Tannins	+++	+
Flavonoïdes	++	+
Saponines	-	-
Stérols	+++	+++
Alcaloïdes	-	+

(+++) : Réaction très positive.

(+) : Réaction faiblement positive.

(-) : Réaction négative.

**Figure(21) :** Quelques résultats de screening phytochimique.

L'évaluation préliminaire de la composition phytochimique des différentes plantes sélectionnées pour cette étude a permis de mettre en évidence la présence de quelques groupes chimiques.

Après nos résultats, nous remarquons que les deux plantes étudiées sont riches en flavonoïdes, tanins et en stérols, et pauvres en saponosides. D'autre part, l'anthocyane et les alcaloïdes sont présentés uniquement dans *juniperus oxycedrus* mais en faible quantité.

De façon générale, les familles chimiques détectées dans notre étude viennent confirmer les travaux de Fernandes et al, 2011 et Marquesa et Pereirab, 2012.

II.2.2. Dosage des polyphénols

Les teneurs en polyphénols totaux des extraits des plantes étudiées ont été déterminées par la méthode colorimétrique utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette méthode a été choisie en vue de sa fiabilité, reproductibilité, disponibilité du réactif de Folin (Huang et al, 2005). Les résultats ont été déduits de l'équation de régression de la courbe d'étalonnage, réalisée à base d'acide gallique et sont exprimés en microgrammes d'équivalents d'acide gallique par milligramme d'extrait sec ($\mu\text{g EAG}/\text{mg}$ d'extrait).

Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau(05): Absorbances de la gamme de concentration d'acide gallique.

Acide gallique	Absorbance
20	0,193
40	0,453
60	0,569
80	0,755
100	0,862
120	1,08
140	1,153

On représente la courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour déterminer la quantité des polyphénols (**figure 22**).

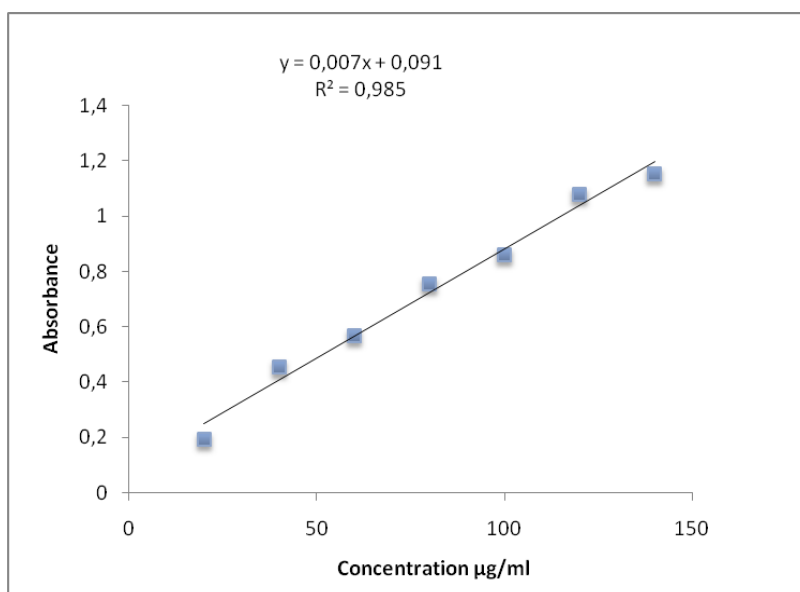


Figure (22) : courbe d'étalonnage d'acide gallique.

Les concentrations des polyphénols totaux sont calculées à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage établie avec l'acide gallique ($y = 0.007x + 0,091$) et $R^2 = 0.985$. Les résultats de la teneur en polyphénols totaux des différents extraits de *Quercus ilex* et *Juniperus oxycedrus*, sont représentés dans la figure suivante.

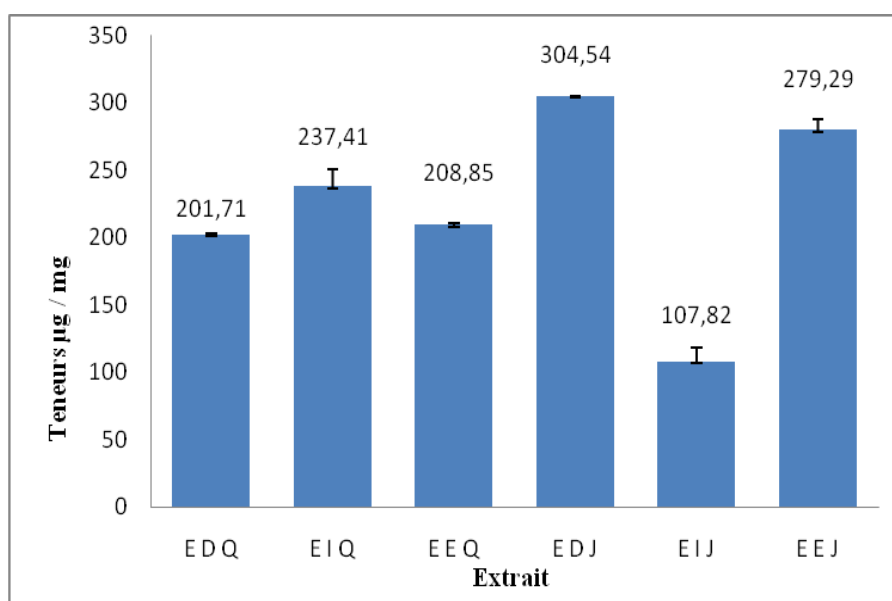


Figure (23): Teneurs des polyphénols de deux plantes étudiées.

Tout les extraits de cette étude ont présenté des teneurs élevées en composés phénoliques ($>107 \mu\text{g EAG/mg}$ d'extrait). Cependant ces dernières varient d'un extrait à l'autre et sont.

Pour de *Quercus ilex*, les extraits représentent presque la même quantité avec des teneurs comprises entre 201.71 ± 1.42 et $237.41 \pm 12.85 \mu\text{g EAG/mg}$ d'extrait.

Concernant les extraits *Juniperus oxycedrus*, la teneur la plus importante est obtenue par l'extrait de décoction de ($304.54 \pm 0.032 \mu\text{g EAG/mg}$), suivie par l'extrait éthanolique ($279.29 \pm 8.43 \mu\text{g EAG/mg}$), tandis que l'infusion représente l'extrait le plus pauvre en polyphénols avec une proportion est égale $107.82 \pm 9.93 \mu\text{g EAG/mg}$ d'extrait.

L'isolement des composés phénoliques des plantes par extraction est généralement un processus très difficile compte tenu de la variété de composés qu'il est possible de trouver dans les échantillons naturels. L'obtention des teneurs élevés est dépend d'un certain nombre de facteurs intrinsèques (génétique) et extrinsèques (conditions climatiques, la maturité à la récolte et les conditions de stockage) et également en fonction de la méthode d'extraction. Il est possible de constater que les solvants jouent un rôle très important dans. En effet, les composés phénoliques solubles sont généralement extraits en utilisant des solvants polaires tels que l'eau, le méthanol ou l'éthanol.

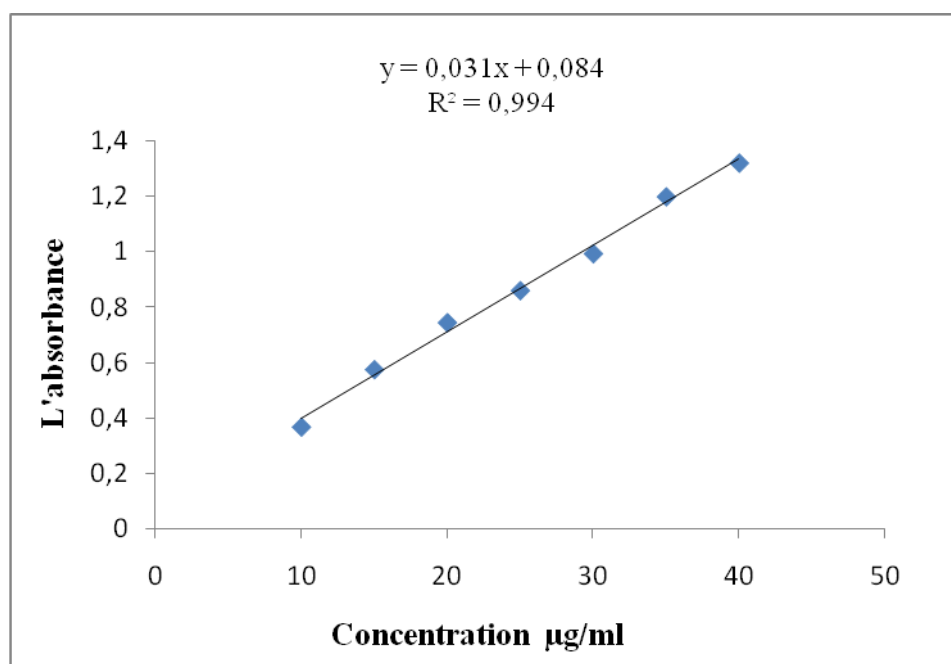
II. 3. Dosage des flavonoïdes

Le dosage des flavonoïdes a été réalisé selon la méthode au trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et l'étalon été la quercétine, la teneur est exprimée en $\mu\text{g EQ/mg}$ d'extrait. Les taux des flavonoïdes des trois extraits de deux plants étudiés ont été obtenu a partir de la courbe d'étalonnage qui suit une équation de type : $y = 0.031 + 0.084x$ sachant que $R^2 = 0.994$.

Tableau (06): préparation de la courbe standard par quercétine

Quercétine ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance
10	0,365
15	0,573
20	0,743
25	0,859
30	0,993
35	1,199
40	1,321

Les résultats sont illustrés dans la figure suivante.



Figure(24) : courbe d'étalonnage de quercétine.

Les résultats de la quantification des flavonoïdes sont illustrés ci-dessous:

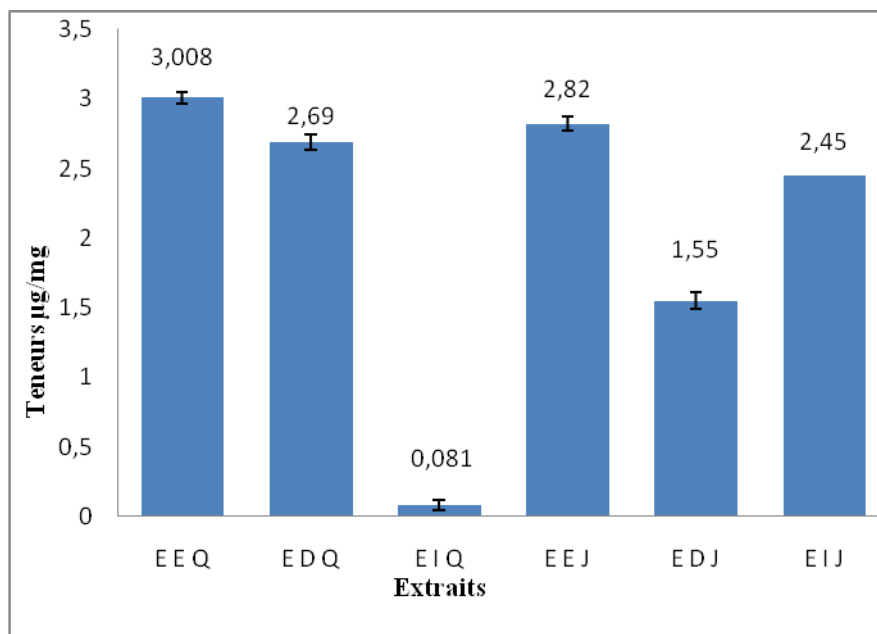


Figure (25) : Représentation graphique des teneurs des flavonoïdes des extraits de *quercus ilex* et de *Juniperus oxycedrus*.

La détermination quantitative des flavonoïdes totaux des extraits de *quercus ilex* révèle que l'extrait éthanolique et l'extrait de décoction sont les plus riches en flavonoïdes avec des teneurs de $3,008 \pm 0,02 \mu\text{g EAQ/mg}$ et $2,69 \pm 0,056 \mu\text{g EAG/mg}$ respectivement. La plus faible concentration de flavonoïde a été mesurée dans l'extrait de l'infusion ($0,81 \pm 0,04 \mu\text{g EAG/mg}$).

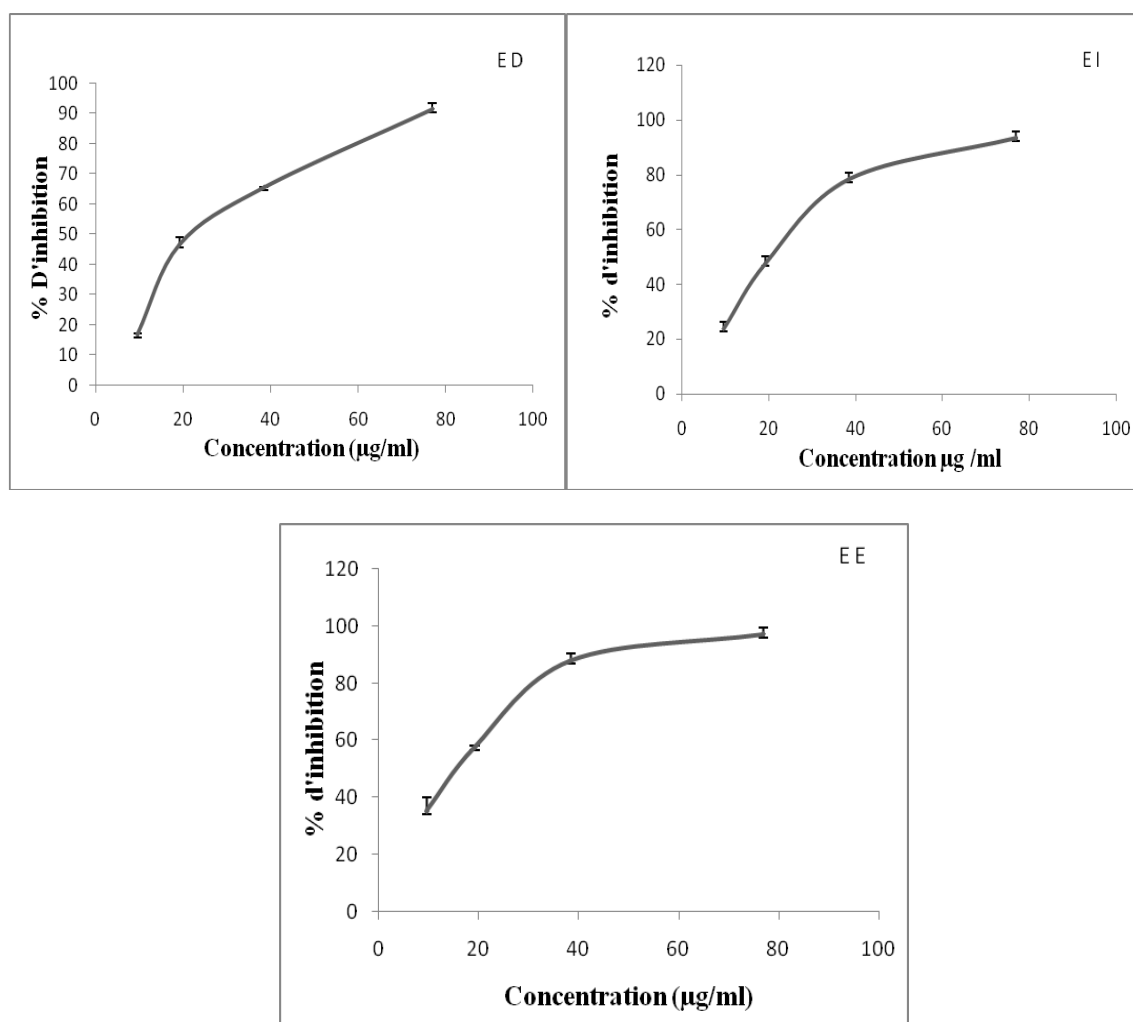
Pour le genre *Juniperus* la meilleure teneur est de l'extrait éthanolique ($2,82 \pm 0,22 \mu\text{g EAG/mg}$) et l'extrait de l'infusion ($2,45 \pm 0,08 \mu\text{g EQ/mg}$), suivi par l'extrait de décoction ($1,55 \pm 0,06 \mu\text{g EQ/mg}$).

La teneur en flavonoïde varie en fonction de polarités des solvants utilisés dans la préparation des extraits et selon la méthode d'extraction. Plusieurs études précédentes montrent que l'extrait hydro alcoolique est le solvant le plus utilisé pour une haute récupération des flavonoïdes.

II.4. Activité anti radicalaire du radical DPPH

Dans notre étude, nous avons choisis la méthode de DPPH pour évaluer l'activité antioxydante de nos extraits en raison de sa stabilité, sa rapidité et son efficacité (Bozin et al, 2008). Les valeurs obtenues des extraits ont permis de tracer des courbes suivant ayant une allure exponentielle avec présence d'une phase stationnaire pour la plus part des extraits qui signifie la l'inhibition maximale du DPPH en sa forme non radicalaire, comparativement à l'activité anti radicalaire d'un antioxydant standards, c'est le quercétine

Les figures suivant représenté l'activité scavenger des différents extraits de *Quercus ilex* et *Juniperus oxycedrus*, sont représentés dans les figures suivantes.



Figure(26):Activité inhibitrice du radical DPPH par les extraits de *quercus ilex*.

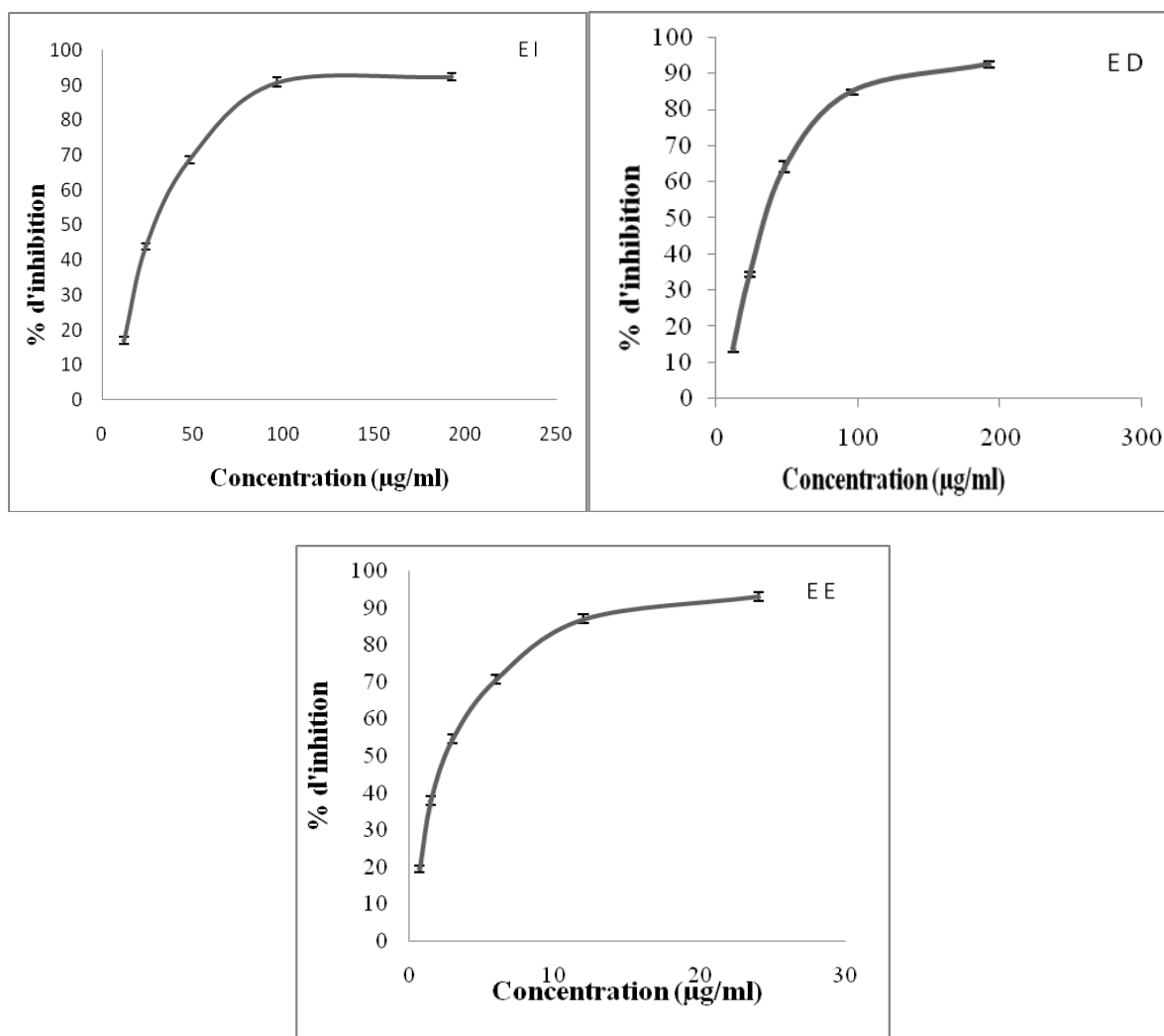


Figure (27): Activité inhibitrice du radical DPPH par les extraits de *Juniperus oxycedrus*.

A partir des courbes des pourcentages d'inhibition obtenus en fonction des concentrations utilisées, nous avons déterminé les valeurs d'IC₅₀.

L'IC₅₀ c'est la concentration nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH, La valeur de IC₅₀ la plus faible correspond à l'activité antiradicalaire la plus importante (Khadri et al, 2012).

Les résultats obtenus sont représentés dans **Figure (29)**, où l'efficacité de l'activité anti radicalaire est exprimée en concentration d'extrait végétal capable de piéger 50% du radical libre DPPH (IC₅₀).

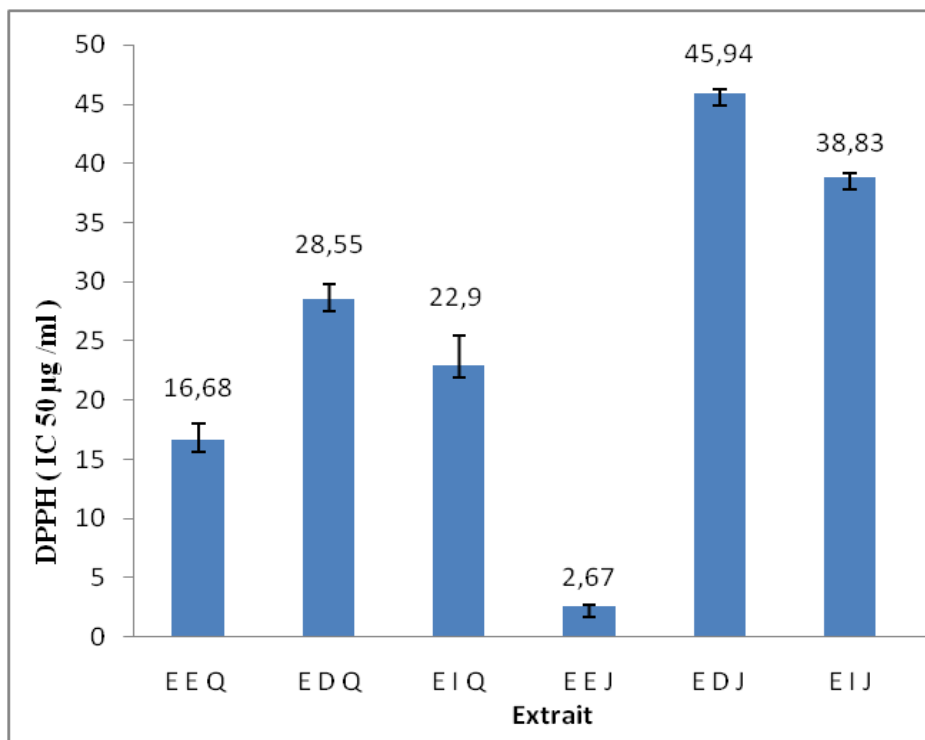


Figure (28): Valeurs des IC₅₀ de différents extraits de deux plantes étudiées.

Parmi les différents extraits, l'extrait éthanolique de *Juniperus oxycedrus* représente l'extrait le plus actif, leur IC₅₀ est de $2.67 \pm 0.087 \mu\text{g/ml}$, suivi de l'extrait éthanolique de *quercus ilex* avec une IC₅₀ de l'ordre de $16.68 \pm 1.33 \text{ mg/ml}$ et $57.83 \pm 1.59 \text{ mg/ml}$.

La comparaison de ces valeurs avec celles des antioxydants standards, montrent que l'EE des deux plants possède un potentiel antiradicalaire excellent.

A des fins comparatives, quatre antioxydants standards sont utilisés, la quercétine et l'acide gallique, ils ont montré une activité antiradicalaire puissante avec des IC₅₀ de l'ordre de $4,47 \mu\text{g/ml}$ et $0,44 \mu\text{g/ml}$. La comparaison de ces valeurs avec celles des antioxydants standards, montrent que tous les extraits testés s'avèrent moins actifs sauf éthanolique de *Juniperus oxycedrus*.

V.2.5. Etude du pouvoir inhibiteur des extraits de *Quercus et juniperus* sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

Différents composés synthétiques organiques et inorganiques ont été utilisés comme inhibiteurs pour protéger les métaux de la corrosion. Cependant, ils sont coûteux et présentent des effets dangereux. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation d'inhibiteurs dits inhibiteurs verts. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs écologiques. Des extraits de plantes obtenus par des procédures simples et à faible coût sont considérés comme une source incroyablement riche de composés chimiques naturellement synthétisés et qui sont biodégradables dans la nature. Dans l'étude suivante, nous nous sommes intéressés à l'action d'une solution d'acide HCl sur l'acier doux en absence et en présence d'un extrait aqueux de deux plantes. En optant pour les techniques électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance).

II.5.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence des extraits *Quercus et juniperus* sont présentées dans ci-dessous. Celles-ci ont été obtenues après 60 min d'immersion à une température ambiante.

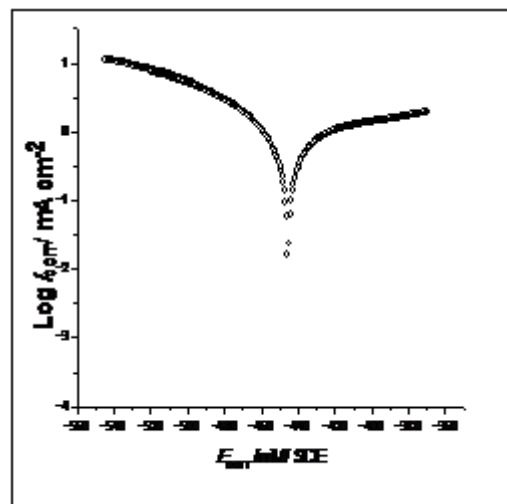


Figure (29) : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans des l'extrait.

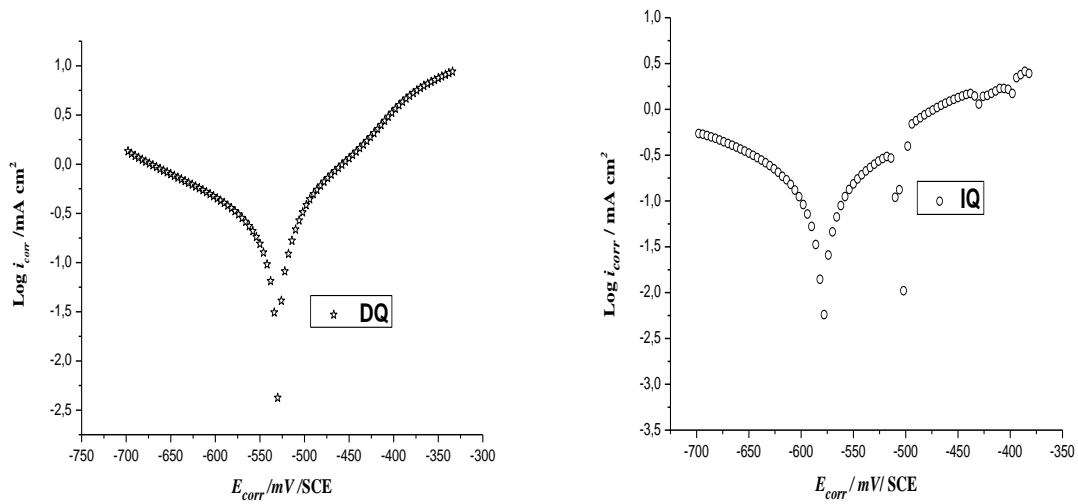


Figure (30) : Courbes de polarisation de l’acier doux dans HCl 1M avec addition des aqueux de *quercus ilex*.

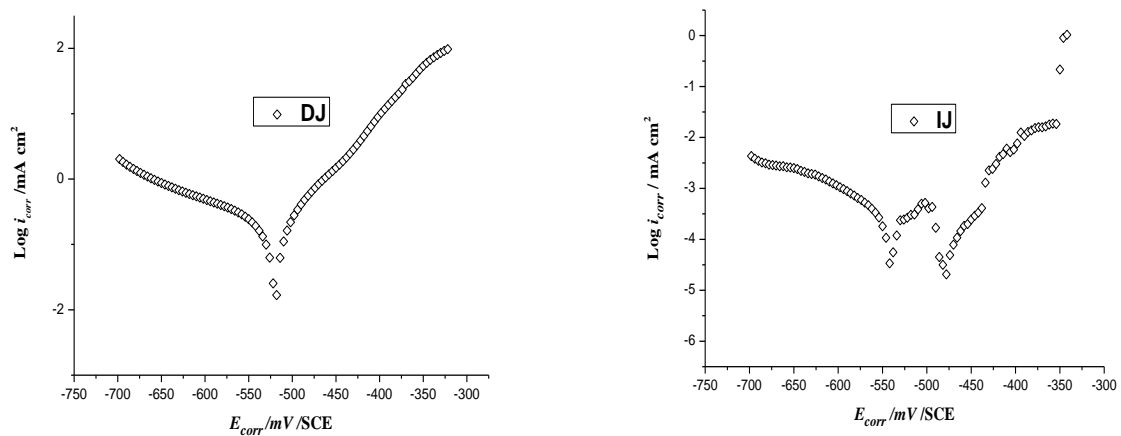


Figure (31) : Courbes de polarisation de l’acier doux dans HCl 1M avec addition des aqueux de *Juniperus oxycedrus*.

Le **tableau (07)** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.

Tableau (07) : Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence des extraits du *Quercus et juniperus* dans HCl 1M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

Concentration	Composé	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	η_p (%)
180mg/l	Blanc	445,1	0.92	-
	EI Q	579.2	0.15	83.69
	EI J	540.6	0.003	99.67
	ED Q	530.4	0,23	75
	ED J	519.6	0,017	98

L'efficacité inhibitrice η_p % obtenue à partir des courbes de polarisation potentiodynamique a été calculée selon l'équation suivante:

$$\eta_p \% = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100$$

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de la corrosion est de la valeur 0.92 mA /cm², mais en présence des extraits de *Quercus et juniperus* comme inhibiteur, on observe que les densités de courants sont diminuées, c'est-à-dire l'inhibiteur protégé la surface de l'alliage et diminuée la transition des électrons entre la solution électrolytique et l'acier.

Il est important de noter que l'ajout de l'inhibiteur des extraits de *Quercus et juniperus* conduit à un déplacement vers des valeurs plus négatives ou bien positive.

Les résultats obtenus montrent qu'en général les extraits *juniperus* sont plus actifs que ceux de *Quercus*. En effet, l'efficacité inhibitrice P calculée à partir des valeurs de i_{corr} atteint 99, 75 et 98% pour EIJ et EDJ respectivement.

V.2.5.2. Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique en absence et en présence de l'inhibiteur vert a été également effectuée par impédance électrochimique. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 1M sans et avec 180 mg/l de l'inhibiteur sont représentés sous forme de diagramme de Nyquist **figure(33)**.

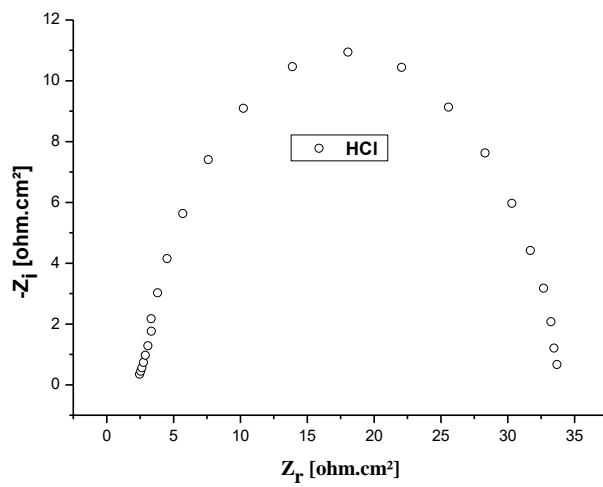


Figure (32) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M (a) sans en inhibiteur.

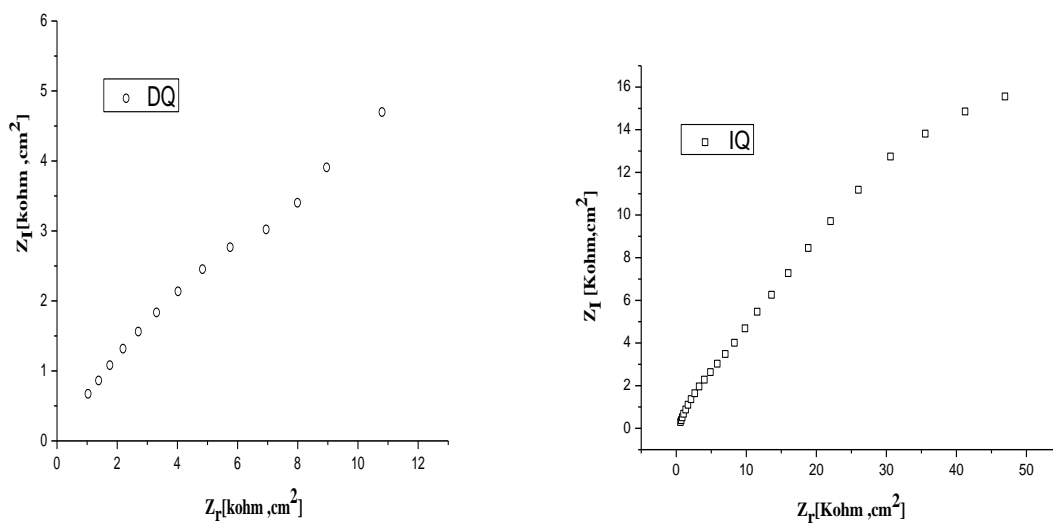


Figure (33) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M avec addition l'extrait aqueux de *quercus ilex*.

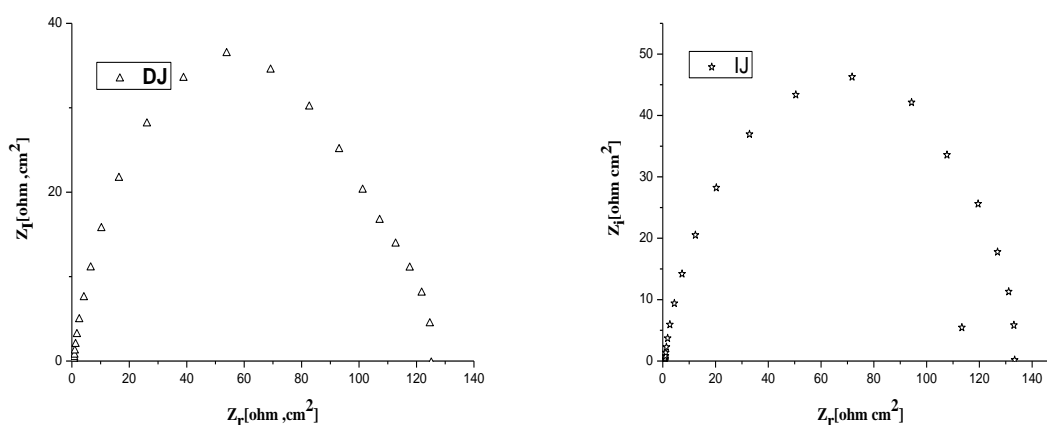


Figure (34) : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M avec addition des L'extrait aqueux de *juniperus oxycedrus*.

A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon (potentiel de corrosion), nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge η_z et de la capacité de la double couche Cdl et par conséquent à l'efficacité inhibitrice de l'extrait dans les conditions opératoires considérées.

La capacité de la double couche Cdl est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE). Les paramètres impédance métriques sont donnés dans le **tableau (07)**.

Tableau (08) : Paramètre d'impédances relatives à la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence de 180 mg/l des extraits.

Concentration	(Composé)	Rt ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdl ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_z (%)
6mg/l	Blanc	31,58	2276	-
	EI J	$130.5 \cdot 10^3$	$17.06 \cdot 10^{-3}$	100
	EI Q	128,3	$78.39 \cdot 10^{-3}$	75.38
	ED J	$12.19 \cdot 10^3$	$58.45 \cdot 10^{-3}$	100
	ED Q	124,40	227,6	74.46

Les données sous forme de tableaux montrent que l'ajout des extraits a un effet remarquable sur l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{ct} qui est associée à la diminution de la double capacité de couche. La diminution de dans les valeurs de C_{dl} est attribuée à l'adsorption des inhibiteurs au-dessus de la surface en métal. Nous constatons que ce résultat est en accord avec celui issu par les mesures volt ampérométrique.

Conclusion

Conclusion

Les plantes sont depuis toujours une source essentielle de substances naturelles bioactives tels les polyphénols, ces molécules suscitent actuellement l'intérêt de plusieurs chercheurs en raison des bénéfices santé qu'ils pourraient procurer à l'homme. La présente étude s'est attelée à l'investigation phytochimique électrochimique de deux plantes (*Quercus et juniperus*), par la détermination de leurs teneurs en polyphénols et par l'évaluation de certaines de leurs activités biologiques et étude de leurs effets inhibiteurs de la corrosion.

Détermination quantitative des polyphénols totaux dans la chimie du potassium Extraits de flavonoïdes et de la plupart des réactions métaboliques et de l'activité biologique.

Les études phytochimiques, ont permis de caractériser les principaux groupes chimiques à s'avoir les flavonoïdes, les tanins, les stérols et triterpènes.

La méthode de Folin-Ciocalteu révèle de grandes quantités de polyphénols. De même, nous avons mesuré les flavonoïdes par la méthode $AlCl_3$, Les résultats du dosage montrent que les deux plantes étudiées contiennent une quantité moyenne flavonoïdes.

Le potentiel antioxydant des extraits a été déterminé par la méthode DPPH. Les résultats montrent que ces extraits ont une bonne activité.

Au cours de cette étude nous avons réalisé également déterminer l'efficacité inhibitrice des extraits aqueux de deux plantes vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et mesures de l'impédance électrochimique). Les résultats ont montré que les molécules existant dans les extraits agissent comme un bon inhibiteur de corrosion.

Références

Références

- Abd Rabou A.F.N, (2010). Notes on some common flora and its use in Wadi Gaza. The Islamic University. P 28.
- Alcaraz M. J, (2013). Studies on arthritis and joint disorders. Springer New York. P167-169.
- Ali-Shtayeh M.S, (2008). A comparative study. Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine, (4): 1-13.
- Barry R.J et al, (1976). le problème des divisions bioclimatiques et floristiques au Sahara algérien Note II: le Sahara central et le Sahara méridional. Naturalia monspeliensia Sér.bot. (26):211-242.
- Barry R.J et al, (2009). Stress thermique et limite écologique du chêne vert en Algérie .Thèse de magister biologie et écologie-biologie végétale-Uni de Constantine. p 139.
- Bayer E et al ,(2005). Guide de la flore méditerranéenne. Caractéristiques, habitat, distribution et particularités de 536 espèces. (Ed.) Delachaux et Niestlé.p 287.
- B.A.Weinber BK,(2002) .Belealer the word of caffeine ,Routledge, P 12.
- Becker M. et al, (1982). Larousse des arbres, arbustes et arbrisseaux de l'Europe méditerranéenne. Paris : Larousse, p137.
- Beltrán-Heredia J et al, (2009). Schinopsis balansae tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl benzene sulfonate. Separation and Purification Technology. 67: 295–303.
- Belgharbi Assai,(2013) .Etude du pouvoir anti inflammatoire des extraits de Quercus ilex p45-56.
- Berrichi M ,(2011).Determination des aptitudes technologiques du bois de Quercus rotundifolia Lamk et possibilités de valorisation. Thèse de doctorat en foresterie p 28.
- Bennet R.C, et al, (1994). cocaïne Academie Nationale de Médecine (page consulyée le 24juillet 2007).les dangers du cannabis chez les jeunes [en ligne] Adresse URL/ :http://cnid.typepad.com/les_dangers_du_cannabis/2007/03/académie_nationa.htm
- Benghanou M ,(2012). La phytothérapie entre la confiance et méfiance .Mémoire professionnel infirmier de la sante publique ,institut de formation paramédicale chettia .Alger .p 56.
- Benkhniq O. Zidane, L, (2011).Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région de Mechraâ Bel Ksiri (Région du Gharb du Maroc). Acta Bot. Barc., Vol. (53), p191-216.
- Bennet R.C et al, (1994) . Secondary metabolites in plant defencemechanisms, Tansley Review. New Phytol , 127(72), 617–633.
- Bjelakovic G ,et al, (2012).Antioxidant supplements for prevention of mortality in healthy participants and patients with various diseases .Cochrane Database Syst Rev ;3:CD007176.

- Bonfils M ,(2012). Les glands de chêne. Las Encatadas011300 Festes ST. André. France. P12.
- Boudy P, (1950). Economie forestière nord-africaine. Monographie et traitement des essences forestières. Larose. Paris. p 525.
- Bouhlal K, Meynadier JM, Peyron JL, Peyron L, Marion JP, Bonetti G,
Meynadier J, (1988). Le cade en dermatology. *Parfums, Cosmétiques et Aromes*. (83) 73-82
- Bruneton J ,(1999). Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. (Ed.) Lavoisier, Tec et Doc 3^{ème} édition. Paris p1120.
- Brossa R, et al, (2009). Leaf flavonoids content in *Quercus ilex* L. reports and its seasonal variation. *Trees*. (23):401-8.
- Carange J, (2010). Rôle antioxydant et anti-apoptotique des brassin stéroïdes, une nouvelle stratégie de neuroprotection ? Thèse de doctorat. Université du Québec Trois-Rivières p 74.
- Chaouch T .M , (2013). Contribution a l'étude des activités anti oxydantes et antimicrobiennes des extraits de quelques plantes médicinales. TLEMEN p32.
- Charbrier Jean-Yves,(2010). Plantes médicinales et formes d'utilisation en phytothérapie .université Henri Poincaré – Nancy 1.paris5(3): 230-239.
- Chen y et al, (2011) . acouserved motif within RAP1 hase diversified P 214.
- Cui H, Kong Y, (2012) . Oxydative stress mitochondrial dysfunction ,and aging .J Signal Transduct :646354 p154.
- Christanson , (2008) .Phase transitions in lafe ASO structural .magnetic and transport proprieties p98.
- Connolly & hill , (1991). dictionary ofterpenoids volume 1 mono and sesquiterpenoids. p17
- Dacosta Y,(2003) . Les phytonutriments bioactifs : 669 références bibliographiques. Ed. Yves Dacosta, Paris. P.317.
- Dahmani M, (1984). Contribution à l'étude des groupements à *chêne-vert* (*Quercus rotundifolia*Lamk.) des monts de Tlemcen (Ouest-Algérien) : Approche phytoécologique et phytosociologique p 125.
- Delaveau P, et al, (1985). Secrets et vertus des plantes médicinales. (Ed.) Sélection Reader's Digest p 454 .
- Délatté et al , (2005). Radicaux libres et stress oxydant. 1st éd. Paris: Editions Tec & doc p
- Dudareve & Pichersky, (2000). biochemistry of plant volatiles plant physiol. B41,189-200.
- Orav A, Koel M, Kailas T, Müürisepp M, (2010). Comparative analysis of the composition of essential oils and supercritical carbon dioxide extracts from the berries and needles of Estonian juniper (*Juniperus communis* L.). *Procedia Chemistry*, 2(1):161-16.

Ece, A. Gurkan, F (2007). Paraoxonase, total antioxidant activity and peroxide levels in marasmic children: relationships with leptin. *Clinical Biochemistry Journal*, Vol 40(9-10) : 634-639.

Elqaj M., Ahami A. et Belghyti D, (2007). La phytothérapie comme alternative à la résistance des parasites intestinaux aux antiparasitaires. Journée scientifique "ressources naturelles et antibiotiques". Maroc p235.

Farnsworth N. R et al, (1986). Places des plantes médicinales dans la thérapeutique. *Bulletin de l'organisation mondiale de la santé* . 64 (2) : 159-164.

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

Favier A, (2006). Stress oxydant et pathologies humaines. *Ann. Pharm. Fr.* (64): 390-396.

Fernández A., Ortuilo I., Martos A., Fernández C, (1996). Saber y utilización de plantas en la provincia de Jaén. Campaña de 1993. *Boletín de Instituto de Estudios Giennenses*, 161, 199-318. *Flavonoids in Health and Disease*(10): 253-276.

Février A, (2018). Guide to Occupational Exposure Values. *ACGIH*, (45):230_245.

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

Halliwell B, et al, (2008). *Free Radicals in Biology and Medicine*. Fourth Edition. Oxford University Press. p120

Harbonne,(1991) .méthode in plant biochemistry,(7): 450-454

Heim K. E et al,(2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, métabolisme and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*(13):572- 584.

Hennebelle T, (2004) . Polyphénols végétaux, sources, utilisation et potentiel dans la lutte contre le stress oxydatif. *Phytothérapie* (1): 3-6.

Innocenti M, Michelozzi M, Giaccherini C, Ieri F, Vincieri FF, Mulinacci N, (2007). Flavonoids and Biflavonoids in Tuscan Berries of *Juniperus communis* L: Detection and Quantitation by HPLC/DAD/ESI/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(16): 6596-6602 .

Iserin P, et al, (2001). *Larousse des plantes médicinales : identification, préparation, soins*. Ed Larousse. p10-12

J. O'M, Bockris, (1965) . chapitre 4 in *modern Aspects of Electrochemistry* volume(1): 111, 736 .

Karioti A, et al, (2010). *Quercus ilex* L: A rich source of polyacylated flavonoid glucosides 123(1):131-142.

Koffi N et al, (2009). Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire). *Sciences & Nature*. Vol. 6, N°(2): 1 – 15

Kohen R, (2002). Invited Review: Oxidation of Biological Systems: Oxidative Stress Phenomena, Antioxidants, (Red/OX) Reactions, and Methods for Their Quantification. *Toxicol. Path.* 2002 (30): 620-650

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

Klimko M, Boratynska K, Montserrat JM, Didukh Y, Romo A, Gomez D, Kluza-Wieloch M, Marcysiak K. and Boratynski A, (2007). Morphological variation of *Juniperus oxycedrus* subsp. *Oxycedrus* (Cupressaceae) in the Mediterranean region. *Flora—Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants.* (202): 133–147.

Laib I, (2011). Etude des activités biologiques de terpnoïdes des fleurs sèches, diplôme de magister en sciences Alimentaires, université Mentouri Constantine p23, 25, 27.

Larousse Médical, (2006). Cet article est extrait de l'ouvrage p13.

Loizzo et al, (2007) ; Secca et al. (2008) ; Orav et al. (2010) ; Marija et al. (2011) hada madrtihch p123.

Letreuch Belarouci N, (1991). Les reboisements en Algérie et leur perspective d'avenir. *V1 et(2) : 641_680* .

Madi A, (2010). Caractérisation et comparaison du contenu poly phénolique de deux plantes médicinales (Thym et Saugé) et la mise en évidence de leurs activités biologiques, Mémoire de Magister .Université Mentouri Constantine p124-132

Mahmoudi Y, (1992). La thérapeutique par les plantes : Ed Palais du livre .Blida p 128.

Mansouri N, Satrani B, Ghanmi M, EL Ghadraoui L, Aafi A, and Farah A, (2010). Valorisation des huiles essentielles de *Juniperus thurifera* et *Juniperus oxycedrus* du Maroc, *Phytothérapie* (8) : 166-170.

Matés, J et al, (1999). Antioxydant enzymes and human diseases. *Clinical Biochemistry Journal*, Vol (32) :595-603 .

Mazat J,P ,(2010). Ransac S. Le complexe bc1 de la chaîne respiratoire mitochondriale fonctionne selon l'hypothèse du cycle Q de Mitchell. La preuve par une approche stochastique ? *Med Sci Paris* (26) : p 1079-86

- Medini H., Marzouki H, Chemli R., M. L. Khouja, B. Marongiu B, Piras A, Porcedda S. and Tuveri E, (2009). Comparison of the antimicrobial activity and the essential oil composition subsp. *rufescens* obtained by hydro distillation and supercritical carbon dioxide of *juniperus oxycedrus* subsp. *Macrocarpa* and *j. oxyced* extraction methods. *Chemistry of Natural Compounds*. 45 (5): 739-741
- Miceli N, Trovato A, Dugo P, Cacciola F, Donato P, Marino A, Bellinghieri V, La Barbera TM, Guvenc A-E, Taviano MF, (2009). Comparative Analysis Flavonoid Profile, Antioxidant and Antimicrobial Activity of the Berries of *Juniperu communis* L. var. *communis* and *Juniperus communis* L. var. *saxatilis* Pall. From Turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(15): 6570 – 657
- M Pourbaix, P Van Rysselberghe, (2000). *Electrochimica Acta* (45): 15-16, 3.
- Mr. BENSLAMA A, (2016) . Les substances d'origine végétale. 8(6) : 353-358.
- Narayana K,(2001). Bioflavonoids classification, pharmacological, biochemical effects and therapeutic potential. *Indian journal of pharmacology.*, (33) : 2.
- Novelli G. P, (1997) . Role of free radicals in septic shock. *J. Physiol. Pharmacol.*(48) : 517-527-16.
- N. Hackerman K, (2005) . Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11 tetraazacyclotetradecane) cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO₄ acid ; *Applied Surface Science* (240) : 327–3
- Peltj M, (1980). Les drogue, leur histoire et leurs effets : Édition Dion, Paris p221.
- pietta PG,(2000).flavonoids des antioxydants J;Nat polyacylated flavonoited prod (63):1035-1043 Roux D,(2005). Les nouvelles plantes qui soignent : Edition Alpen, Paris p 21.
- Rémy, France, (1975). La corrosion des métaux dans la construction ; séminaire tenu à saint p222
- R. Palmer,et al ,(2000). Surface applied inhibitors: conditions for application and control of penetration International congress on advanced materials, their processes and applications. Munich, Germany. P.23
- Sanchez de Medina F, Gamez M. J, Jimenez I, Jimenez J, Osuna J. I, Zarzuelo A, (1994). Hypoglycemic activity of juniper berries. *Planta Medica* (60) :197-200.
- Saric,imen, (2002). M.Mohammad , A. Quddus, M.Shameem et MS.Barry; Effectiveness of corrosion inhibitors in retarding rebar corrosion on; *Cem Concr Com* (24) : 89–100.
- Sohal R. S ,(2002). and Orr W. C. Mechanisms of aging: an appraisal of the oxidative stress hypothesis. *Free Radical Biol. Med* (33): 575-586.

- Somon E , (1988). Arbres, arbustes et arbrisseaux en Algérie. Ed O.P.U, Alger, 37-41.
- Swanston-Flatt S. K, Day C, Bailey C. J, Flatt P. R, (1990). Traditional plant treatments for diabetes. Studies in normal and streptozotocin diabetic mice. *Diabetologia*(33) :462-464.
- Tavares L, Gordon J, Fortalezasa S, Stewart D, Ricardo BF, Cláudia N,(2012). The neuroprotective potential of phenolic-enriched fractions from four *Juniperus* species found in Portugal. *Food Chemistry*, 135 (2): 562-570.
- Tony K, (2003) .Onoid glucosides. *Food Chem*(123) : 131–142.
- Vinson J.A. et al, (1995). Plant flavonoids, especially tea flavonoids are powerful antioxidants using an in vitro model for heart disease. *J Agric F* p 45.
- Wardman P,(1996) , and Candeias. Fenton centennial symposium. *Radiation research* (145) : 523-531, *food Chem*,(43) : 2800-2802.
- Wicht M, Anton R (2003).Plantes thérapeutique. EMI Tec et Doc, Paris, p 216-9
- W –Erdman J et al, (2007). Flavonoids and heart health : Proceeding of the ILSI North America flavonoids workshop, may 31-june 1, 2005, Washington. *Journal of Nutrition*., 137 (3 supp 1) : 718 -737.
- Yamato M, (2007) . Fatty acids increase the circulating levels of oxidase stress factors in mice with dietinduced obesity via redox changes of albumin. *Febs J* .(274) : 3855-3863.