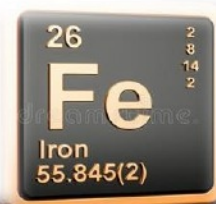


## MÉMOIRE DE MASTER

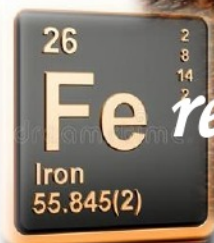
*Filière : Chimie*

*Option: Chimie organique*

*Thème*



*Résistance à la corrosion d'un acier  
revêtu en présence d'extraits de plante*



*Présenté par :*

*☞ Mekideche Ghadir*

*☞ Bouchaila Messaouda*

*Devant les membres du jury :*

**BOUKHEDENA**

**Wafia**

**MCA**

**Université de Tébessa**

**Présidente**

**TEBBOUB**

**Omar**

**MCB**

**Université de Tébessa**

**Examineur**

**BOUDIBA**

**Sameh**

**MCA**

**Université de Tébessa**

**Encadreur**

*Promotion : 2021/2022*



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de Science de la matière

Filière : Chimie

Année universitaire 2021/2022

### Déclaration sur l'honneur de non-plagiat (A joindre obligatoirement avec le mémoire)



Je, soussigné(e)

Nom et prénom : MEKIDE CHE GHADIR

Régulièrement inscrit (e) : en Master

N de carte d'étudiant : 171734019470

Année universitaire : 2021/2022

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Intitulé : Résistance à la corrosion d'un acier revêtu en présence d'extraits de plante.

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 06/07/2022

Signature de l'étudiant (e)

Stamp: مصادقة الأمانة العلمية 06 جويلية 2022

Stamp: MEKIDE CHE GHADIR

Stamp: 171734019470

Stamp: 2021/2022

Stamp: AP ELKOCIF

Stamp: [Signature]





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de ...Science de la matière...

Filière : ..Chimie.....

Année universitaire 2021/2022

**Déclaration sur l'honneur de non-plagiat**  
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)



Je, soussigné(e)

Nom et prénom : Bouchaila Mosaouda

Régulièrement inscrit (e) : en Master

N de carte d'étudiant : 161734034248

Année universitaire : 2021/2022

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Intitulé : Résistance à la corrosion d'un acier revêtu en présence d'extraits de plante.

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



Fait à Tébessa, le : 04/07/2022

Signature de l'étudiant (e)





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département ... Science ... de la matière.

Filière : ... Chimie ...

Spécialité : ... Chimie ... organique

Année universitaire : 2021/2022



## Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

### Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : Boucharba Messaouda et Mekideche Ghadir.  
Intitulé du Sujet : Résistance à la corrosion d'un acier revêtu en présence  
d'extraits de plante.

### Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom :

Grade :

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi - Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

Requies en l'abstention et le résumé et placé dans  
un seul paragraphe. Améliorer quelque. Abréviations  
Ajout des valeurs de l'OCF

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Toutes les remarques de tiron ont été faites

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le :

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Boukhedena Wafia  
[Signature]



يولد الطلاء عن طريق الترسيب الكهربائي نمو طبقة من مادة التبتين على سطح معدني لحمايته من التآكل. هدف هذا العمل في البداية هو طلاء الفولاذ الطري (E24-2) عن طريق الترسيب الكهربائي للزنك في حمام يتكون من محاليل من كلوريد الزنك، حمض البوريك، كلوريد البوتاسيوم وتراكيز مختلفة من مستخلصات نبات الخياطة المستخدمة كمضافات. ثانياً ومن أجل تقييم السلوك ضد التآكل في مياه البحر للركائز غير المطلية والمطلية مع وبدون إضافة المستخلصات النباتية المدروسة، تم استخدام الإستقطاب الديناميكي الفعال، مطيافية المقاومة الكهروكيميائية، وكذلك قياس فقدان الوزن. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن وجود هذه المستخلصات أدى إلى تحسين الحماية من التآكل للفولاذ المدروس بكفاءات مثبتة تتراوح بين 95.69% و 97.59%. بالإضافة إلى ذلك، ومن أجل تقييم شكل وجودة السطح المطلي في وجود المستخلصات النباتية التي تم فحصها، تم إجراء الفحص المجهرى البصري، حساب المسامية، اختبار الالتصاق، وكذلك قياس لمعان الطبقة المترسبة الناتجة. يجب التأكيد على أن جميع المستخلصات المختبرة أظهرت سلوك ترطيب وتسوية بتركيز معين، وأن مستخلص البيوتانول فقط يمكن اعتباره بالإضافة إلى ذلك عامل لمعان.

**الكلمات المفتاحية:** الترسيب الكهربائي؛ التآكل؛ المقاومة؛ مضافات؛ الخياطة؛ فعالية مثبتة.



Electrodeposition coating generates a layer growth of cushioning material on a metal surface to protect it from corrosion. The present work firstly aimed the coating of mild steel (E24-2) by electrodeposition of zinc in a bath containing solutions of  $ZnCl_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $KCl$ , and different concentrations of *Teucrium polium* extracts employed as additives. Secondly, and in order to evaluate the corrosion behavior in seawater of uncoated and coated substrates with and without plant extracts addition, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as well as weight loss measurements were employed. The obtained results showed that the presence of these extracts improves the corrosion protection of the studied steel with inhibitory efficiencies ranging from 95.69% to 97.59%. Additionally, the morphology and quality of the coated surfaces in the presence of the investigated extracts, optical microscopy, porosity calculation, adhesion test, as well as gloss measurements of the deposited layer were carried out. It should be noted that all tested extracts exhibited wetting and leveling behavior at a well-defined concentration, and that only the butanol extract can be considered, in addition, as a gloss agent.

**Keywords:** Electrodeposition; corrosion; resistance; additives; *Teucrium polium*; inhibitory efficiency.



Le revêtement par électrodéposition génère la croissance d'une couche de matériau de rembourrage sur une surface métallique afin de la protéger contre la corrosion. Le présent travail, visait en premier temps le revêtement de l'acier doux (E24-2) par électrodéposition de zinc dans un bain composé de solutions de  $ZnCl_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $KCl$  et de différentes concentrations des extraits de *Teucrium polium* employés comme additifs. En deuxième temps et afin d'évaluer le comportement contre la corrosion dans l'eau de mer des substrats non revêtus et revêtus avec et sans l'addition d'extraits de la plante, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ainsi que la mesure de perte en poids ont été employées. Les résultats obtenus ont montré que la présence de ces extraits a bien amélioré la protection contre la corrosion de l'acier étudié avec des efficacités inhibitrices comprise entre 95,69 % et 97,59 %. En outre, la morphologie et la qualité de la surface revêtue en présence des extraits investigués, la microscopie optique, le calcul de la porosité, le test d'adhésion, ainsi que la mesure de la brillance de la couche déposée ont été réalisés. Il est à souligner que tous les extraits testés ont exhibés un comportement de mouillage et de nivellement à une concentration bien définie, et que seul l'extrait butanolique peut être considéré, en plus, comme un agent de brillance.

**Mots clés :** Électrodéposition ; corrosion ; résistance ; additifs ; *Teucrium polium*; efficacité inhibitrice.



# Remerciements

*C'est avec un immense plaisir et un grand enthousiasme qu'on se livre à la rédaction de cette page. Bien plus que la fin de ce travail, cette action, représente l'opportunité de nous permettre une pensée sur une période très riche en événements.*

*Tout d'abord, on remercie, du plus profond de nos cœurs, Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*Les travaux ayant fait l'objet de ce manuscrit ont été réalisés aux laboratoires pédagogiques de l'université de Tébessa. On tient à remercier, très chaleureusement M<sup>me</sup>. **BOUDIBA Sameh**, maître de conférence classe "A" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, notre superviseur, on tient vivement à lui exprimer notre profonde reconnaissance et notre gratitude pour sa disponibilité, sa patience et sa rigueur scientifique.  
Merci pour vos précieux conseils et votre soutien à tous les instants.*

*On souhaite vivement remercier notre enseignante **Dr. Boukhedena Wafia** maître de conférence classe "A" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour l'honneur qu'elle nous a accordé en acceptant de présider et d'évaluer ce modeste travail.*

*Nos vifs remerciements au **Dr. TEBBOUB Omar** maître de conférence classe "B" à l'Université Larbi Tébessi, Tébessa, pour l'honneur et le temps qu'il nous a consacré en acceptant d'examiner ce travail.*

*Un vif remerciement s'adresse au **Pr. BOUDIBA Louiza** et au **Dr. HANINI Karima**, pour leur support remarquable apporté pour la réalisation de ce travail.*

*On adresse nos remerciements à **Mlle. RACHECH Amel**, **Mme. SLAMA Leïla** et **Mme. ABASSI Loubna** pour l'aide apportée afin d'élaborer les travaux de ce mémoire.*

*Un grand remerciement va au directeur de l'usine **ENAP à Souk-Ahras**, pour son accueil mémorable ainsi que **Mlle HALFAYA Amel**, cadre à cette usine et son équipe pour leur aide.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude à tous nos **Enseignants** pour leurs efforts fournis afin de nous enrichir avec leurs connaissances précieuses tout au long de notre parcours d'études.*

*On remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*A tous les chers on vous dit Merci.*

**MESSAOUDA et GHADIR**

# Dédicace

Je remercie **Allah** de m'avoir donné la force et le courage pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce travail à mes parents, pour leur soutien et leurs encouragements sans faille tout au long de mon parcours scolaire et personnel. Aucun mot ne serait exprimer tout mon amour et toute ma gratitude, merci pour vos sacrifices le long de ces années, merci pour votre présence rassurante, et si j'en suis arrivée là c'est grâce à vous.

A mon cher père "**Ben Ali**", qui m'a appris que le monde est un combat et que son arme est la connaissance

A ma source de bonheur, la prunelle de mes yeux, la source de la tendresse, ma chère mère "**Wided**"

A mes chères sœurs : **Iman** et **Anisa**, merci d'être dans ma vie et merci pour votre soutien et vos efforts tout au long de ma vie et à leurs maris : **Chafik** et **Hakim**.

A Mes frères ; **Seghir** et **Ahmed**, Dieu m'a donné la bénédiction de vous avoir dans ma vie, merci pour votre aide, vos efforts, votre soutien et dévouement, que dieu nous protègent, je remercie également ma belle-sœur **Akila**.

A mon petit ange : **Mohamed Amir**, que Dieu le protège.

A celle qui m'a aidée à remplir ma mission, à mon amie de longue date depuis 5 ans mon binôme : **Nouha**.

A tous mes chères amis et copines dans la vie et surtout : **Ahmed**, **Rihem**, **Hamida**.

A tous les membres de la famille **Mekideche** et **Dellidj**, mes oncles et tantes, cousins et cousines, petits et grands, sans exception.

A toutes les personnes que je connais de près ou de loin, à toute la Promo de la chimie organique et de la chimie des produits naturels pour tous nos bons moments passés.

**GHADIR**





# Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la santé, l'aide, la force et la patience pour réaliser ce travail.*

*Je dédie entièrement ce travail à*

*Ma chère mère et mon cher père, que Dieu vous bénisse, merci pour votre présence, votre soutien et vos efforts, merci de ne jamais douter de moi.*

*Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.*

*Mes sœurs : **Soundesse** et **Saja** qui ont toujours été à mes côtés, **Bihar**, **Rania**, **Halima**.*

*Merci pour votre soutien moral, votre amour et vos encouragements.*

*Toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines.*

*A mon amie et mon binôme : **Ghadir Mekideche**.*

*A tous les enseignants qui ont participé à ma formation pour atteindre ce niveau.*

*Ames chères amies : **Anfel**, **Chaima**, **Khawla**, **Moufida**, **Nacira**, **Nour**, et tous mes collègues.*

*Un merci spécial à la doctorante "**Soultani Habiba**" pour sa présence et son aide dans ce travail.*

*Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail.*

**Bouchaila Messaouda**



## TABLE DES MATIÈRES

ملخص	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Remerciements	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des abréviations et des symboles	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

## I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. CORROSION	05
I. 1. 1. INTRODUCTION	05
I. 1. 2. DÉFINITION	05
I. 1. 3. RÉACTION DE CORROSION	05
I. 1. 4. DIFFÉRENTES MODES DE CORROSION	05
I. 1. 4. 1. Corrosion chimique	06
I. 1. 4. 2. Corrosion bactérienne (bio-corrosion)	06
I. 1. 4. 3. Corrosion électrochimique (humide)	07
I. 1. 5. FORMES DE CORROSION	07
I. 1. 5. 1. Corrosion uniforme ou générale	07
I. 1. 5. 2. Corrosion localisée	08
I. 1. 6. FACTEURS FAVORISANTS LA CORROSION	08
I. 1. 7. CORROSION DES ACIERS EN MILIEUX MARIN	09
I. 1. 8. ACIERS	09
I. 1. 8. 1. Définition	09



I. 1. 8. 2. Types d'aciers	10
I. 1. 9. LUTTE CONTRE LA CORROSION	10
I. 2. ÉLECTRODÉPOSITION	10
I. 2. 1. DÉFINITION	10
I. 2. 2. PRINCIPE	10
I. 2. 3. MÉCANISMES	11
I. 2. 3. 1. Transport de masse	11
I. 2. 3. 2. Transfert de charge	12
I. 2. 4. CINÉTIQUE	12
I. 2. 5. TYPES DE REVÊTEMENT ÉLECTROLYTIQUE	12
I. 2. 6. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE DEPÔT SUR LES PROCESSUS D'ÉLECTRODÉPOSITION	13
I. 2. 6. 1. Densité du courant	13
I. 2. 6. 2. Agitation	13
I. 2. 6. 3. Concentration de la solution	13
I. 2. 6. 4. pH de la solution	13
I. 2. 6. 5. Ajout des additifs	14
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	16

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

II. 1. MATÉRIEL	19
II. 1. 1. MATÉRIEL VÉGÉTAL	19
II. 1. 2. 1. Rappel botanique	19
II. 1. 2. 2. Extraction	21
II. 1. 2. ÉLABORATION DU REVÊTEMENT	23
II. 1. 2. 1. Produits chimiques (Figure 5)	23
II. 1. 2. 2. Matériels utilisés (Figure 6)	24
II. 1. 3. MATÉRIAUX	24
II. 1. 3. 1. Substrat utilisé	24
II. 1. 3. 2. Plaque de zinc	25
II. 1. 4. MILIEU CORROSIF	25
II. 1. 5. BAINS D'ÉLECTRODÉPOSITION	26

<b>II. 1. 6. DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION</b>	<b>26</b>
<b>II.2. MÉTHODES</b>	<b>26</b>
<b>II. 2. 1. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT</b>	<b>26</b>
II. 2. 1. 1. Effet du temps	27
II. 2. 1. 2. Effet du pH	27
II. 2. 1. 3. Effet du courant	27
II. 2. 1. 4. Effet de l'agitation	27
II. 2. 1. 5. Effet de la concentration des additifs	27
<b>II.2. 2. ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION</b>	<b>27</b>
II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique	27
II. 2. 2. 2. Étude électrochimique	28
<b>II. 2. 3. LES ÉLECTRODES</b>	<b>31</b>
II. 2. 3. 1. Électrode de travail	31
II. 2. 3. 2. Électrode de référence	31
II. 2. 3. 3. Électrode auxiliaire	31
<b>II. 2. 4. ADHÉRENCE DU REVÊTEMENT</b>	<b>32</b>
<b>II. 2. 5. ÉPAISSEUR DU REVÊTEMENT</b>	<b>32</b>
<b>II. 2. 6. MESURE DE LA BRILLANCE</b>	<b>33</b>
<b>II. 2. 7. MORPHOLOGIE DES SURFACES REVÊTUES</b>	<b>34</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>35</b>

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

<b>III. 1. RENDEMENTS D'EXTRACTIONS</b>	<b>37</b>
<b>III. 2. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT</b>	<b>37</b>
<b>III. 2. 1. EFFET DE L'AGITATION</b>	<b>37</b>
<b>III. 2. 2. EFFET DU TEMPS DE REVÊTEMENT</b>	<b>38</b>
<b>III. 2. 3. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION</b>	<b>40</b>
<b>III. 2. 4. INFLUENCE DU COURANT</b>	<b>41</b>
<b>III. 2. 5. EFFET DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS</b>	<b>43</b>
<b>III. 3. ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER REVÊTU EN PRÉSENCE DES EXTRAITS DE "TEUCRIUM POLIUM"</b>	<b>51</b>
<b>III. 3. 1. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE</b>	<b>51</b>



---

<b>III. 3. 1. 1. Mesures de polarisation potentiodynamique</b>	<b>52</b>
<b>III. 3. 1. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)</b>	<b>56</b>
<b>III. 3. 2. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE</b>	<b>61</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>71</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>72</b>

Abréviation / Symbole	Signification
<b>FeS</b>	Sulfures de fer
<b>FeCO<sub>3</sub></b>	Carbonates de fer
<b>O<sub>2</sub></b>	Dioxygène
<b>H<sub>2</sub></b>	Dihydrogène
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Ion chlorure
<b>Na<sup>+</sup></b>	Ion sodium
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Ion sulfate
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	Cation magnésium
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	Cation calcium
<b>K<sup>+</sup></b>	Cation potassium
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Bicarbonate
<b>Br<sup>-</sup></b>	Ion bromure
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	Acide borique
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	Cation strontium
<b>F<sup>-</sup></b>	Ion fluorure
<b>%</b>	Pourcentage
<b>mg.kg<sup>-1</sup></b>	Milligramme par kilogramme
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>Cr</b>	Chrome
<b>Mn</b>	Manganèse
<b>Ni</b>	Nickel
<b>ASTM</b>	Standard Test Method for Specular Gloss
<b>Fe</b>	Fer
<b>e<sup>-</sup></b>	Electron
<b>M</b>	Métal
<b>M<sup>+n</sup></b>	Ion métallique
<b>Zn</b>	Zinc
<b>Cu-Ni-Cr</b>	Alliage cuivre nickel chrome
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>ne<sup>-</sup></b>	Number d'électron



<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Ion ferreux
<b>OH<sup>-</sup></b>	Ion hydroxyde
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	Cation de zinc
<b>nm</b>	Nano mètre
<b>cm</b>	Centimètre
<b>m</b>	Mètre
<b>g</b>	Gramme
<b>ml</b>	Millilitre
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>EMTP</b>	Extrait méthanolique <i>Teucrium polium</i>
<b>EDTP</b>	Extrait dichlorométhanique <i>Teucrium polium</i>
<b>EBTP</b>	Extrait butanolique <i>Teucrium polium</i>
<b>EATP</b>	Extrait acétate d'éthyle <i>Teucrium polium</i>
<b>E24-2</b>	EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale
<b>P</b>	Phosphore
<b>S</b>	Souffre
<b>Si</b>	Silicium
<b>Al</b>	Aluminium
<b>N</b>	Azote
<b>g/L</b>	Gramme par litre
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Chlorure de zinc
<b>KCl</b>	Chlorure de potassium
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	Acide borique
<b>min</b>	Minute
<b>cm<sup>2</sup></b>	Centimètre carré
<b>mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	Milligramme par centimètre carré par heure
<b>Log</b>	Logarithme
<b>Hg</b>	Mercure
<b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Calomel (chlorure mercureux)

<b>E<sub>ocp</sub></b>	Potentiel libre
<b>I</b>	Courant
<b>I<sub>corr</sub></b>	Courant de corrosion
<b>E</b>	Potentiel
<b>ASTM D3359</b>	Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Gramme par centimètre cube
<b>GU</b>	unités de Gloss
<b>°</b>	Degré
<b>tours/s</b>	Tours par seconde
<b>A</b>	Ampère
<b>ED</b>	Extrait Dichlorométhanique
<b>SE</b>	Sans Extrait
<b>EB</b>	Extrait Butanolique
<b>EA</b>	Extrait Acétate d'éthyle
<b>EM</b>	Extrait Méthanolique
<b>C</b>	concentration
<b>ASTM A879</b>	Standard Specification for Steel Sheet, Zinc Coated by the Electrolytic Process for Applications Requiring Designation of the Coating Mass on Each Surface
<b>ASTM B633</b>	Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel
<b>ASTM D 523</b>	Standard Test Method for Specular Gloss
<b>ASTM D 2457</b>	Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics
<b>BS 3900</b>	Methods of test for paints
<b>DIN EN ISO 2813</b>	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20 °, 60 ° et 85 °
<b>DIN 67530</b>	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint



	coatings and plastics
$\beta_a$	pont de Tafel des réactions anodiques
$\beta_c$	pont de Tafel des réactions cathodique
mV/SCE	Millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturé
$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Milliampère par centimètre carré
$\text{mV}\cdot\text{Dec}^{-1}$	Millivolt par décade
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion
mm/y	Millimètre par ans (year)
$R_{Ct}$	Résistance de transfert de charge
$C_{dl}$	Capacité de la double couche
$\Omega\cdot\text{cm}^2$	Ohm -centimètre carré
$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Micro Faraday par centimètre carré
V	Vitesse

N°	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.	06
2	Corrosion causé par les bactéries.	06
<b>CHAPITRE II</b>		
1	Aspect morphologie du <i>Teucrium polium</i> (a et b).	20
2	Étapes d'extraction de la matière végétale.	21
3	Extraction liquide-liquide.	22
4	Extraits du <i>Teucrium polium</i> .	22
5	Produits chimiques utilisés.	24
6	Matériels utilisés.	24
7	Image de l'acier doux utilisé.	25
8	Plaque du zinc.	25
9	Dispositif d'électrodéposition.	26
10	Substrat revêtu.	26
11	Substrats immergés dans l'eau de mer.	28
12	Paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	29
13	Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique.	30
14	Dispositif de mesures électrochimiques.	31
15	Image d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl.	31
16	Image d'une électrode auxiliaire.	32
17	Test de l'adhérence.	32
18	Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Gloss mètre.	33
19	Poly Gloss mètre.	34
20	Microscope optique polarisant.	34
<b>CHAPITRE III</b>		
1	Rendements d'extraction calculés en pourcentage (%), extrait méthanolique (EM) à droite et les autres extraits à gauche.	37
2	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EB.	53
3	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EM.	53



<b>4</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EA.	<b>54</b>
<b>5</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations d'ED.	<b>54</b>
<b>6</b>	Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EM.	<b>57</b>
<b>7</b>	Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EB	<b>57</b>
<b>8</b>	Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'EA.	<b>58</b>
<b>9</b>	Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'ED.	<b>58</b>
<b>10</b>	Évolution du taux de corrosion des échantillons non revêtu et revêtus sans et avec l'ajout des extraits testés, en fonction du temps.	<b>67</b>

N°	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Corrosion humide d'un métal "M" dans un électrolyte qui contient l'oxygène.	07
2	Montage d'une cellule d'électrodéposition.	11
3	Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.	15
<b>CHAPITRE II</b>		
1	Schéma général de l'extraction.	23

N°	Titre	Page
<b>CHAPITRE I</b>		
1	Principaux facteurs de corrosion.	08
2	Concentrations moyennes en sels dissous de l'eau de mer.	09
<b>CHAPITRE II</b>		
1	Classification du <i>Teucrium polium</i> .	20
2	Composition chimique de l'acier doux de nuance E24-2.	24
3	Valeurs référentielles de la brillance.	34
<b>CHAPITRE III</b>		
1	Influence de la durée du processus d'électrodéposition sur la qualité des substrats d'acier revêtus.	38
2	Effet de la variation du pH sur le processus d'électrozingage	40
3	Influence de la valeur du courant sur l'électrozingage de l'acier étudié.	42
4	Paramètres du revêtement lors de l'utilisation de différentes concentrations d'extraits comme additifs dans le bain électrolytique.	44
5	Paramètres de polarisation de la corrosion des substrats non revêtu et revêtus en présence et en absence de différentes concentrations d'extraits.	54
6	Paramètres d'impédance électrochimique et valeurs d'efficacité inhibitrice pour les substrats revêtus en présence et en absence de différentes concentrations d'extraits	59
7	Paramètres de corrosion prélevés à partir des mesures de perte en poids de l'acier revêtus en présence des extraits testés.	62



# Introduction Générale



La conquête de solutions efficaces contre la corrosion a été et demeure encore le défi des chercheurs, scientifiques et industriels. Les problèmes liés à ce phénomène, engendrent des difficultés itératives en ingénierie, en raison de l'endommagement qui altère les matériaux notamment leurs propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, apparencielle, ou autres sous l'influence de leurs milieux environnants [1].

Pour maintenir le niveau de performance requis d'une pièce (en acier ou autre), pendant une période plus longue, il est nécessaire d'empêcher le métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, et pour cela de mettre en œuvre un ou plusieurs moyens de protection contre ce phénomène. Cependant, les méthodes utilisées pour prévenir ces attaques doivent prendre en compte plusieurs paramètres. Parmi les dispositions les plus courantes figurent l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion et les revêtements métalliques [2, 3].

L'application de revêtements protecteurs sur les surfaces de différents substrats améliore les propriétés superficielles d'un substrat, notamment sa résistance à la corrosion [4]. Il existe plusieurs méthodes utilisées, telles que le dépôt chimique ou physique en phase vapeur [5-8], le dépôt électrophorétique [9, 10], etc. Parmi toutes ces méthodes, l'électrodéposition est l'une des plus courantes et des premières méthodes employées de nos jours [11].

Rappelons que dans le domaine du revêtement des aciers par électrodéposition, il est bien connu que l'introduction de petites quantités d'additifs dans le bain d'électrodéposition entraîne des modifications plus ou moins importantes du dépôt développé (amélioration de la qualité du revêtement métallique, de l'adhérence, de l'aspect, etc.) [12]. Ces additifs peuvent être synthétiques ou naturels, seulement, l'utilisation d'additifs synthétiques présente de nombreux inconvénients tels que la non-biodégradabilité, le coût élevé de production, etc., raison pour laquelle la tendance actuelle de la recherches penche vers leur substitution par des produits naturels moins chers, efficaces, disponibles, et biodégradable tels que les extraits de plantes [13, 14].

Dans ce contexte, notre travail propose d'améliorer la résistance à la corrosion d'un acier doux de nuance E24-2 revêtu par le zinc en employant différents extraits de *Teucrium polium* comme additifs dans le bain d'électrodéposition.

Le manuscrit est donc subdivisé en trois chapitres précédés d'une introduction générale et parachevé par une conclusion générale qui rappelle les principaux résultats obtenus.

- ✚ Le premier chapitre, sera consacré à une étude bibliographique sur les aciers, la corrosion, l'inhibition de la corrosion, l'électrodéposition, ainsi que les différents paramètres influençant le processus de revêtement.
- ✚ Le second chapitre, présentera la partie expérimentale de notre travail, où on décrit la méthode d'obtention des différents extraits, l'optimisation des meilleures conditions opératoires offrant les meilleurs revêtements, les différentes techniques utilisées (gravimétrie, courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance) pour évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion des aciers revêtus en présence des extraits investigués.
- ✚ Le troisième chapitre, sera consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats obtenus.



**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Aidaoui, E., L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, 2020, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
2. Boudiba, S., et al., Experimental, theoretical and mathematical studies of Echinium italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Materials Research Express*, 2019. **6**(8): p. 086546.
3. Sameh, B., et al., Corrosion inhibition impact of *Pyracantha coccinea* M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021. **121**: p. 337-348.
4. Sarraf, S.H., et al., Repairing the cracks network of hard chromium electroplated layers using plasma nitriding technique. *Vacuum*, 2016. **127**: p. 1-9.
5. Kafizas, A., et al., CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013. **257**(13-14): p. 2073-2119.
6. Jin, N., et al., Development of CVD Ti-containing films. *Progress in materials science*, 2013. **58**(8): p. 1490-1533.
7. Daure, J., et al., A comparison of the galling wear behaviour of PVD Cr and electroplated hard Cr thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2018. **350**: p. 40-47.
8. Koseki, S., et al., Wear mechanisms of PVD-coated cutting tools during continuous turning of Ti-6Al-4V alloy. *Precision Engineering*, 2017. **47**: p. 434-444.
9. Alavi, B., et al., Electrophoretic deposition of electroless nickel coated YSZ core-shell nanoparticles on a nickel based superalloy. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019. **39**(7): p. 2526-2534.
10. Mendoza, C., et al., Protective nature of nano-TiN coatings shaped by EPD on Ti substrates. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018. **38**(2): p. 495-500.
11. Shakiba, S., et al., Enhancing the Electroplated Chromium Coating for Corrosion Protection of Aluminum by Adding Graphene Oxide. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2022. **58**(2): p. 202-209.
12. Mentar, L., Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, 2018, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1.

13. Alsultani, K.F. and L.M. Tajaldeen, Investigation of pineapple as addition on the electrode position of Zn-nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on carbon steel in acidic medium. International journal of chemical Engineering and applications, 2016. **7**(2): p. 146.
14. Miralrio, A. and A. Espinoza Vázquez, Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: a review. Processes, 2020. **8**(8): p. 942.





## **I. 1. CORROSION**

### **I. 1. 1. INTRODUCTION**

La corrosion, provenant du latin "corrodere" signifie "attaquer" [1], c'est la détérioration des métaux et des alliages par leur environnement, qui tend à les transformer en oxydes tels que l'oxyde de fer (FeO), les sulfures (FeS), les carbonates (FeCO<sub>3</sub>), etc. Comme ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines industriels, ce dommage peut affecter les installations maritimes et pétrolières, la génie civil, ou encore l'agroalimentaire, sans oublier son impact environnemental nocif [2].

### **I. 1. 2. DÉFINITION**

Pour mieux illustrer le problème de la corrosion, plusieurs définitions ont été adoptées :

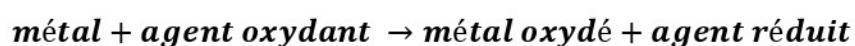
**1<sup>ère</sup>** : Selon la NACE (National Association of corrosion Engineers), la corrosion est la décomposition d'un matériau, généralement métallique, résultant d'une interaction avec son environnement. Il s'agit soit d'un milieu gazeux (comme l'oxygène de l'air), soit d'un milieu liquide (comme l'eau de mer), soit d'un milieu soumis aux contraintes de ces milieux, soit d'un milieu biologique (comme les bactéries déposées dans les événements industriels chimiques ou pétrochimiques) [3].

**2<sup>ème</sup>** : Selon l'ISO (International Organization for Standardization) "8044", la corrosion est une interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant, qui conduit à des modifications de ses caractéristiques, et qui peut entraîner une détérioration significative de son fonctionnement, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie.

De manière générale : la corrosion est une réaction inter faciale et irréversible entre un matériau et son environnement, entraînant une perte de matière ou la dissolution de l'un des composants de l'environnement dans le matériau [4].

### **I. 1. 3. RÉACTION DE CORROSION**

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, l'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [5] :



### **I. 1. 4. DIFFÉRENTES MODES DE CORROSION**

La corrosion peut se classer selon les catégories suivantes:

### I. 1. 4. 1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre la surface d'un matériau et un agent corrosif gazeuse ou liquide comme l'illustre la réaction suivante :



- ✚ Si le réactif est gazeux, la corrosion est dite "sèche" ou à "haute température".
- ✚ Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique [6].

Au cours de la corrosion chimique (Figure 1), l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en une seule action, c'est-à-dire que les atomes du métal forment instantanément des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes du métal [7].



*Figure 1 : Corrosion d'un collecteur d'échappement [7].*

### I. 1. 4. 2. Corrosion bactérienne (bio-corrosion)

Ce type de corrosion (Figure 2), également appelé bio-corrosion, peut être défini comme un phénomène où les bactéries jouent un rôle essentiel, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement [8]. Par exemple, les bactéries anaérobies, produisent des composés corrosifs comme le gaz carbonique CO<sub>2</sub>, le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, le sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S ou des acides organiques qui corrodent les métaux.

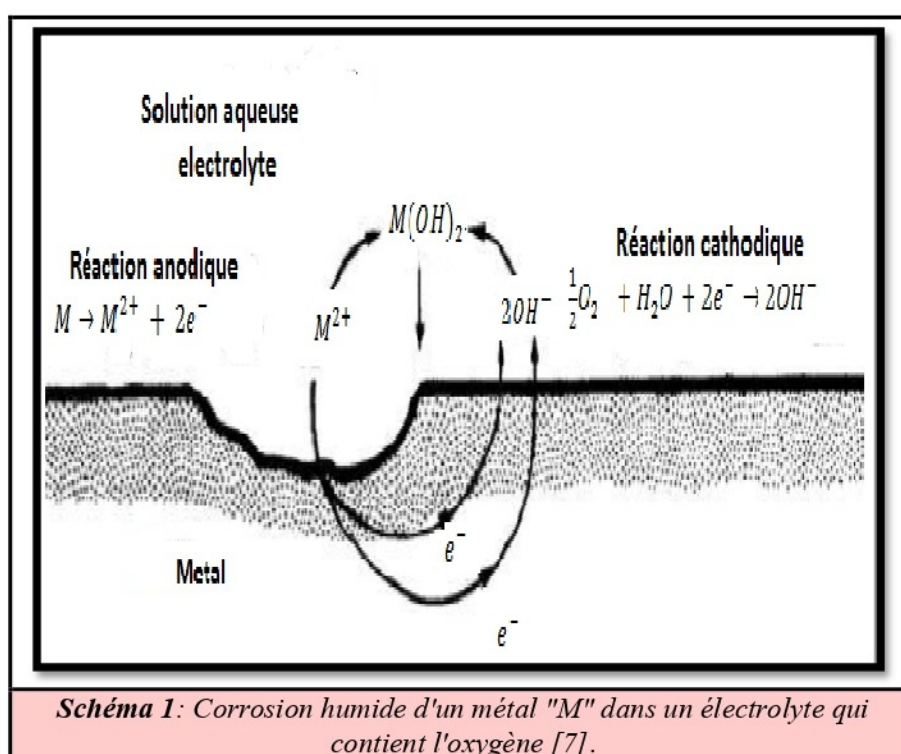


*Figure 2 : Corrosion causé par les bactéries [8].*

### I. 1. 4. 3. Corrosion électrochimique (humide)

C'est la forme de corrosion la plus importante et la plus courante, qui se manifeste principalement par l'oxydation des métaux sous forme d'ions ou d'oxydes. Ce type (Schéma 1) comprend des réactions chimiques et des transferts de charges électriques. Elle doit avoir des agents réducteurs ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , etc.), sans lesquels la corrosion des métaux ne se produit pas. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, notamment :

- ✚ Réaction d'oxydation d'un métal, appelée réaction "anodique".
- ✚ Réaction de réduction d'un agent oxydant, appelée réaction "cathodique" [7].



### I. 1. 5. FORMES DE CORROSION

Plusieurs formes de corrosion peuvent être identifiées et distinguées par des changements de propriétés physiques du métal.

En général, les principales formes sont classées en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

#### I. 1. 5. 1. Corrosion uniforme ou générale

Il s'agit du phénomène de corrosion le plus simple et le plus connu [9], caractérisé par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit sur la surface exposée [10]. Elle se produit en tous points du métal à la même vitesse, entraînant une diminution régulière de son



épaisseur. C'est l'aspect le plus dangereux [11]. Cette forme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'ajout d'un inhibiteur de corrosion.

### I. 1. 5. 2. Corrosion localisée

Elle est définie comme une attaque qui se produit sur une partie du métal représentant un endroit spécifiquement anodique, dont la surface est très petite par rapport au reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique [12]. En pratique, cette forme provient d'une hétérogénéité du matériau, c'est donc la forme la plus dangereuse car l'attaque se fait à certains endroits de la surface du métal [13].

Plusieurs types de la corrosion localisée sont à distinguer, on cite quelques exemples [14-17] :

- ✚ Corrosion par piqûre,
- ✚ Corrosion galvanique,
- ✚ Corrosion par dissolution sélective,
- ✚ Corrosion inter-granulaire,
- ✚ Corrosion par crevasse,
- ✚ Corrosion sous contrainte.

### I. 1. 6. FACTEURS FAVORISANTS LA CORROSION

Le processus de la corrosion des métaux dépend d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau1).

**Tableau 1** : Principaux facteurs de corrosion [18].

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	✓ Concentration du réactif
	✓ Teneur en oxygène
	✓ pH du milieu
	✓ Température
	✓ Pression
<b>Facteurs définissant le métal ou l'alliage</b>	✓ Composition chimique
	✓ Procédés d'élaboration
	✓ Impuretés
	✓ Traitement thermique
	✓ Traitement mécanique

<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	✓ État de surface
	✓ Forme des pièces
	✓ procédés d'assemblage
<b>Facteurs dépendant du temps</b>	✓ Vieillessement
	✓ Tensions mécaniques
	✓ Température

### I. 1. 7. CORROSION DES ACIERS EN MILIEUX MARIN

Il existe de nombreux types d'environnements corrosifs, tels que : l'environnement acide, l'environnement aqueux, etc. [18].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la corrosion de l'acier en milieu marin.

La composition de l'eau de mer est remarquablement stable. Les variations au sein d'une même mer sont négligeables et les différences entre les mers ne sont pas entièrement claires. L'eau de mer est composée de 96,5% d'eau pure et de 3,5% de composés dissous [19]. Par conséquent, la composition moyenne de l'eau de mer est la suivante (Tableau 2):

**Tableau 2 :** Concentrations moyennes en sels dissous de l'eau de mer [20].

Éléments	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
<b>Concentration (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	19353	10763	2712	1294	412	399	142	67	25,6	7,9	1,3

Comme il est connu, le pH est l'un des paramètres les plus importants dans le déroulement des processus de corrosion. En général, le pH de l'eau de mer varie entre 7,5 et 8,5 [21]. L'eau de mer contient de nombreux gaz dissous dont l'O<sub>2</sub> qui est l'un des moteurs principaux de la corrosion dans ce milieu, sa teneur est liée aux échanges avec l'atmosphère, au phénomène d'oxydation, à la respiration des organismes vivants et à la photosynthèse [18].

### I. 1. 8. ACIERS

#### **I. 1. 8. 1. Définition**

Les aciers sont des matériaux métalliques les plus utilisés dans diverses industries. C'est un alliage métallique composé principalement de fer avec moins de 2 % de carbone, et d'autres éléments. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments contributeurs Ni, Cr, Mn, etc. [20].

## I. 1. 8. 2. Types d'aciers

Les différents types d'alliages à base de fer peuvent être classés en fonction de leur composition chimique ou de leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière permet d'identifier les types d'acier suivant [20] :

- ✚ Aciers alliés et non alliés.
- ✚ Aciers inoxydables.
- ✚ Aciers au carbone.

## I. 1. 9. LUTTE CONTRE LA CORROSION

Face à la complexité des phénomènes de corrosion et aux pertes économique causés par ce phénomène, il s'avère nécessaire de l'inhiber. Il y a un ensemble de moyens pour lutter contre la corrosion ; le plus immédiat est de choisir des métaux ou des alliages résistants aux environnements agressifs. Ainsi, dès la conception d'une installation, il faut envisager la prévention de la corrosion pour garantir une certaine durée de vie du matériau [22, 23].

Le contrôle de la corrosion peut se faire par :

- ✚ La forme des pièces.
- ✚ Le choix judicieux des matériaux.
- ✚ La protection par revêtements.
- ✚ La protection par l'ajout d'inhibiteurs.
- ✚ La protection électrochimique.

Notre étude vise l'évaluation de la protection contre ce phénomène en utilisant le revêtement par électrodéposition.

## I. 2. ÉLECTRODEPOSITION

### I. 2. 1. DEFINITION

Ce terme introduit par le chimiste russe V. Kistiakovski au début du XXe siècle, désigne une méthode électrochimique pour former des films sous forme d'oxydes, elle est largement utilisée dans plusieurs domaines industriels pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques. Cette méthode consiste à imposer un courant électrique ou un potentiel entre deux électrodes immergées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Ce processus dépend des conditions de traitement, tels que : le bain d'électrolyse, le pH, la température, les additifs, la densité de courant, etc. [3, 7, 24].

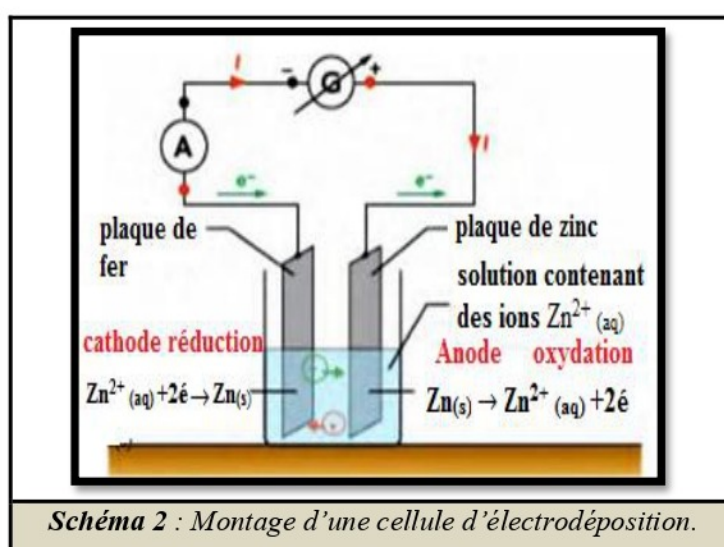
### I. 2. 2. PRINCIPE

Le principe de l'électrodéposition (Schéma 2) est basé sur une électrolyse, il s'agit



d'une réactions redox ( $M^{+n} + n e \rightleftharpoons M$ ), déclenchée par une source de courant externe.

Cette méthode est généralement réalisée dans des bains d'électrodéposition conventionnels. Le bain constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule électrochimique. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels), le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode et l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{+n}$  de charges positives. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M après la réaction [25].



### I. 2. 3. MÉCANISMES

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la réaction dans le sens de la réduction, soit en polarisant l'électrode, soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro cristallisation, se déroule en deux étapes : transport de masse et transfert de charge [26].

#### **I. 2. 3. 1. Transport de masse**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent ; c'est le transport de masse.

La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent. Ce transport correspond à l'apport d'ions hydratés de l'intérieur de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs combinés déterminent ce phénomène :

- ✚ **Migration** des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode,
- ✚ **Diffusion** liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode,
- ✚ **Convection** de la solution (agitations mécanique, thermique, etc.).

### I. 2. 3. 2. Transfert de charge

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de neutralisation. En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve lors de cette réaction, à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dits. En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme l'illustre l'équation suivante :



**M** ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé.

### I. 2. 4. CINÉTIQUE

Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé sur la cathode de la cellule d'électrolyse qui contient un électrolyte avec des ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, ou des additifs.

Le générateur fait circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [27].

Le choix de l'électrolyte se fait selon le dépôt souhaité. La couche obtenue possède des caractéristiques précises dépendant de différents aspects du processus électrolytique [28], dont la résistance à la corrosion, l'aspect (mat, semi-brillant, brillant.), la soudabilité, la conductibilité, la dureté, la ductilité, etc.

### I. 2. 5. TYPES DE REVÊTEMENT ÉLECTROLYTIQUE

On distingue trois types de revêtements :

- ✚ Revêtements protecteurs qui servent essentiellement à protéger le métal de base, généralement le fer et l'acier par du Zn.
- ✚ Revêtements de décoration appliqués afin d'améliorer le look de la surface (couleur, brillance, lissage).

- ✚ Revêtements de protection décoratifs qui sont principalement utilisés pour donner une apparence attractive à certains éléments de protection, par exemple en revêtant l'acier avec du *Ni*, *Cu-Ni-Cr*, etc.[29].

## **I. 2. 6. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE DÉPÔT SUR LE PROCESSUS D'ÉLECTRODEPOSITION**

Il existe plusieurs paramètres qui influencent le processus d'électrodéposition tels que :

### **I. 2. 6. 1. Densité du courant**

L'effet de la densité de courant sur la structure des revêtements est particulièrement important, car il modifie grandement le potentiel cathodique. Cependant, un processus secondaire, est généré : la réaction d'évolution de l'hydrogène, sera également produite à la cathode.

Une augmentation de la densité de courant favorise le phénomène de la germination aux dépens du phénomène de croissance, conduisant à une structure plus fine de l'élément à déposer. Une densité de courant trop faible, favorise la formation d'un dépôt mat à cause de la présence des gros cristaux [30].

### **I. 2. 6. 2. Agitation**

Généralement, l'agitation de la solution est nécessaire car elle augmente le transport d'ions vers le substrat et diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. L'agitation est réalisée par des agitateurs magnétiques ou par air comprimé et celle par ultrasons, qui est très efficace. Ce paramètre ne change pas les propriétés du dépôt résultant, mais il modifie la densité optimale du courant à des valeurs plus grandes [31].

### **I. 2. 6. 3. Concentration de la solution**

L'augmentation d'une concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, alors que la diminution de la concentration conduit à des dépôts non consistants. En effet, lorsque la concentration augmente, les ions sont plus nombreux, leur vitesse d'évacuation augmente et cela favorise le dépôt de grains fins. Par exemple, des dépôts d'étain compacts peuvent être obtenus en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal fournisse généralement des dépôts à gros grains. Cependant, lorsque la concentration dépasse un certain seuil, les noyaux ne peuvent plus croître et le dépôt devient poudreux [32].

### **I. 2. 6. 4. pH de la solution**

Le pH affecte beaucoup la structure des dépôts, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et posent un problème pour les métaux possédant une surtension plus négative



que l'hydrogène. Un pH trop grand donne un dépôt mat et formation d'hydroxydes au niveau de la cathode. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [33].

### **I. 2. 6. 5. Ajout des additifs**

Toute la technique d'obtention d'un bain d'électrolyse adapté consiste à ajouter de faibles concentrations d'additifs, qui sont de nature organique ou inorganique et qui ont un effet déterminant. En général, ils interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électro active et permettent de maîtriser la qualité du dépôt [34, 35]. Ces additifs modifieront le mécanisme d'électrodéposition en agissant de manière sélective sur le taux de germination et/ou de croissance. L'utilisation d'additifs se traduit par une réduction de la rugosité de la surface, une augmentation de la dureté et une amélioration de la brillance du dépôt [36].

#### **a) Classification des additifs**

##### **✚ Agent mouillant**

Les bains de revêtement contiennent généralement des agents mouillants, également appelés tensioactifs. Ceux-ci sont caractérisés par leur asymétrie et leur nature dipolaire. Ils possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les tensioactifs peuvent être anioniques, cationiques ou non ioniques en fonction de la charge de l'extrémité hydrophile. Ces composés sont des molécules actives qui permettent d'améliorer la qualité du dépôt [37, 38].

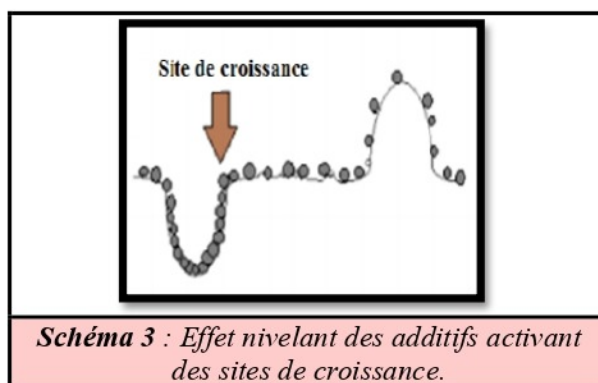
##### **✚ Agent affineur-brillanteur**

La présence de certains additifs organiques dans le bain d'électrolyse engendre le plus souvent des dépôts brillants. Cette caractéristique est mise en évidence si la taille des cristallites qui le compose est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (400nm). En revanche, le dépôt doit présenter une structure granulaire orientée, mais le premier critère ne suffit pas, car la luminosité dépend du degré d'orientation dans un même plan [30].

##### **✚ Agent nivelant**

La suppression des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopiques intéressants provoqués par les additifs. Cet effet est appelé "effet de nivellement" [39]. Les additifs peuvent inhiber certains sites de la surface de la cathode, notamment les points hauts (convexités) de la cathode. Par conséquent, le dépôt de métal a lieu dans la cavité (surface

concave) car l'agent de nivellement n'est pas adsorbé dans la cavité [40]. Ce mécanisme est illustré sur le schéma ci-dessous :



*Schéma 3 : Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.*

### **b) Additifs à base des plantes**

En raison de leur toxicité aussi bien pour l'être humain que pour l'environnement, les additifs synthétiques (furfural et la thiourée), sont très dangereux, la raison pour laquelle les recherches actuelles ont tendance à les substituer par des additifs d'origine naturelle [41, 42]. D'après des études antérieures, les additifs d'origine naturelle présente de bonne qualité de dépôt et de résistance à la corrosion [3].

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux, 2003. Vol(12): PPUR presses polytechniques.
2. Ladouani, H.B., Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène. Mémoire de Magistère, Université Mentouri de Constantine, 2011: p. 10-11.
3. Karima, H., Inhibition de la Corrosion d'un acier au carbone par les plantes *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* et leurs utilisations comme additives dans les bains d'électrodéposition, 2020, Thèse doctorat, Université Larbi Tebessi -Tébessa.
4. Monographie de la direction, U., La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire.
5. Ben Aissa, A., L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite zinc-cobalt, 2015, Mémoire de master, Université Mohamed Kheider - Biskra.
6. Tahraoui, L., L'effet de la concentration de Cr sur l'electrodeposition d'un dépôt composite Zn-Co-Cr, 2021, Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider -Biskra.
7. Bensabra, D.H., Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel, 2016: p. 3-4.
8. Faustin, M., Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosoion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *aspidosperma album* et *geissospermum laeve* (apocynacées), 2013, Thèse de doctorat, Université Antilles-Guyane.
9. El-Mokhtar Mansouri, M., Étude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, 2020, Mémoire de master, Université de Biskra.
10. Elbakouri, H., Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Faculté des sciences d'Oujda, 2000: p. 312.
11. Grosgeat, B. and P. Colon, La corrosion. Société francophone de biomatériaux dentaires, 2009.
12. Belahssen, O., Mémoire de magister. Université de Annaba, 2008.
13. Asworth, V., et al., A Short introduction to corrosion and its control corrosion of metals and its prevention. Corrosion & protection/BM, 2012.



14. Lekbir Chahla, Y.A., L'effet des traitements thermiques sur les propriétés physico-chimiques des revêtements chimiques Ni-P, 2020, Mémoire de master, Université de Biskra.
15. Sersa Amira, F.A., Étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de la corrosion d'un acier x70, 2019, Mémoire de master, Université de Biskra.
16. O.Amel, Effet des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers, 2019, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba.
17. Nouicer, E.A. and M.H. Khireddine, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, 2009, Université Mentouri -Constantine.
18. Duboscq, J., Corrosion des aciers en milieu marin: processus se déroulant dans les zones cathodiques, 2019, Université de La Rochelle.
19. Aminot, A. and M. Chaussepied, Manuel des analyses chimiques en milieu marin, 1983.
20. Marmi, H., Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, 2017, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.
21. Copin-Montégut, G., Chimie de l'eau de mer: Institut océanographique, 1996.
22. Popova, A., et al., AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corrosion science, 2003. **45**(1): p. 33-58.
23. Constantin, F., Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, INSA de Lyon, 2011, Université din Pitești, Faculté de Litere (România).
24. Mansouri, N., Cinétique d'electrodéposition du système Fe-Ni dans un bain Sulfate, UMMTO, 2013.
25. Bouzidi, B., Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces, 2018, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas – Sétif.
26. Emmanuel, R., Élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or, 2002, Université de Reims.
27. Daufin, G. and J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le Lait, 1971. **51**(507): p. 375-398.

28. Rezgui, M., Étude de l'effet du pH sur les dépôts électrolytiques à base de nickel par voie électrochimique renforcés par des particules solides en TiO<sub>2</sub>, 2016, Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra.
29. Djaghout, I., Étude de mécanisme d'action des brillanters sur le dépôt électrolytique de nickel, 2010, Mémoire de magister, Université de Guelma.
30. Hamada, A., Optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, 2017, Theses doctorat, Université de Batna 2.
31. Aidaoui, E., L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, 2020, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra.
32. Rezgui, I., Résistance à la corrosion des dépôts composites nickel-alumine en présence d'additifs, 2010, Mémoire de magister, Université de Batna 2.
33. Li, J.-m., et al., Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. Transactions of nonferrous metals society of china, 2013. **23**(8): p. 2300-2306.
34. Sadeli, F., R. Younes, and S. Mazit, Influence des paramètres de dépôt de cuivre par électrolyse, 2020, Université Abderahmene Mira- Bejaia.
35. Meudre, C., Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organique à base de gélatine, 2015, Université de Franche-Comté.
36. Oniciu L. and L. Mureşan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. Journal of applied electrochemistry, 1991. **21**(7): p. 565-574.
37. Franklin, T.C., Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes. Plating and surface finishing, 1994. **81**(4): p. 62-67.
38. Kanani, N., Electroplating: basic principles, processes and practice: Elsevier, 2004.
39. Plieth, W., Additives in the electrocrystallization process. Electrochimica acta, 1992. **37**(12): p. 2115-2121.
40. Ghalmi, Y., Étude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques, 2019, Université de Sétif.
41. Arts, J.H., et al., Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route. Food and chemical toxicology, 2004. **42**(9): p. 1389-1399.
42. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition 2011: Springer Science & Business Media.

# Chapitre 2

## *Matériels Et Méthodes*





## II. 1. MATÉRIEL

### II. 1. 1. MATÉRIEL VÉGÉTAL

La plante sujette de notre investigation est le *Teucrium polium*. Elle appartient à la famille des Lamiaceae, qui est une grande famille aromatique, très typique du monde végétal, largement utilisée dans la médecine traditionnelle algérienne ou encore dans plusieurs régions du monde comme : antihypertenseur, antidiabétique, antibactérien, anti-inflammatoire, pour les maladies gastriques, etc. [1]. D'après des études antérieures, l'importance que représente cette espèce est due à sa contenance en plusieurs composés dont les principaux sont les flavonoïdes, les polyphénols, les tannins et les alcaloïdes. Il est à rappeler aussi que le *Teucrium polium* possède une importance économique due à sa richesse en huiles essentielles [2].

#### II. 1. 2. 1. Rappel botanique

##### a) Famille des Lamiaceae

La famille des Lamiaceae, Labiaceae ou Labiées est une importante famille de plantes dicotylédones comprenant environ 233 à 263 genres et entre 6900 à 7200 espèces, dont 28 genres et 146 espèces se trouvent en Algérie[3]. Cette famille est divisée en deux principales sous-familles: les Stachyoideae et les Ocimoideae [4]. Ce sont des herbacées ayant la consistance et la couleur de l'herbe et la plupart d'entre elles sont partiellement ligneuses ou vivaces par le rhizome, formant des arbustes et très rarement des arbres [3]. En outre, cette famille répandue dans les régions tempérées et surtout méditerranéennes, est l'une des plus utilisées en tant que plantes médicinales et aromatiques comportant de nombreuses espèces exploitées en parfumerie, aromathérapie et industrie pharmaceutique [5].

##### b) Nom scientifique

**Nom commun :** Mountain germander (Anglais) ; pouliot de montagne, germandrée tomenteuse, germandrée blanc-grisâtre (Français) ; j'ada, khayata, Katabet ledjrah (Arabe).

**Nom latin :** "*Teucrium polium*", synonyms : *Teucrium tomentosum*, *Teucrium gnaphalodes*, *Teucrium chamaedrys* et *Teucrium capitatum*[1].

##### c) Classification

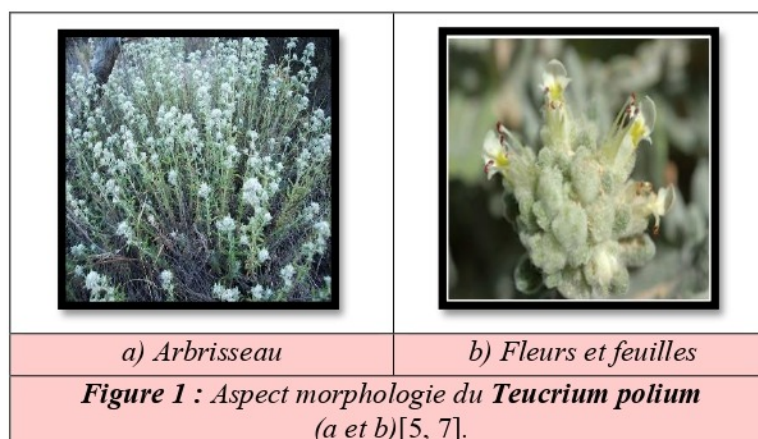
La classification botanique du *Teucrium polium* est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Classification du *Teucrium polium* [6].

Classification	Plante
Règne	Plantae
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	Teucrium
Espèce	<i>Teucrium polium</i>

#### d) Description

Le *Teucrium polium* utilisé dans cette étude est illustré sur la figure 1.



L'aspect de la plante est très variable, généralement elle se présente sous forme de touffe dense. C'est un arbrisseau vivace plus ou moins feutré à poils blancs, ligneux avec une odeur poivrée au frottement, ayant les caractéristiques morphologiques suivantes [5]:

- ✚ Les tiges sont de 10-30 cm de hauteur, blanches-tomenteuses portant des feuilles opposées sessiles, linéaires, entières à la base et avec des dents arrondies, vertes au-dessus et blanchâtres au-dessous, tournant fortement sur les marges.
- ✚ Ces feuilles, blanches tomenteuses sur les deux faces ont les bords enroulés.
- ✚ Les fleurs forment des inflorescences compactes globuleuses ou ovoïdes serrées.
- ✚ Le calice brièvement tomenteux, à des dents courtes.
- ✚ Inflorescences en capituliformes jusqu'à 1 cm, denses au sommet des tiges, avec de petites bractées florales mais ressemblant à des feuilles.
- ✚ Le fruit est constitué de 4 parties brunes et enrichi en réseau à sa surface.

#### e) Origine et répartition géographique

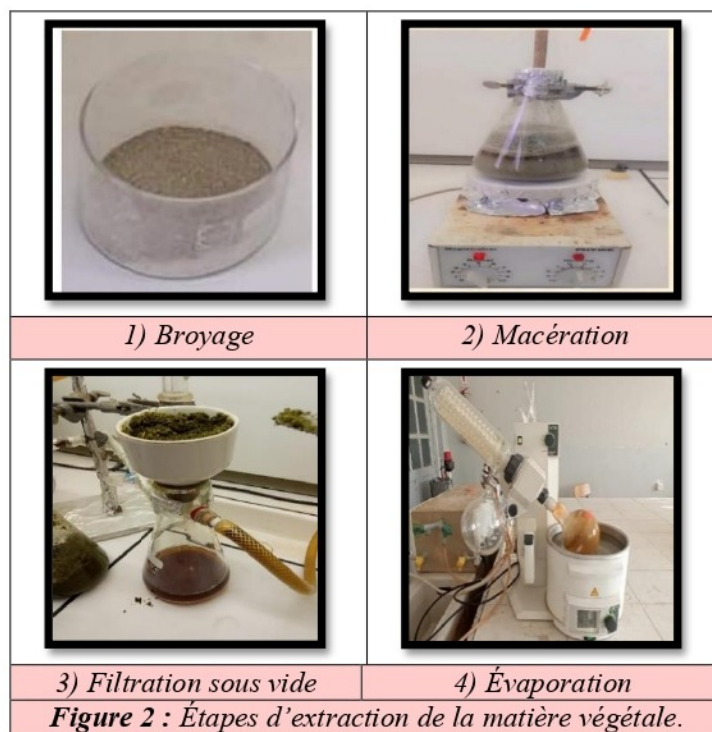
Cette plante est commune dans les régions méditerranéennes, l'Europe, l'Asie du Sud, et l'Afrique du Nord, dans les endroits secs, prairies et garrigues [3]. En Algérie, elle peut se trouver dans l'espace méditerranéo-saharien, plus rare au Sahara septentrional et au Tassili, poussant dans les lieux rocaillieux et secs, les lits arides, les roches et les sables et surtout dans

les lits pierreux des oueds et dans les roches à une altitude allant de 1200 m à 2600 m (L'atlas saharien oranais et algérois et les hauts-plateaux constantinois) [4].

## II. 1. 2. 2. Extraction

### a) Extraction solide-liquide

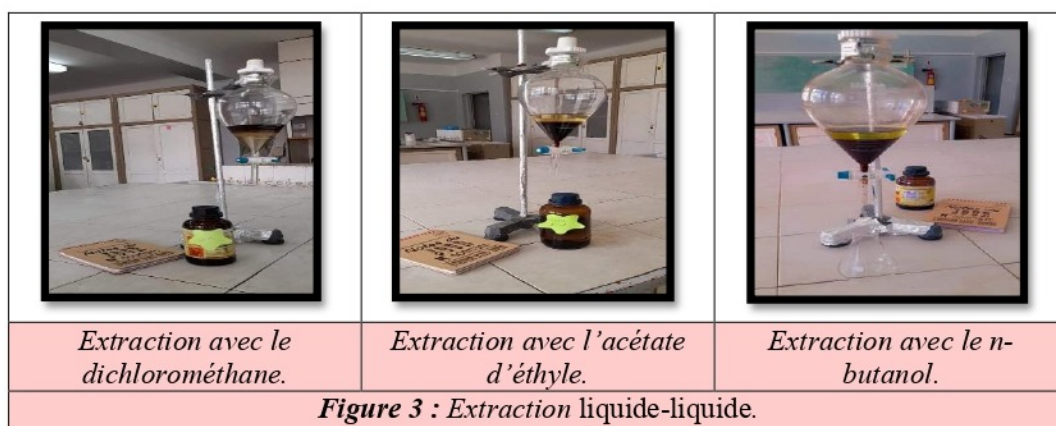
300 g de matière végétale séchée à l'ombre ont été broyée puis extraites par macération dans 900 ml de méthanol (98 %) pendant 24 heures à température ambiante. Cette opération a été répétée trois fois afin de récupérer le maximum de principes actifs. Après chaque filtration, les filtrats obtenus ont été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif sous pression réduite à 40°C, jusqu'à l'obtention d'un résidu. Ce dernier a été recouvert par de l'eau bouillante puis tenu au repos toute une nuit, cette opération est effectuée pour se débarrasser aussi bien de la chlorophylle que des matières grasses. Une partie de la solution aqueuse a été recueillie, puis évaporée à sec pour donner l'extrait méthanolique. Les étapes réalisées lors de l'extraction sont illustrées sur la figure 2 :



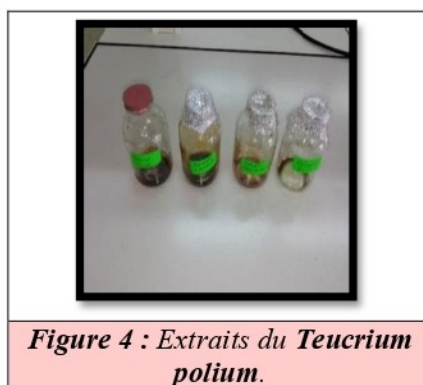
### b) Extraction liquide-liquide

Une extraction liquide-liquide a été effectuée successivement avec la phase aqueuse restante de l'étape précédente à l'aide d'une ampoule à décanter en utilisant des solvants de polarité croissante, commençant par le dichlorométhane, puis l'acétate d'éthyle et terminant avec le n-butanol. Chaque extraction a été répétée trois fois (Figure 3).

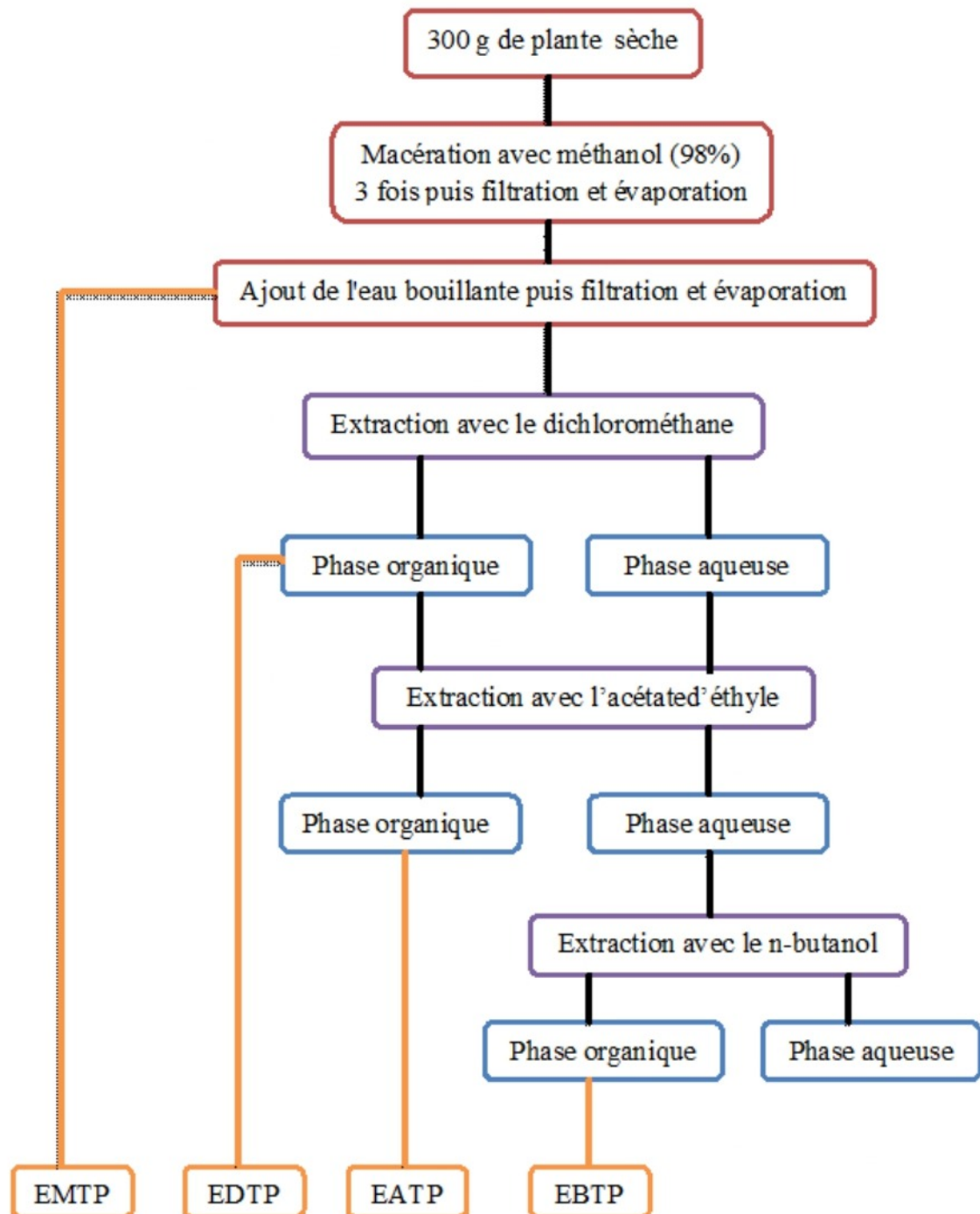




Les phases organiques recueillies à la fin de cette étape ont été évaporées à sec pour offrir les extraits envisagés (Figure4).



Les différentes étapes de l'extraction sont représentées sur le schéma 1.



*Schéma1: Schéma général de l'extraction.*

## II. 1. 2. ÉLABORATION DU REVÊTEMENT

### II. 1. 2. 1. Produits chimiques (Figure 5)

- Acide chlorhydrique (HCl).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Acétone (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O).

- Chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ).
- Acide borique ( $H_3BO_3$ ).
- Chlorure de potassium (KCl).

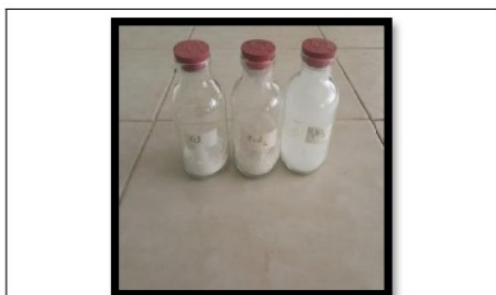


Figure 5 : Produits chimiques utilisés.

### II. 1. 1. 2. Matériels utilisés (Figure 6)

- Générateur de courant (model PS-303D).
- Agitateur magnétique.
- Balance analytique.
- pH-mètre.



Figure 6 : Matériels utilisés.

### II. 1. 3. MATÉRIAUX

#### II. 1. 3. 1. Substrat utilisé

Les essais réalisés lors de l'électrodéposition du zinc, en présence des extraits obtenus utilisés comme additifs dans les bains d'électrodéposition, ont été réalisés avec un acier doux de nuance E24-2 dont la composition est détaillée dans le tableau 2.

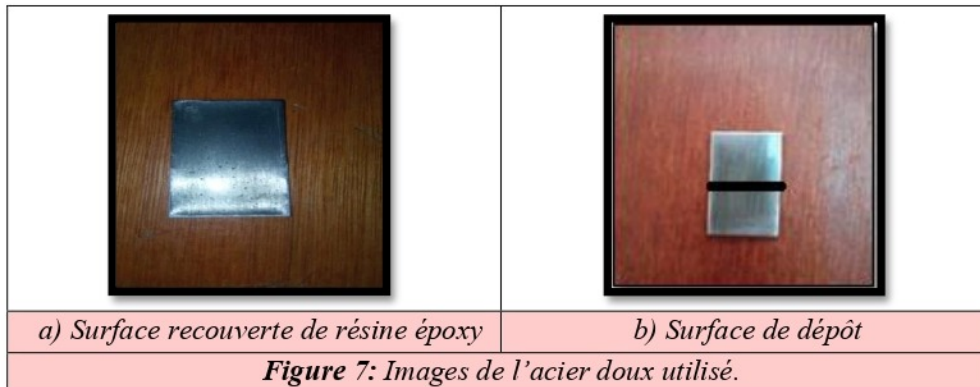
Tableau 2 : Composition chimique de l'acier doux de nuance E24-2.

Elément	C	Mn	P	S	Si	Al	N	Fe
%	0.17	0.6	0.035	0.035	0.04	0.02 à 0.05	0.05	99.05 à 99.02

Des plaques de 2 cm x 3 cm x 0.1 cm de dimensions, ont été recouvertes de résine époxy en laissant une seule surface d'exposition (Figure 7), et ont été marquées à 1,5 cm de long



pour localiser la surface de dépôt. Avant chaque expérience, les surfaces ont été abrasées mécaniquement à l'aide de différents types de papier émeri au carbure de silicium, nettoyées à l'acétone, rincées à l'eau distillée, puis séchées.



### II. 1. 3. 2. Plaque de zinc

Grâce à sa grande résistance contre la corrosion atmosphérique et aqueuse, le zinc (Figure 8) est un élément incontournable pour le revêtement des structures en acier[8]. Ce métal est utilisé dans diverses applications telles que : le revêtement métallique, la composition des alliages et des produits chimiques à base de zinc[9]. Son emploi dans le revêtement métallique des structures en acier pour lutter contre la corrosion est l'application qui nous intéresse et a fait l'objet de cette étude.



### II. 1. 4. MILIEU CORROSIF

Le milieu corrosif utilisé pour évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier étudié est le milieu marin. L'eau de mer utilisée, provient de la région de Boumerdès, sa salinité est de 48 g/L[10]. Il convient de rappeler que la salinité de l'eau de mer augmente en fonction de la profondeur[11].

### II. 1. 5. BAINS D'ÉLECTRODÉPOSITION

Le bain d'électrodéposition est une solution aqueuse contenant un composé métallique

( $ZnCl_2$ , 64 g/L), un sel (KCl, 200 g/L), un acide ( $H_3BO_3$ , 20 g/L) et différentes concentrations d'extraits de la plante utilisés comme additifs.

### **II. 1. 6. DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION**

Le revêtement des échantillons a été réalisé dans un milieu aéré, sous agitation douce à des valeurs de pH et de courant bien précises pendant une durée de temps appropriée, en immergeant partiellement l'échantillon d'acier et l'électrode de zinc (99.91%) dans le bain électrolytique. Le substrat d'acier représente la cathode de la cellule électrochimique, tandis que la plaque de zinc représente l'anode, en laissant une distance d'environ 1cm entre les deux pôles (Figure 9).

Pour déterminer le poids du zinc déposé sur les surfaces revêtues, les échantillons ont été pesés avant et après le revêtement. À la fin du processus, les échantillons ont été retirés du bain, lavés à l'eau distillée et séchés (Figure 10).



*Figure 9: Dispositif d'électrodéposition.*



*Figure 10 : Substrat revêtu.*

## **II. 2. MÉTHODES**

### **II. 2. 1. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT**

Le dépôt électrolytique offre une méthode adaptable et puissante pour le revêtement des surfaces. Les propriétés importantes des revêtements comprennent : la résistance à la corrosion, ainsi que la porosité et l'adhérence de la couche déposée. En outre, les paramètres qui peuvent influencer la formation du dépôt sont : la durée du revêtement, le pH de la solution, le courant imposé, le rythme d'agitation et les additifs [12].

### II. 2. 1. 1. Effet du temps

Pour optimiser le meilleur temps offrant un bon revêtement meilleur, et du fait que la durée de revêtement affecte la qualité d'un dépôt, plusieurs expériences ont été menées pour une gamme de temps allant de 15 min à 60min.

### II. 2. 1. 2. Effet du pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important en raison de son influence sur le dépôt. Après avoir fixé la durée de temps appropriée du revêtement, l'optimisation de la valeur du pH a été élaborée à la recherche de la meilleure valeur qui offre un bon dépôt en testant une fourchette de pH de 1 à 5.5.

### II. 2. 1. 3. Effet du courant

Du fait que la valeur de courant affecte de manière marquée le revêtement, de nombreux essais ont été menés en changeant les valeurs du courant de 0.01 à 0.1 Ampère, sachant que tous les autres paramètres étudiés ont été fixés.

### II. 2. 1. 4. Effet de l'agitation

Pendant le processus d'électrodéposition, la concentration de l'électrolyte aux électrodes diminue. Il est alors nécessaire de maintenir une certaine agitation pour rendre les concentrations uniformes afin d'obtenir un dépôt continu et uniforme.

### II. 2. 1. 5. Effet de la concentration des additifs

Les additifs sont des espèces chimiques ajoutées dans les bains d'électrodéposition afin d'améliorer la qualité du revêtement. Dans ce travail, différentes concentrations des extraits du *Teucrium polium* ont été testées.

## II. 2. 2. ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION

### II. 2. 2. 1. Étude gravimétrique

Les mesures par gravimétrie offrent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre car elles nécessitent juste un appareillage très simple (balance analytique sensible aux faibles mesures de masse). Ces mesures permettent la détermination de la vitesse de corrosion et en conséquence l'efficacité inhibitrice. Son principe est basé sur la mesure de la perte en poids ( $\Delta m$ ) d'un échantillon de surface (s), pendant un temps (t) d'immersion à température ambiante, dans une solution corrosive (eau de mer) (Figure 11).



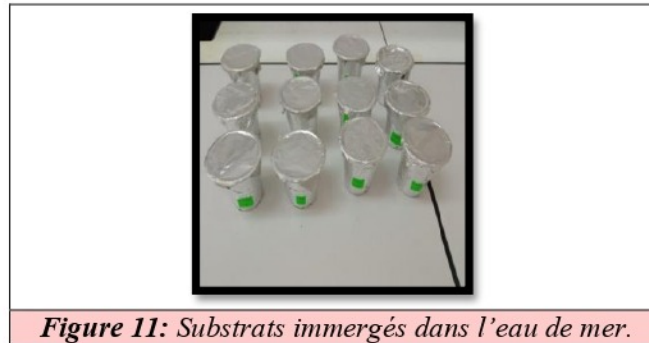


Figure 11: Substrats immergés dans l'eau de mer.

Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ), obtenue selon l'équation (1) [13] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

Où ;  $V_{corr}$ : vitesse de corrosion en ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

$m_i$ : masse de l'échantillon avant l'essai (mg)

$m_f$ : masse de l'échantillon après l'essai (mg)

$S$  : surface de l'échantillon en ( $\text{cm}^2$ )

$t$  : temps d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif en heure (h).

L'efficacité inhibitrice de la corrosion ( $EI, \%$ ), peut être calculée à partir de la relation suivante [14] :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^0} \quad (2)$$

Où :  $V_{corr}^0$ : vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur testé.

$V_{corr}^{inh}$ : vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur testé.

## II. 2. 2. 2. Étude électrochimique

### a) Potentiel à circuit ouvert (O.C.P)

Le potentiel  $E_{ocp}$ , nommé aussi potentiel d'abandon, potentiel de repos ou encore potentiel libre, désigne la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable [15]. Le principe général de cette mesure, vise le suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps lors de l'immersion d'une électrode de travail dans un milieu agressif [16].

### b) Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-électrolyte, est une caractéristique primordiale qui renseigne sur la cinétique électrochimique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion. Différentes réactions peuvent intervenir (transfert de charge,

transfert de masse, adsorption d'espèces sur l'électrode, etc.). Étant donné que le taux de corrosion est déterminé par cette étape, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [8].

Cette méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ), et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail à l'aide d'une contre-électrode (électrode auxiliaire) [14]. Les courbes ( $I = f(E)$ ) obtenues, peuvent nous fournir des informations sur les paramètres électrochimiques comme : la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), etc. Ces derniers, peuvent être déterminée graphiquement en exploitant la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique (courbe  $\text{Log}(i) - E$ ) par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (Figure 12) [17].

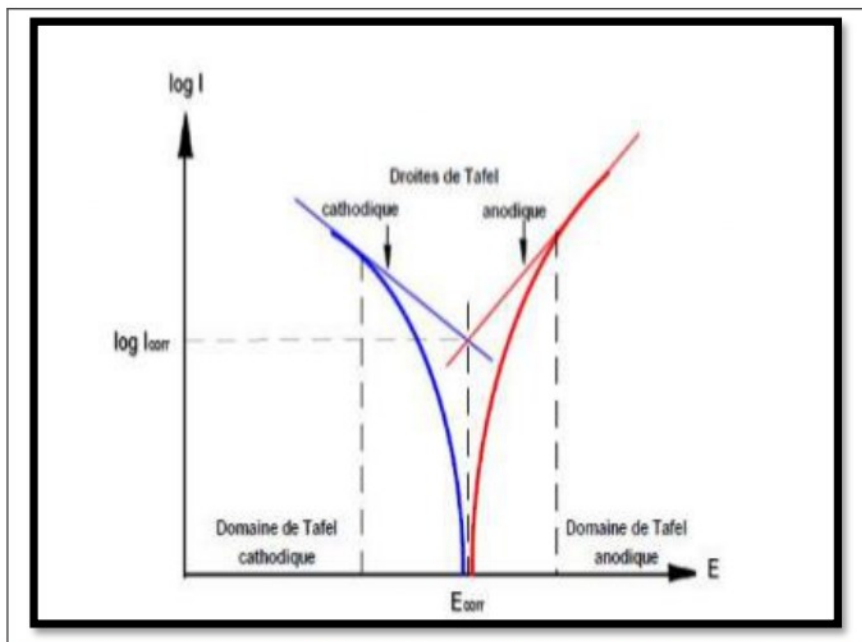


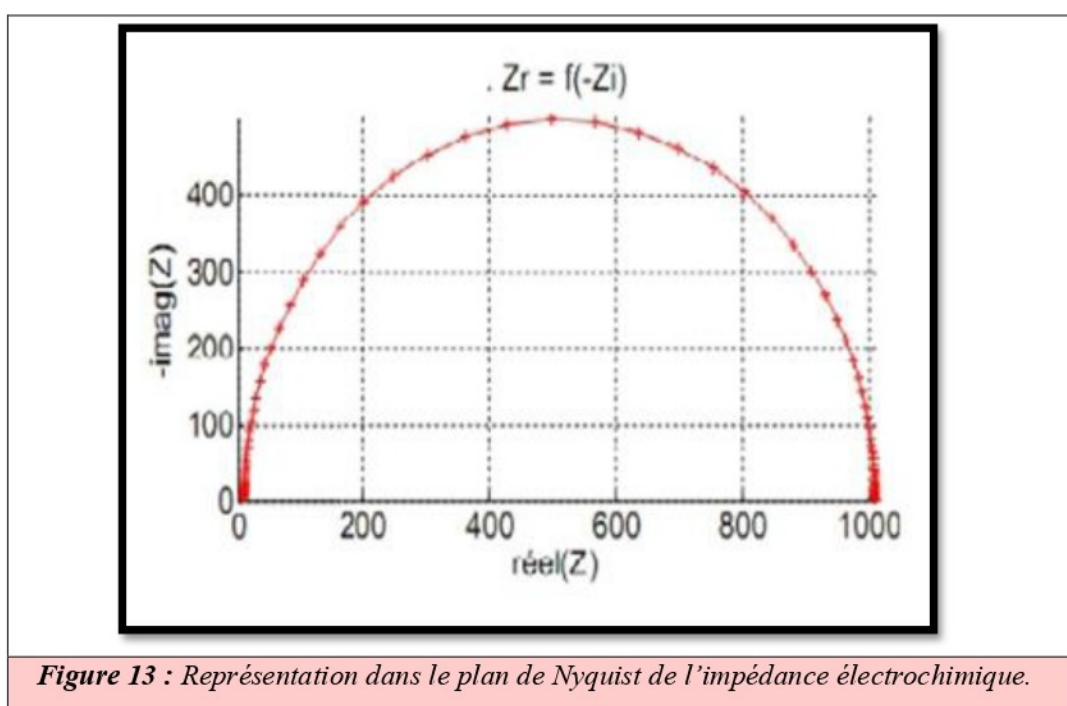
Figure 12: Paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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

En terme simple, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique non stationnaire (transitoire), permettant d'obtenir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Cette méthode est utilisée dans un large domaine de l'électrochimie et des matériaux [18]. La mesure de l'impédance électrochimique ( $Z$ ) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Son principe consiste à superposer au

potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur [19].

Généralement, les diagrammes de  $(E = f(I))$  sont tracés dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes (Figure 13), en plaçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle ( $Z_{Re}(\omega)$  en abscisses et  $-Z_{Im}(\omega)$  en ordonnées). L'interprétation des diagrammes dans le plan de Nyquist permet d'identifier le mécanisme de corrosion du système et de déterminer les constantes de temps des différents phénomènes tels que le transfert de charge  $R_t$ , la diffusion ou l'adsorption se produisant à l'interface métal/solution, et de calculer la valeur de capacité de la double couche  $C_{dl}$  [14].



Dans ce travail, l'étude électrochimique a été effectuée en utilisant un potentiostat Radiometer (PGZ301) (Figure 14), avec un logiciel Volta Master 4. La cellule électrochimique (en verre pyrex d'une capacité de 200 ml) contient trois électrodes ; une électrode de travail (acier doux revêtu), une électrode de référence au calomel saturé (ECS), et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Avant la réalisation de tout essai, la cellule a été nettoyée avec l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée.

Pour tracer les courbes, étudier, analyser et évaluer les mesures électrochimiques obtenues, tous les résultats sont exportés du logiciel Volta Master 4 à l'Origine 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques).



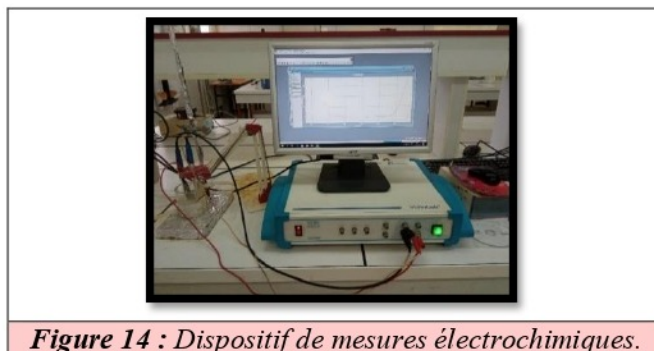


Figure 14 : Dispositif de mesures électrochimiques.

## II. 2. 3. ÉLECTRODES

### II. 2. 3. 1. Électrode de travail

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. Sa nature chimique et son état de surface conditionne ces réactions inter faciales. Pour toutes les manipulations réalisées dans ce travail, l'électrode de travail était un acier doux de nuance E24-2 avec une surface non revêtue et revêtue de zinc (sans et avec ajout d'extraits de plante).

### II. 2. 3. 2. Électrode de référence

L'électrode de référence est un composant principal dans toute cellule électrochimique. Elle possède un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturé ECS ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}$ ), (Figure 15). Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égal à 0,245 V.

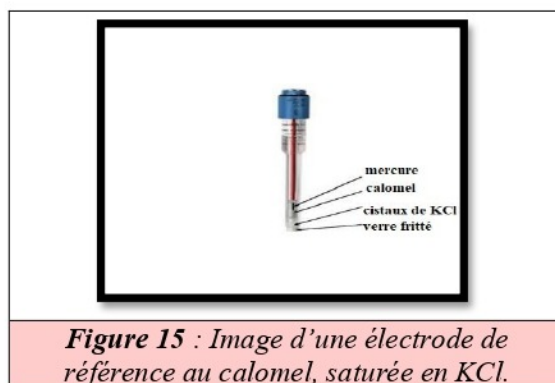


Figure 15 : Image d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl.

### II. 2. 3. 3. Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre électrode (fil inerte en platine, Pt), est un matériau conducteur qui vient compléter le circuit électrique. La contre électrode utilisée est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène du courant (Figure 16).

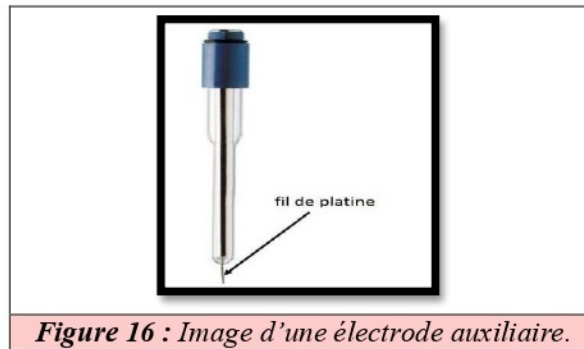


Figure 16 : Image d'une électrode auxiliaire.

#### II. 2. 4. ADHÉRENCE DU REVÊTEMENT

L'adhérence de la couche de zinc déposée sur le substrat a été examinée par la méthode ASTM D3359[20]. Pour cela, un signe de "X" a été gravé sur la couche déposée et un film adhésif a été collé sur les surfaces revêtues, puis retiré fortement. Ce test est macroscopique et plus qualitatif, l'absence de zinc sur le film indique une bonne adhérence du revêtement (Figure 17).



Figure 17 : Test de l'adhérence.

#### II. 2. 5. ÉPAISSEUR DU REVÊTEMENT

Afin de mesurer l'épaisseur de la couche de zinc déposée, plusieurs méthodes peuvent être employées telles que les méthodes microscopiques, les méthodes coulométriques, etc. Dans cette étude la méthode pondérale a été utilisée.

Les valeurs de l'épaisseur ont été calculées à partir de l'équation régie par la loi d'électrolyse de Faraday [21].

$$e = \frac{m}{\rho * s} * 10000 \quad (3)$$

Où, la constante 10000 est utilisée pour convertir le cm en  $\mu\text{m}$ .

$e$ : épaisseur du dépôt (cm)

$\rho$ : masse volumique de dépôt ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$s$ : surface soumise au test ( $\text{cm}^2$ )

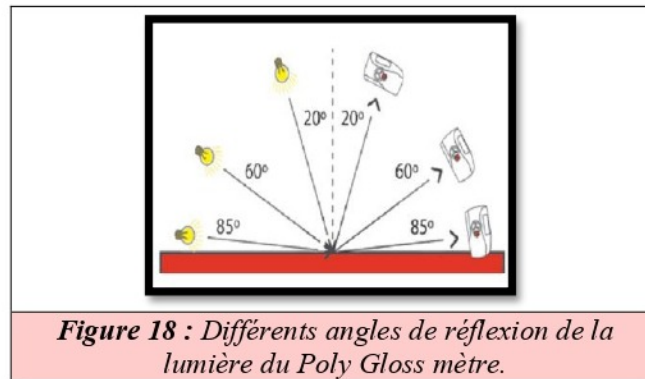
$m$  : masse de dépôt (g) /  $m_{\text{dépôt}} = \Delta m = m_f - m_i$

$m_f$  : masse de l'échantillon après revêtement (g)

$m_i$  : masse de l'échantillon avant revêtement (g)

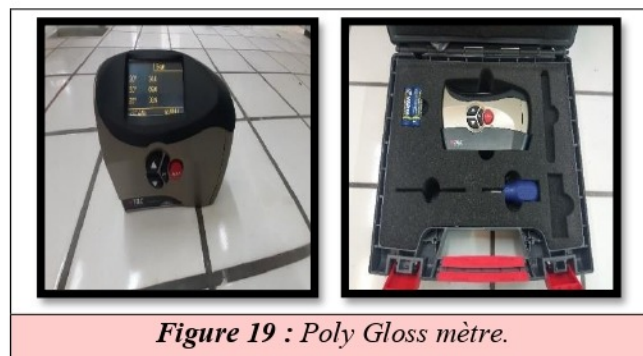
### II. 2. 6. MESURE DE LA BRILLANCE

La brillance est un aspect de la perception visuelle des objets, on la définit comme l'attribut des surfaces qui l'amène à avoir une apparence brillante. Elle est l'une des propriétés optiques d'une surface. Elle est mesurée en dirigeant une certaine quantité de lumière sur une surface et en quantifiant la réflectance (Figure 18).



Une mesure de brillance non destructive, rapide, et bien précise des substrats revêtus, nécessite un appareillage simple (Poly Gloss Mètre) (Figure 19). Elle est mesurée en unités de gloss (GU). Cette mesure doit être réalisée au minimum à trois endroits différents et l'écart maximum de mesure ne doit pas dépasser 5 unités, sinon deux autres mesures additionnelles sont obligatoires et le résultat final est à la moyenne des mesures obtenues [8].

Les angles de mesure de cet appareil sont: 20° hautement brillant, 60° semi brillant ou satiné, 85° mat. Tous les niveaux de brillance peuvent être mesurés en utilisant l'angle de mesure standard de 60°, qui est utilisé en tant qu'angle de référence avec les angles complémentaires de 85° et 20°, souvent utilisés pour des niveaux de brillance respectivement bas ou hauts.





La lecture des valeurs mesurées sur l'appareil se fait par l'angle et l'appréciation de la brillance selon le tableau 3.

**Tableau 3 :** Valeurs référentielles de la brillance.

Sélection de la géométrie	Unité GU	Degré de brillance
Hautement brillant 20°	70-100	Surface très brillante à peu brillante
Semi brillant ou satiné 60°	10-70	Surface satinée à mate
Très faiblement brillant 85°	0-10	Surface mate à mat profond

### II. 2. 7. MORPHOLOGIE DES SURFACES REVÊTUS

Pour explorer la morphologie des surfaces des couches déposées sur les substrats revêtus, un microscope optique polarisant "LEICA DMLP" permettant des agrandissements de 4 à 50 fois (Figure 20) a été employé. Les images des microstructures des surfaces étudiées sont prises à l'aide d'un capteur numérique monté sur ce microscope surmonté d'un appareil photo.

L'utilisation du microscope optique est une technique flexible, rapide et simple, permettant de visualiser l'aspect des surfaces revêtues et d'examiner des éléments invisibles ou difficilement visibles à l'œil nu.



*Figure 20 : Microscope optique polarisant.*

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Heydar, P. and S.N. Reza, Anti-spasmodic and anti-nociceptive effects of *Teucrium polium* aqueous extract, 2006.
2. Fertout-Mouri, N., et al., Activité antibactérienne de quatre extraits de *Teucrium polium* L. du mont de Tessala (Algérie occidentale), Bulletin de la société royale des sciences de liège, 2016.
3. Malki, S. and A. Yahia, Étude morphologique, biochimique, physiologique et biologique de quelques populations de *Teucrium polium* L. *Capitatum* dans l'Est algérien, 2017, Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine.
4. Fettah, A., Étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique (antioxydante-antibactérienne) des extraits de la plante *Teucrium polium* L. sous espèce *Thymoïdes* de la région Beni Souik, Biskra, 2019, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider- Biskra.
5. Sarra, C., Caractérisation, toxicité et activités biologiques de *Teucrium polium*, 2021, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf -M'sila.
6. Boutaleb, H., Évaluation des effets cicatrisants de *teucrium polium* (*khayata*) sur des plaies d'excision chez le rat, 2014, Mémoire de magister, Université Constantine 1.
7. Lakhdari, L., L'effet du soudage par induction sur les aciers, 2019, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra.
8. Karima, H., Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les plantes *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* et leurs utilisations comme additives dans les bains d'électrodéposition, 2020, Thèse de doctorat, Université Larbi Tebessi -Tébessa.
9. Suedile, F., Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion, 2014, Antilles-Guyane.
10. Abir, S. and T. Loubna, Impact environnemental d'additifs naturels dans l'électrodéposition d'un métal, 2021, Mémoire de master, Université Larbi Tebessi -Tébessa.
11. Lacombe, H., Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. The Mediterranean Sea: A natural sedimentation laboratory, 1972.
12. Aidaoui, E., L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, 2020, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra.

13. Achouri, L., Étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, 2016, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba, p. 5-10.
14. Belkaid, S., Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, caractérisation physicochimique, propriétés inhibitrices et immobilisation sur la bentonite– Application à la rétention des polluants organiques, 2013, Thèse de doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid –Tlemcen.
15. Zhang, X.G., Corrosion and electrochemistry of zinc, 1996: Springer Science & Business Media.
16. Khoukhi, F., Étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), 2008, Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdes.
17. Instruments, G., Getting started with electrochemical corrosion measurement. Gamry Instruments: Warminster, PA, USA, 2011.
18. El Houda, C.W.N., Durabilité des éléments en béton armé en milieu marin, 2020.
19. Benarioua, M., Étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes, 2019, Thèse de doctorat, Université Mostefa Ben Boulaïd- Batna.
20. Almeraya-Calderón, F., Characterization of corrosion behavior of painted galvanized steel under accelerated conditions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2015. **10**: p. 4654-4665.
21. Marmi, S., Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre, 2017, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.



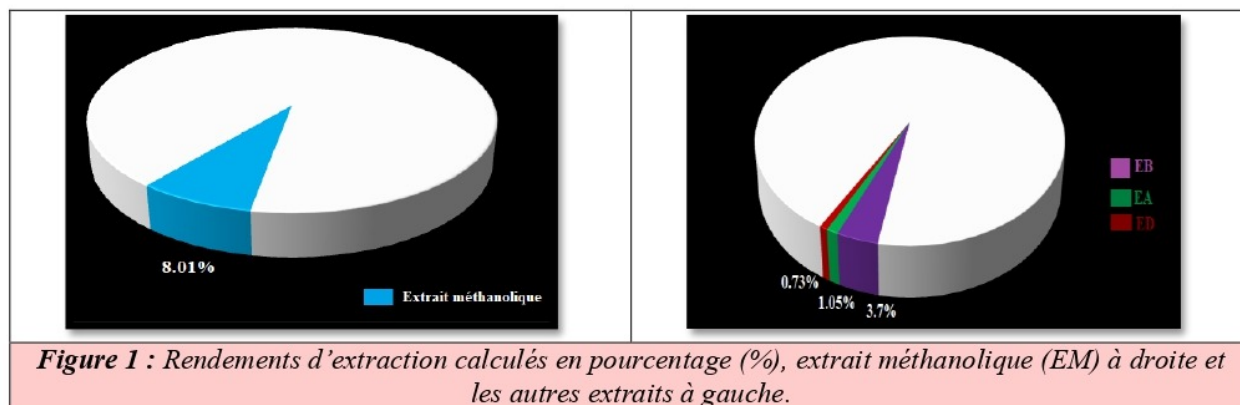
# Chapitre 3

## *Résultats et discussion*



### III. 1. RENDEMENTS D'EXTRACTIONS

L'obtention des extraits à partir du *Teucrium polium*, a été effectuée après une macération dans du méthanol (98%), suivi d'une extraction liquide-liquide du brut obtenu par des solvants de polarité croissante (dichlorométhane, acétate d'éthyle, et n-butanol). Le rendement des différents extraits envisagés a été déterminé par rapport à la matière végétale sèche. Les résultats obtenus ont été exprimés en pourcentage et sont représentés ci-dessous (Figure 1).



Selon les résultats illustrés dans la figure 1, le EM a été obtenu avec un rendement de 8.01 %, l'extrait butanolique (EB) présenté le rendement le plus élevé de l'ordre de 3.70% par rapport aux extraits acétate d'éthyle (EA) et dichlorométhane (ED) avec des rendements respectifs de l'ordre de 1.05% et 0.73%.

$$\text{Rendement de l'extrait méthanolique : } R(\%) = \frac{\text{masse de l'extrait obtenue}}{\text{masse de la matière végétale}} * 100 \quad (1)$$

$$EM = \frac{24.05}{300} * 100 = 8.01\%$$

$$\text{Rendement des extraits obtenus : } R(\%) = \frac{\text{masse de l'extrait obtenue}}{\text{masse de l'extrait brut sec}} * 100 \quad (2)$$

$$ED = \frac{0.1756}{24.05} * 100 = 0.73\% ; EA = \frac{0.2527}{24.05} * 100 = 1.05\% ; EB = \frac{0.89}{24.05} * 100 = 3.7\%$$

### III. 2. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT

Les propriétés du dépôt électrolytique comprennent la résistance à la corrosion, la porosité, et l'adhérence de la couche déposée. Ces propriétés peuvent être améliorées par la sélection appropriée d'un certain nombre de paramètres, (telles que le courant imposé, le pH du bain électrolytique, la durée du revêtement, et la concentration des additifs électrolytiques, etc.). Pour cela, différents paramètres ont été étudiés.




**III. 2. 1. EFFET DE L'AGITATION**

L'évaluation de l'effet de l'agitation sur la qualité du revêtement est très importante puisqu'elle influence de façon directe la qualité de la couche supérieure des substrats revêtus. Il est à souligner que des études antérieures [1, 2], rapportent que lorsque l'agitation était douce (à 1 tour/s), le processus de dépôt du zinc sur les substrats était délicat et sans hâte, offrant un bon revêtement. De ce fait, nous avons opté dans ce travail d'appliquer ce rythme d'agitation.



**III. 2. 2. EFFET DU TEMPS DE REVÊTEMENT**

L'estimation de la qualité de dépôt selon la durée du processus d'électrodéposition du zinc des échantillons d'acier utilisés, a pris en compte, en plus de la morphologie, l'épaisseur de la couche déposée. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1. Dans cette partie, on va considérer l'influence de ce paramètre dans un intervalle de temps allant de 15min à 60min (avec une marge de 5min).

**Tableau 1:** Influence de la durée du processus d'électrodéposition sur la qualité des substrats d'acier revêtus.

Temps (min)	pH	I(A)	Agitation (tour/s)	Épaisseur de la couche déposée(µm)	Image
15	4	0,04	1	22,6979	
20	4	0,04	1	10,7481	
25	4	0,04	1	11,1264	



30	4	0,04	1	24,9222	
35	4	0,04	1	16,1434	
40	4	0,04	1	17,8023	
45	4	0,04	1	20,0276	
50	4	0,04	1	20,3917	
55	4	0,04	1	20,9177	
60	4	0,04	1	18,4965	




Le tableau 1 indique que lorsque la durée du revêtement était inférieure à 25 min, les substrats n'étaient pas bien revêtus. En revanche, le revêtement s'est amélioré à partir d'une durée de 25min, quant aux durées allant de 35 min à 60 min, les valeurs d'épaisseur étaient faibles et les surface étaient plus poreuses. Il convient de noter qu'une valeur significative de


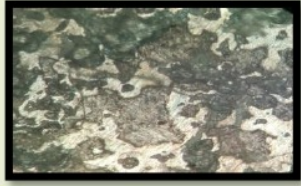
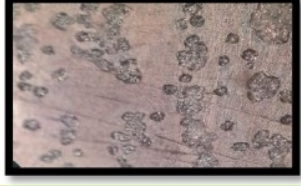
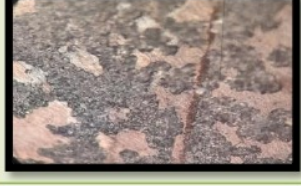

l'épaisseur de la couche déposée (24,92  $\mu\text{m}$ ) a été enregistrée avec une surface moins poreuse obtenue lorsque le revêtement a duré 30 min. De ce fait, cette durée est utilisée dans les prochaines investigations.

### **III. 2. 3. INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION**

La détermination du pH utilisé dans le bain électrolytique joue un rôle très important en raison de son influence sur le processus du dépôt. Les résultats de l'optimisation de ce paramètre sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2** : Effet de la variation du pH sur le processus d'électrozingage.

pH	Temps (min)	I(A)	Agitation (tours/s)	épaisseur de la couche déposée( $\mu\text{m}$ )	Image
1	30	0,04	1	13,0034	
1,5	30	0,04	1	16,1434	
2	30	0,04	1	13,5945	
2,5	30	0,04	1	15,1319	
3	30	0,04	1	13,3517	

3,5	30	0,04	1	23,3655	
4	30	0,04	1	15,1319	
4,5	30	0,04	1	13,6299	
5	30	0,04	1	20,0943	
5,5	30	0,04	1	14,0193	

Selon les résultats présentés dans ce tableau, le pH a un effet important sur la qualité des dépôts. D'après les valeurs d'épaisseurs obtenues ainsi que la morphologie des substrats revêtus, lorsque le pH était égal ou inférieur à 3 et aussi dans le cas où le pH est égal ou supérieur à 4, les substrats n'étaient pas bien revêtus. Quand le pH était égal à 3.5, l'échantillon a été bien revêtus avec une épaisseur de 23.36  $\mu\text{m}$ , par conséquent, quand la solution d'électrodéposition est maintenue à un pH acide approprié et constant, cela permet d'éviter la mauvaise qualité du dépôt. De ce fait, pour obtenir de meilleurs revêtements la valeur optimale du pH est de 3.5.

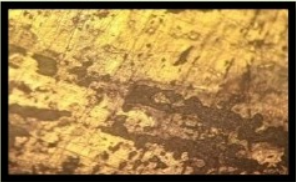

#### **III. 2. 4. INFLUENCE DU COURANT**





L'influence de la valeur du courant sur la qualité du dépôt de zinc des substrats, en faisant varier son intensité de 0.01 à 0.1 A, a été étudiée. Les conditions opératoires du bain



électrolytique, les valeurs d'épaisseurs obtenues lors de cette étude sont regroupés dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Influence de la valeur du courant sur l'électrozingage de l'acier étudié.

I (A)	Temps (min)	PH	Agitation (tours/s)	épaisseur de la couche déposée ( $\mu\text{m}$ )	Image
0,01	30	3,5	1	8,0110	
0,02	30	3,5	1	10,2363	
0,03	30	3,5	1	12,9067	
0,04	30	3,5	1	24,9222	
0,05	30	3,5	1	13,5520	
0,06	30	3,5	1	19,5051	

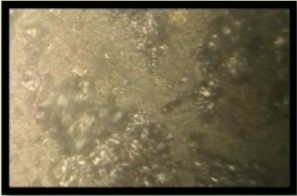





0,07	30	3,5	1	19,6270	
0,08	30	3,5	1	24,5953	
0,09	30	3,5	1	21,9636	
0,1	30	3,5	1	24,30020	

Comme le montrent les résultats du tableau ci-dessus, la valeur du courant affecte de manière significative le revêtement des substrats. Selon les valeurs d'épaisseur et les images prises au microscope optique, il a été confirmé que lorsque le courant était inférieur à 0,08 A, les substrats n'étaient pas bien revêtus, par contre, lorsque la valeur était égale ou supérieure à 0,08 A, le revêtement était bon. Il est à retenir qu'avec une valeur de courant de 0,08, une valeur d'épaisseur considérable estimée à 24,59  $\mu\text{m}$  a été obtenue avec un meilleur aspect (brillance).

### **III. 2. 5. EFFET DE LA CONCENTRATION DES ADDITIFS**

Toujours à la recherche d'une qualité meilleure de revêtement, une évaluation de l'ajout des extraits testés comme additifs dans le bain électrolytique en variant leurs concentrations a été accomplie. A cette fin, l'analyse de la morphologie ainsi que plusieurs autres critères, à savoir : l'épaisseur, l'adhérence et la brillance de la couche de zinc déposée a été faite. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau ci-dessous:


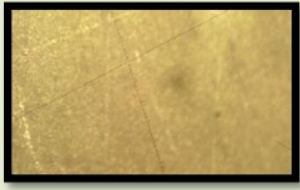
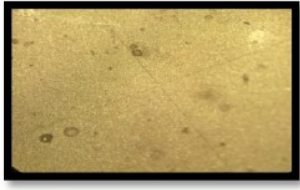





**Tableau 4 :** Paramètres du revêtement lors de l'utilisation de différentes concentrations d'extraits comme additifs dans le bain électrolytique à (pH=3.5 ; I= 0.08A ; t=30min ; agitation =1tours/s).

Extrait	C (g/L)	Épaisseur de la couche déposée (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité du dépôt	Image
SE	0	15,9310	++	5,2	Moins lisse et matte	
	0,1	24,5440	+++	103	Lisse et brillant	
	0,12	20,6507	+++	61,4	Lisse et semi brillant	
	0,14	22,4309	+++	24,7	Lisse et semi brillant	
	0,16	24,8342	+++	25,9	Lisse et semi brillant	
	0,18	21,8385	++	26,9	Lisse et semi brillant	

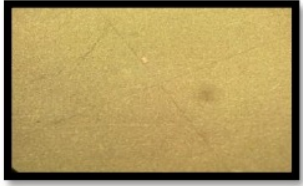











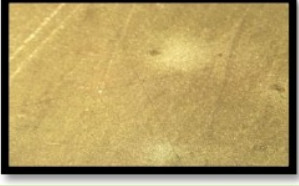
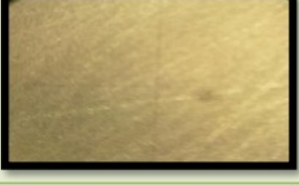
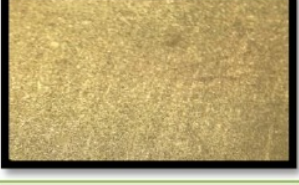
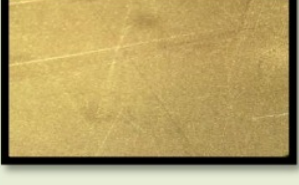
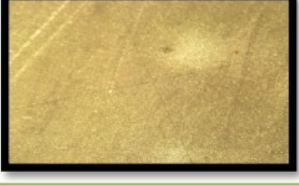
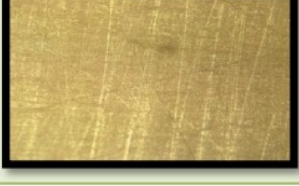
<b>EBTP</b>	0,2	21,0757	+++	58,1	Lisse et semi brillant	
	0,4	20,8166	++	17,5	Lisse et semi brillant	
	0,6	23,7216	++	17,7	Lisse et semi brillant	
	0,8	24,3002	+++	20,2	Lisse et semi brillant	
	1	20,9440	+++	17,6	Lisse et semi brillant	
	1,2	22,4698	++	8,7	Lisse et matte	
	1,4	21,5408	++	9,3	Lisse et matte	
	1,6	24,7787	++	16	Lisse et semi brillant	









	1,8	17.5798	++	8,5	Lisse et matte	
	2	19,7439	+	9,9	Lisse et matte	
	2,2	21.1224	+	9,4	Lisse et matte	
	2,4	24,2111	+	8,7	lisse et matte	
	0,2	23.6115	+++	35,3	Lisse et semi brillant	
	0,4	21,7633	+++	38	Lisse et semi brillant	
	0,6	19,0748	+++	33,2	Lisse et semi brillant	
	0,8	24,4782	+++	24	Lisse et semi brillant	

EMTP	1	22,1972	+++	25,6	Lisse et semi brillant	
	1,2	23,0681	++	24,7	Lisse et semi brillant	
	1,4	22.5293	++	10,8	Lisse et matte	
	1,6	22,8557	++	9,4	Lisse et matte	
	1,8	24,2577	+	22,9	Lisse et semi brillant	
	2	23,4062	+++	9,9	Lisse et matte	
	2,2	24.7897	+++	9,8	Lisse et matte	
	2,4	21.2839	+++	9,8	Lisse et matte	



	2,6	22.2907	++	5,1	Lisse et matte	
	2,8	24,3002	++	9,7	Lisse et matte	
	0,2	18.9048	+++	28,2	Lisse et semi brillant	
	0,4	21.0290	++	29,4	Lisse et semi brillant	
	0,6	23,7904	++	27,2	Lisse et semi brillant	
	0,8	20.4726	+++	27,4	Lisse et semi brillant	
	1	21.8078	+++	8,3	Lisse et matte	
	1,2	21.8361	+++	10,6	Lisse et matte	

<b>EATP</b>	1,4	20.8888	+++	19,2	Lisse et semi brillant	
	1,6	20.9440	+	8,7	Lisse et matte	
	1,8	24,2126	++	8,6	Lisse et matte	
	2	22,8373	++	8,6	Lisse et matte	
	2,2	23,5281	+	8,7	Lisse et matte	
	2,4	21.0957	++	9,1	Lisse et matte	
	2,6	24.3814	++	8,2	Lisse et matte	
	2,8	21.7188	++	8,5	Lisse et matte	

EDTP	0,2	19,1130	+++	6.8	Moins lisse et matte	
	0,4	24,0331	+++	7.2	Moins lisse et matte	
	0,6	21,3405	+++	6.0	Moins lisse et matte	
	0,8	21,9433	+++	6.4	Moins lisse et matte	
	1	22,3419	+++	6.8	Moins lisse et matte	
	1,2	23,3188	+++	6.1	Moins lisse et matte	
	1,4	22.0476	++	6.7	Moins lisse et matte	
	1,6	20.9015	+	7.2	Moins lisse et matte	



Où, + : forte adhérence ; ++ et +++ : très forte adhérence.

Il est rappelé que les additifs sont généralement ajoutés en petites quantités pour augmenter la brillance, diminuer la porosité et modifier la structure et la morphologie des dépôts.

Selon les résultats rapportés dans le tableau 4, Il a été constaté que la surface revêtue, était généralement lisse et moins poreuse pour les extraits (EM, EA, EB). Néanmoins, seul l'ED a exhibé une surface moins lisse. En outre, toutes les épaisseurs mesurées étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [3-5].

D'après la morphologie et l'épaisseur des surfaces revêtus et aussi les résultats d'adhérence, il a été bien confirmé que les meilleurs revêtements (nucléation et croissance), étaient notée à des concentrations bien déterminés (2.2g/l, 2.6g/l, 0.16g/l, 0.4g/l ) pour les extraits (EM, EA, EB, ED) successivement, ce qui indique que le type d'additifs ainsi que sa concentration dans le bain électrolytique améliorent d'une manière importante la qualité des dépôts telles que la microstructure, l'adhérence, ainsi que leur aspect décoratif. Bien qu'il est connu que les additifs peuvent agir soit sur la cinétique des réactions, soit par adsorption ou complexation, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général pour ces additifs, car chaque additif a sa propre façon d'agir selon le milieu où il se trouve [6].

D'autre part, les valeurs de la brillance prélevées pour les surfaces d'aciers revêtues relatives à l'aspect extérieur étaient conformes aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, DIN EN ISO 2813 et DIN 67530 [7, 8]. Les valeurs de cette brillance variaient entre semi-brillant et matte pour les extraits EM et EA, pendant que la brillance du revêtement de l'EB variait entre brillant, semi-brillant et matte pour les différentes concentrations étudiées. Il est à noter que là encore l'extrait dichlorométhanique était généralement matte pour toutes les concentrations évaluées.

En conclusion et d'une manière générale, on peut dire que l'aspect des échantillons revêtus était de mieux en terme de brillance, porosité, lissage, et épaisseur, en présence d'extraits (EM, EA, EB, ED) comme additifs dans les bains d'électrodépositions par rapport à leur absence.

### **III. 3. ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER REVÊTU EN PRESENCE DES EXTRAITS DE "*TEUCRIUM POLIUM*"**

#### **III. 3. 1. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE**

### III. 3. 1. 1. Mesures de polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamiques ont été réalisées dans l'eau de mer comme milieu corrosif à température ambiante avec des échantillons revêtus comme électrode de travail, ces mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel de  $\pm 250$  mV, autour du potentiel à circuit ouvert dans une durée du temps de 15min, à une vitesse de balayage de 1 mV/s [9].

La porosité des surfaces revêtues a été calculée à partir de la relation suivante :

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} 10^{\Delta E_{corr}/\beta a} \quad (3)$$

Avec 
$$\Delta E_{corr} = E_{corr} - E_{corrFe} \quad (4)$$

Où :

**P** : porosité de la couche de zinc déposée.

**R<sub>ps</sub>** : résistance de polarisation du substrat non revêtu ( $\Omega \cdot cm^2$ ).

**R<sub>p</sub>** : résistance de polarisation des substrats revêtus ( $\Omega \cdot cm^2$ ).

**$\Delta E_{corr}$** : potentiel de corrosion.

**$\beta a$**  : pont de Tafel des réactions anodiques ( $mV \cdot Dec^{-1}$ ).

**$E_{corr}$** : potentiel de corrosion du substrat revêtu (V).

**$E_{corrFe}$**  : potentiel de corrosion du fer (V).

L'efficacité inhibitrice a été déterminée par la relation suivante [10]:

$$EI\% = \frac{I^{o\text{corr}} - I_{\text{corr}}}{I^{o\text{corr}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Où :

**$I^{o\text{corr}}$**  : intensité de courant de corrosion en absence de l'extrait.

**$I_{\text{corr}}$** : intensité de courant de corrosion en présence de l'extrait.

Les paramètres électrochimiques :  $\Delta E_{corr}$ ,  $\beta a$ ,  $\beta c$ ,  $I^{o\text{corr}}$ , **R<sub>ps</sub>**, **R<sub>p</sub>**, **P**, ainsi que l'efficacité d'inhibition (**EI%**) sont relevées dans le tableau 5. Les courbes de polarisation de Tafel anodique et cathodique des différentes concentrations d'extraits sont représentées dans les figures (2, 3, 4, 5)

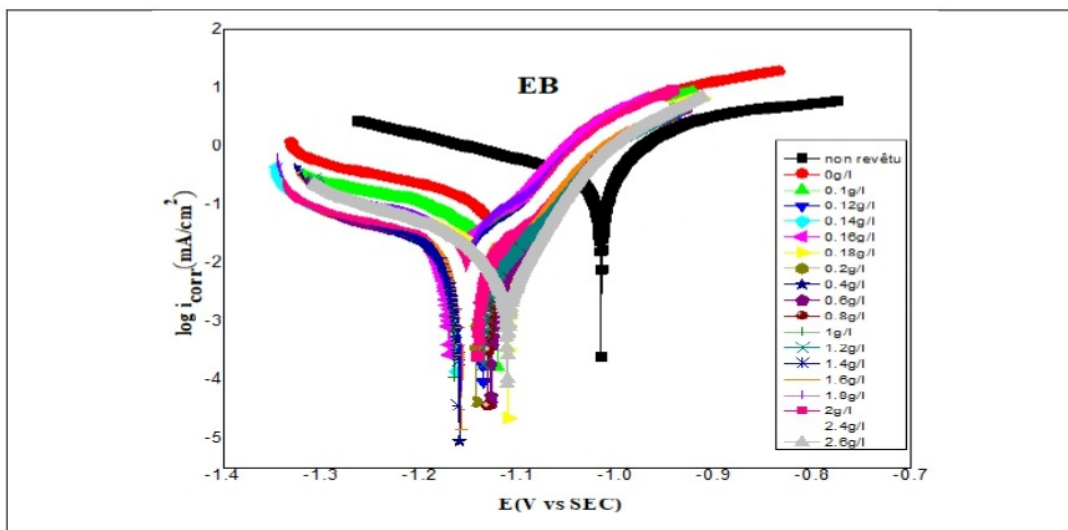


Figure 2 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EB.

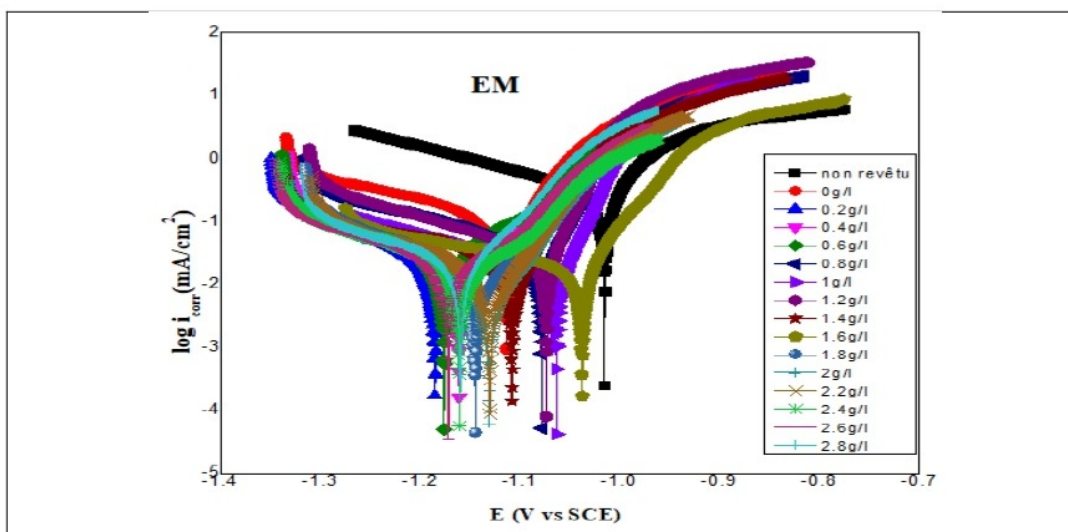


Figure 3 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EM.



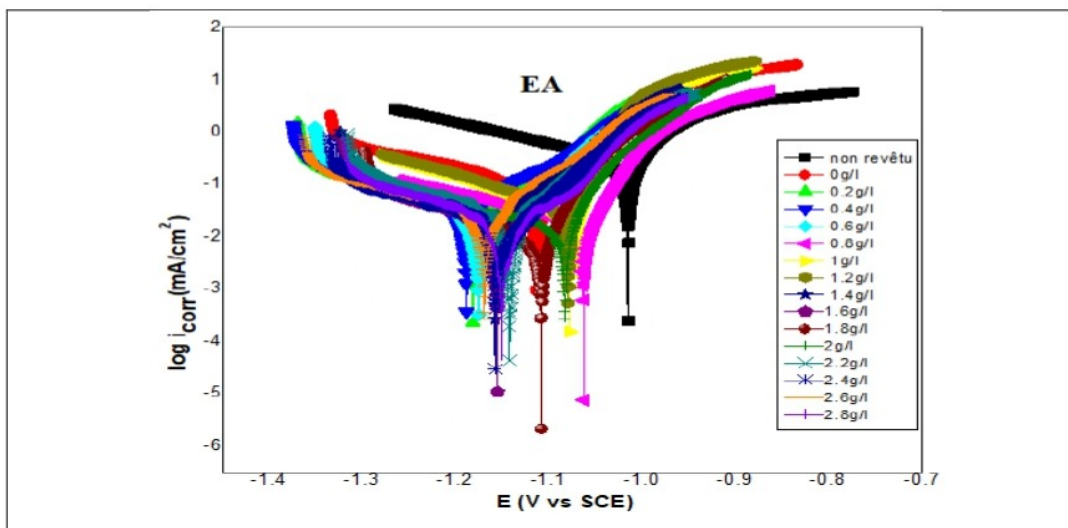


Figure 4 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations de l'EA.

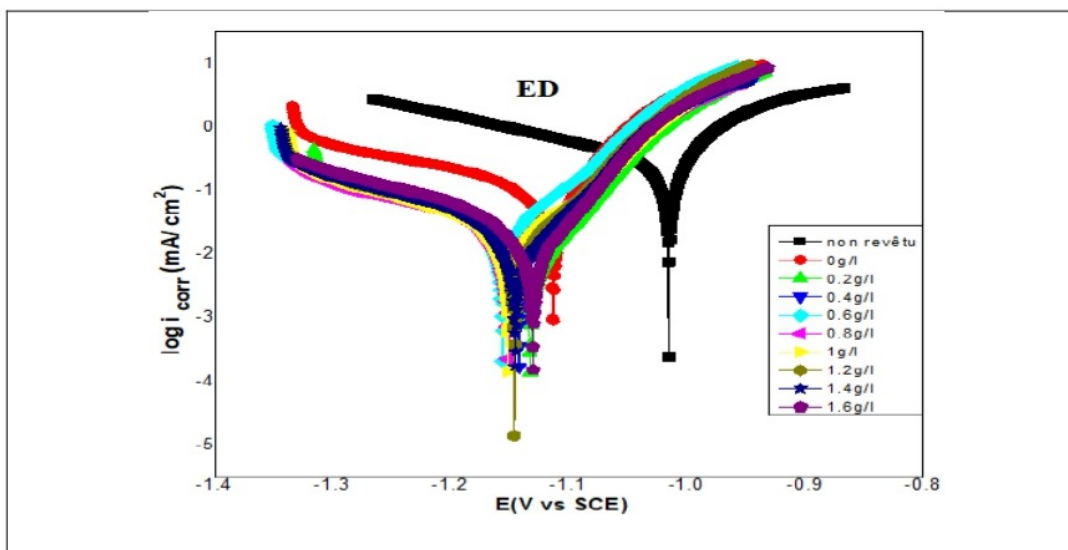


Figure 5 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour les substrats non revêtu et revêtus en présences et en absence de différentes concentrations d'ED.

Tableau 5 : Paramètres de polarisation de la corrosion des substrats non revêtu et revêtus en présence et en absence de différentes concentrations d'extraits.

Extrait	C(g/l)	$-E_{corr}$ (mV /SCE)	$i_{corr}$ (mA. cm <sup>-2</sup> )	$\beta a$ (mV. Dec <sup>-1</sup> )	$-\beta c$ (mV. Dec <sup>-1</sup> )	$V_{corr}$ (mm/y)	$R_p$ ( $\Omega$ . cm <sup>2</sup> )	EI (%)	P
non revêtu	-	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	/	/
SE	0	1113.2	0.1194	67.4	297.6	1.788	261.5	/	0.008448
	0.1	1120.2	0.0165	44.9	154.7	0.2474	614.39	86.18	0.000471

EBTP	0.12	1135.2	0.0068	55.8	145.1	0.1013	1680	94.30	0.000264
	0.14	1162.9	0.0112	66.8	153.0	0.1678	1110	90.61	0.000348
	0.16	1170.3	0.0031	46.4	85.5	0.0467	920.70	97.40	0.000031
	0.18	1109.9	0.0066	44.9	141.1	0.0993	1270	94.47	0.000386
	0.2	1142.7	0.0113	64.3	177.4	0.1690	1310	90.53	0.000497
	0.4	1159.7	0.0047	64.5	106.7	0.0707	1560	96.06	0.000231
	0.6	1126.9	0.0086	58.2	173.6	0.1293	5740	92.79	0.000131
	0.8	1130.9	0.0210	65.9	212.5	0.3148	1510	82.41	0.000729
	1	1165.2	0.0103	66.8	132.7	0.1542	1040	91.37	0.000340
	1.2	1134.4	0.0079	58.1	100.0	0.1182	1760	93.38	0.000317
	1.4	1160.5	0.0098	67.9	135.0	0.1473	1740	91.79	0.000261
	1.6	1157.1	0.0078	64.9	124.0	0.1170	1650	93.46	0.000247
	1.8	1157.1	0.0121	60.3	142.6	0.1805	578.23	89.86	0.000482
	2	1141.1	0.0096	51.4	159.5	0.1435	1470	91.95	0.000152
2.2	1152.1	0.0092	59.6	131.3	0.1372	1090	92.29	0.000290	
2.4	1110.8	0.0107	51.3	154.4	0.1600	2290	91.03	0.000376	
EMTP	0.2	1184.7	0.0069	70.3	98.9	0.1032	1040	94.22	0.000234
	0.4	1161.3	0.0146	70.6	142.3	0.2183	812.48	87.77	0.000658
	0.6	1175.9	0.0164	78.2	145.1	0.2449	846.47	86.26	0.000653
	0.8	1078.1	0.0127	33.0	159.0	0.1907	501.16	89.36	0.001573
	1	1063.3	0.0101	31.7	182.2	0.1519	846.5	91.54	0.002281
	1.2	1073.4	0.0095	26.3	137.6	0.1422	399.35	92.04	0.000979
	1.4	1107.5	0.0092	37.3	173.5	0.1382	1100	92.29	0.000193
	1.6	1037.7	0.0088	45.6	221.2	0.1313	932.67	92.62	0.000217
	1.8	1144.7	0.0089	62.6	123.2	0.1332	1920	92.54	0.000279
	2	1130.6	0.0088	59.7	164.6	0.1325	2670	92.62	0.000274
	2.2	1130	0.0065	49	131.7	0.0978	1780	94.55	0.000160
	2.4	1160.6	0.0088	71.7	132.3	0.1323	1310	92.62	0.000449
	2.6	1171.3	0.0105	71.8	140.8	0.1567	1160	91.20	0.000362
	2.8	1159.3	0.0175	64.6	174.7	0.2622	862.31	85.34	0.000428
EATP	0.2	1181.3	0.0136	67.5	136.8	0.2030	488.25	88.60	0.000445
	0.4	1188.2	0.0097	70.1	113.2	0.1450	517.56	91.87	0.000413
	0.6	1175.2	0.0153	74.2	136.6	0.2297	872.88	87.18	0.000501
	0.8	1062.6	0.0161	40.7	225.3	0.2409	827.33	86.51	0.005234
	1	1077.6	0.0215	34.3	160.5	0.3220	404.58	81.99	0.002378
	1.2	1078.9	0.0109	26.3	128.3	0.1630	346.53	90.87	0.000697
	1.4	1157.2	0.0214	70.8	166.6	0.3200	883.76	82.07	0.000701
	1.6	1154.7	0.0155	69.4	181	0.2327	1510	87.01	0.000531
	1.8	1107.8	0.0262	59.2	466.0	0.3917	1730	78.05	0.000992
	2	1082.7	0.0121	36.0	242.8	0.1811	957.41	89.86	0.000883
	2.2	1141.9	0.0159	64.4	157.1	0.2375	2300	86.68	0.000294
	2.4	1156.7	0.0072	59.9	123.9	0.1074	1870	93.96	0.000146
	2.6	1169.0	0.0048	55.6	109.0	0.0718	813.27	95.97	0.000132
	2.8	1150.6	0.0192	77.9	170.3	0.2870	2180	83.91	0.000526
	0.2	1132.7	0.0263	71.7	231.8	0.3938	1690	77.97	0.000827
	0.4	1142.1	0.0072	52.8	124.1	0.1080	870.12	93.96	0.000286
	0.6	1156.0	0.0126	57.1	132.1	0.1883	582.42	89.44	0.000369



EDTP	0.8	1151.4	0.0113	62.5	142.2	0.1686	960.01	90.53	0.000427
	1	1152.0	0.0085	60.9	117.4	0.1272	924.96	92.88	0.000383
	1.2	1145.9	0.0115	57.8	133.7	0.1719	952.41	90.36	0.000359
	1.4	1145.4	0.0105	57.6	129.1	0.1572	1110	91.20	0.000308
	1.8	1130.1	0.0170	56.6	114.4	0.2539	1120	85.76	0.000521

D'après les figures précédentes et les résultats du tableau 5, il a été remarqué que l'ajout d'additifs dans le revêtement des substrats a généré une diminution significative des densités de courant, ainsi que la vitesse de corrosion, par rapport aux substrats non revêtu et revêtu sans la présence d'additifs. Cela montre que les extraits étudiés ont améliorés de manière significative la qualité du dépôt en produisant des revêtements plus résistants à la corrosion, particulièrement lors de l'addition de l'extrait butanolique, offrant une efficacité de 97.40%.

Les potentiels d'abandon des substrats revêtus obtenus en présence des extraits étaient plus cathodiques par rapport aux potentiels de dépôts obtenus en l'absence d'additifs.

Il convient de souligner que la relation entre la densité du courant et la vitesse de corrosion avec la concentration d'additifs n'était pas linéaire, ce qui est probablement dû au fait que dans chaque processus d'électrodéposition, il existe une concentration d'additif optimale qui conduit à une meilleure qualité de dépôt [11].

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue aux concentrations optimales des extraits était de :

- ✓ 97.40% en présence de 0.16 g/l de l'EBTP.
- ✓ 94.55% en présence de 2.2 g/l de l'EMTP.
- ✓ 95.97% en présence de 2.6 g/l de l'EATP.
- ✓ 93.96 % en présence de 0.4 g/l de l'EDTP.

### III. 3. 1. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les spectres d'impédance de Nyquist des substrats revêtus étudiés, sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits, sont présentés dans les figures 6, 7, 8 et 9.



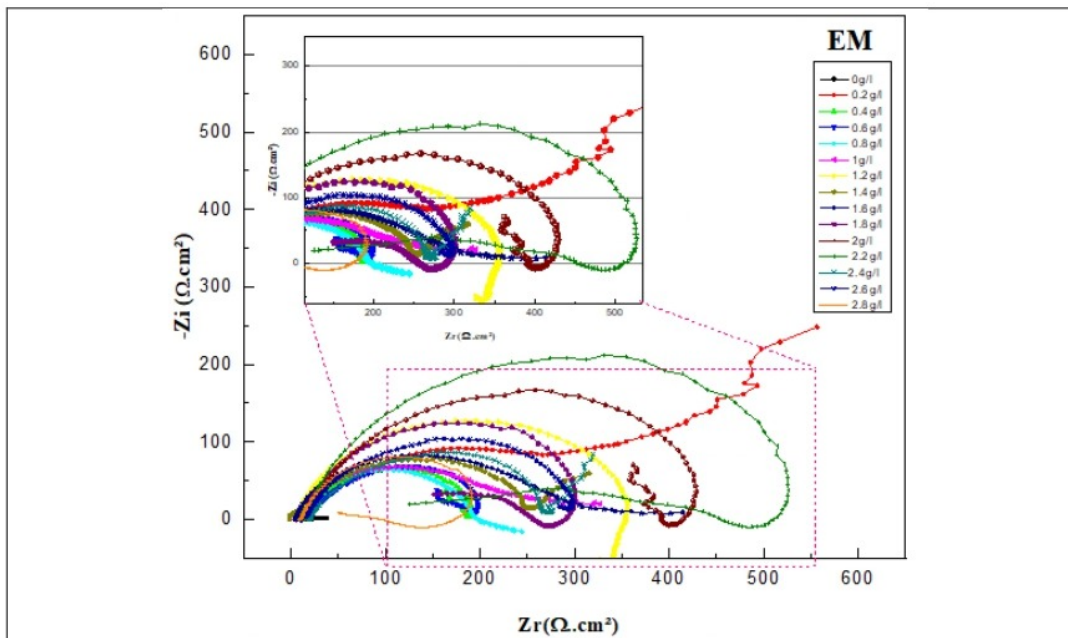


Figure 6 : Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EM.

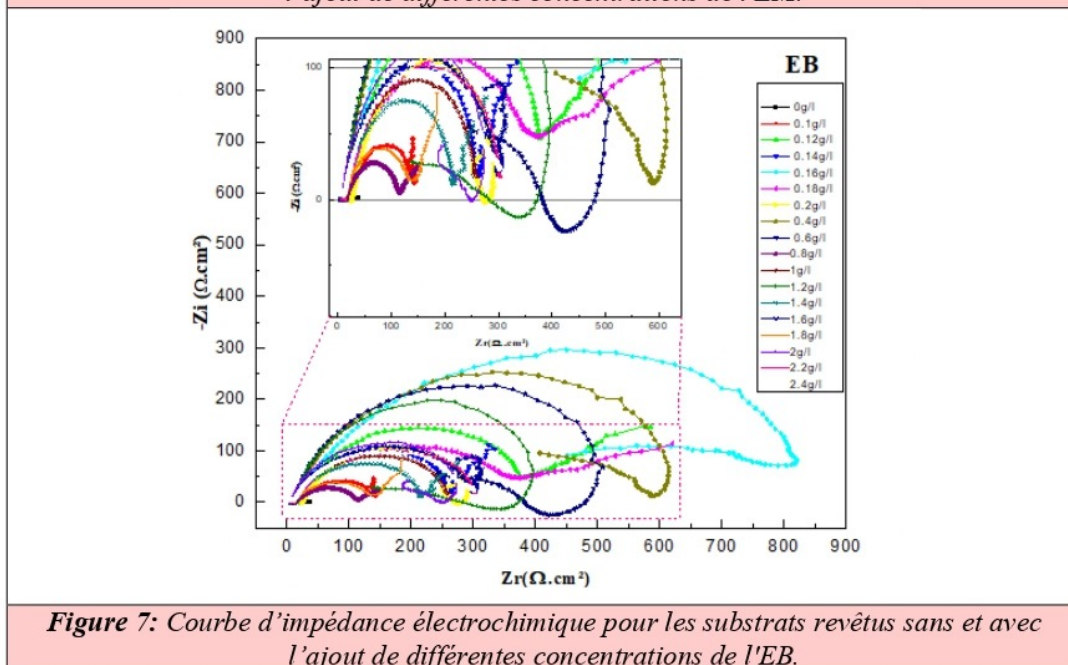
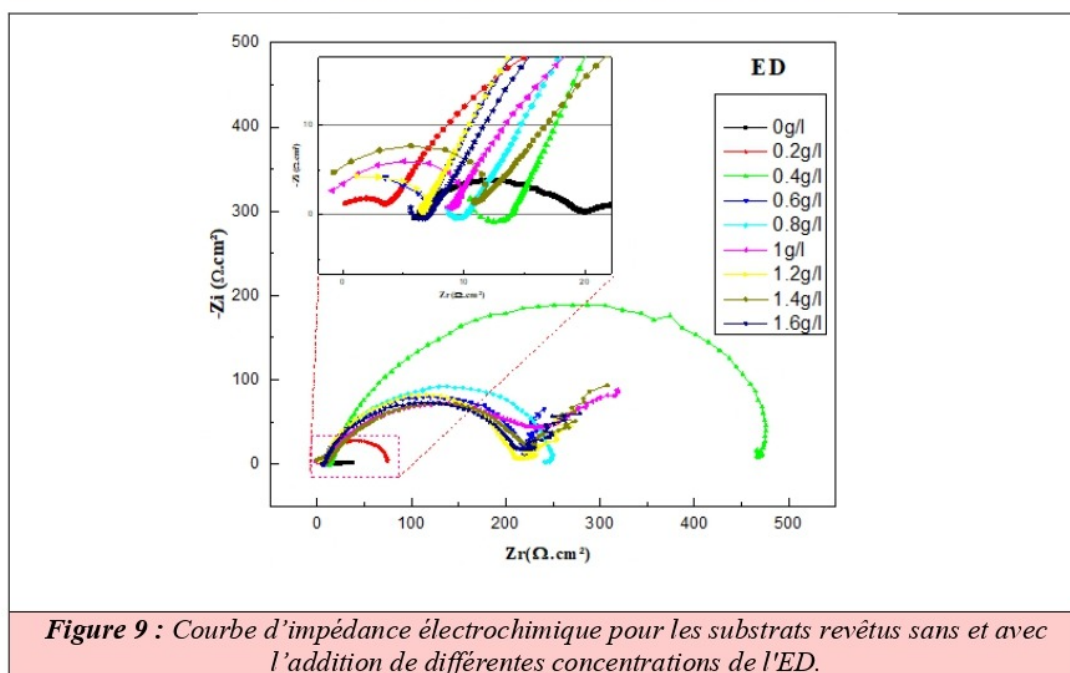
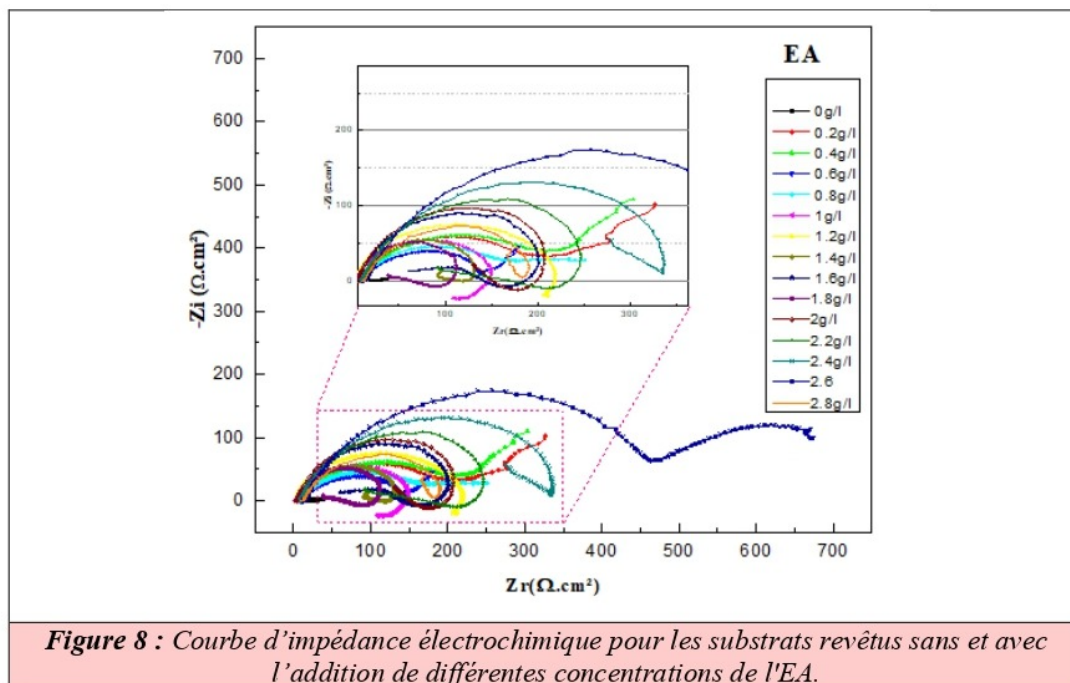


Figure 7: Courbe d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EB.



Selon les diagrammes exposées dans les figures ci-dessus, des boucles de différentes allures ont été observées pour tous les extraits.

Une boucle capacitive, observée pour tous les extraits, vers les hautes fréquences est attribuée au transfert de charge [3].

Les boucles à basse fréquence, peuvent être des boucles inductives ou autres [12, 14]. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [15, 16].

En pratique, l'efficacité de l'inhibition ( $EI\%$ ) est définie comme suit [17] :

$$EI\% = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \quad (6)$$

Où :  $R_p$  et  $R_p^\circ$ , sont les valeurs de résistances de polarisation obtenues avec et sans l'ajout d'additifs respectivement.

Les paramètres électrochimiques, Potentiel à circuit ouvert  $E_{ocp}$ , résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), ( $C_{dl}$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ) sont listés dans le tableau 6 :

**Tableau 6** : Paramètres d'impédance électrochimique et valeurs d'efficacité inhibitrice pour les substrats revêtus en présence et en absence de différentes concentrations d'extraits.

Extrait	C (g/l)	-Eocp (mv)	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	EI (%)
SE	0	1051	18.93	299.3	/
EBTP	0.1	1088	140.9	158.0	86.56
	0.12	1089	437.7	57.44	95.67
	0.14	1098	262.8	54.25	92.79
	0.16	1071	786.8	11.32	97.59
	0.18	1088	488.2	102.9	96.12
	0.2	1083	252.1	35.34	92.49
	0.4	1082	572.0	22.25	96.69
	0.6	1066	400.3	14.15	95.27
	0.8	1085	111.3	200	82.99
	1	1086	260.3	77.03	92.72
	1.2	1060	306.1	23.29	93.81
	1.4	1085	221.3	80.51	91.44
	1.6	1080	306.5	41.53	93.82
	1.8	1097	132.8	189.3	85.74
	2	1088	237.5	26.79	92.02
2.2	1089	307.7	41.36	93.84	
2.4	1064	300.9	16.71	93.70	
EMTP	0.2	1100	370.4	229.6	94.88
	0.4	1083	180.4	49.38	89.50
	0.6	1088	183.7	69.27	89.69
	0.8	1065	203.3	247.3	90.68
	1	1057	347.2	289.6	94.54
	1.2	1064	338.7	59.20	94.41
	1.4	1081	266.4	29.86	92.89
	1.6	1067	340.1	219.10	94.43
1.8	1066	248.5	16.00	92.38	



	2	1079	386.9	18.42	95.10
	2.2	1060	439.5	12.89	95.69
	2.4	1089	265.30	42.70	92.86
	2.6	1096	288.0	39.34	93.42
	2.8	1090	129.4	19.43	85.37
<b>EATP</b>	0.2	1118	268	296.9	92.58
	0.4	1124	246.8	207.4	92.32
	0.6	1096	146.50	243.1	87.07
	0.8	1054	227.7	262.1	91.68
	1	1061	132.4	151.3	85.7
	1.2	1067	211.4	188.1	91.04
	1.4	1083	105.9	94.92	82.12
	1.6	1076	150.8	26.38	87.44
	1.8	1062	78.77	28.28	75.96
	2	1061	161.1	27.64	88.24
	2.2	1065	186.3	186.3	89.83
	2.4	1086	322.7	49.31	94.13
2.6	1045	614.5	25.89	96.91	
2.8	1070	172.0	41.45	88.99	
<b>EDTP</b>	0.2	1065	71.42	39.90	73.49
	0.4	1089	467.9	38.09	95.95
	0.6	1100	225.8	70.48	91.61
	0.8	1090	239.7	41.96	92.10
	1	1088	307.0	259.1	93.83
	1.2	1093	224.5	70.88	91.56
	1.4	1094	239.1	133.0	92.08
	1.8	1088	233.4	95.42	91.88

Selon les résultats du tableau 6, il a été distingué que la variation des valeurs de la résistance de transfert de charge ainsi que la capacité de la double couche et la concentration d'additif n'était pas linéaire, probablement dû au fait que, dans chaque procédé d'électrodéposition il existe une concentration d'additif optimale pour laquelle la qualité de dépôt est meilleure [18].

L'efficacité inhibitrice maximale obtenue aux concentrations optimales des extraits investigués était de :

- ✓ 97.59 % en présence de 0.16 g/l de l'EBTP.
- ✓ 96.91% en présence de 2.6g/l de l'EATP.
- ✓ 95.95% en présence de 0.4g/l de l'EDTP.
- ✓ 95.69 % en présence de 2.2 g/l de l'EMTP.

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenu par les courbes de polarisation rapportées plus haut.

### **III. 3. 2. ÉTUDE GRAVIMETRIQUE**

Afin d'estimer la résistance à la corrosion des substrats revêtus, une étude gravimétrique (Perte en poids) a été mise en œuvre. Les échantillons non revêtu et revêtus en présence et en absence des différentes concentrations d'extraits sont pesés avant d'être immergé dans l'eau de mer (milieu corrosif), à température ambiante pendant une période de 30 jours. Il convient de rappeler que les surfaces revêtues des substrats ont été mesurées avec précision avant leur immersion. Le prélèvement des valeurs de la perte en poids pour ces échantillons a été effectué chaque cinq jours consécutifs.

Le tableau 7 rassemble les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice des substrats revêtus en absence et en présence des extraits testés séparément comme additifs dans les bains d'électrodépositions.

Tableau 7 : Paramètres de corrosion prélevés à partir des mesures de perte en poids de l'acier revêtu en présence des extraits testés.

Temps	[C] g/L	5		10		15		20		25		30	
Extrait	/	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)	V (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)
/	/	0.2587	/	0.1511	/	0.1589	/	0.1246	/	0.1063	/	0.0889	/
Acier non revêtu	/	0.2587	/	0.1511	/	0.1589	/	0.1246	/	0.1063	/	0.0889	/
Acier revêtu sans additif	0	0.2351	/	0.1367	/	0.1187	/	0.1125	/	0.0968	/	0.0809	/
	0.2	0.0398	83.09	0.0237	82.67	0.0148	87.52	0.0150	86.68	0.0126	87.01	0.0097	87.95
	0.4	0.0444	81.1	0.0317	76.78	0.0201	83.06	0.0132	88.24	0.0107	88.90	0.0088	89.10
	0.6	0.1177	49.93	0.0684	49.97	0.0404	65.97	0.0282	74.96	0.0205	78.79	0.0157	80.49
	0.8	0.0749	68.16	0.0329	75.94	0.0212	82.10	0.0150	86.68	0.0085	91.24	0.0062	92.23
	1	0.0358	84.76	0.0165	87.91	0.0112	90.56	0.0070	93.77	0.0056	94.2	0.0045	94..39
	1.2	0.0833	64.55	0.0414	69.7	0.0273	77.01	0.0201	82.13	0.0158	83.63	0.0130	83.93
	1.4	0.0476	79.75	0.0229	83.26	0.014	88.19	0.0101	91.01	0.0079	91.8	0.0064	91.99
	1.6	0.1116	52.51	0.0549	59.84	0.0356	69.99	0.0265	76.43	0.0210	78.35	0.0172	78.64
	1.8	0.0664	71.76	0.0389	71.55	0.0253	78.70	0.0194	82.72	0.0149	84.62	0.0122	84.83
	2	0.0558	76.27	0.0376	72.52	0.0240	79.79	0.0221	80.35	0.0177	81.73	0.0147	81.79



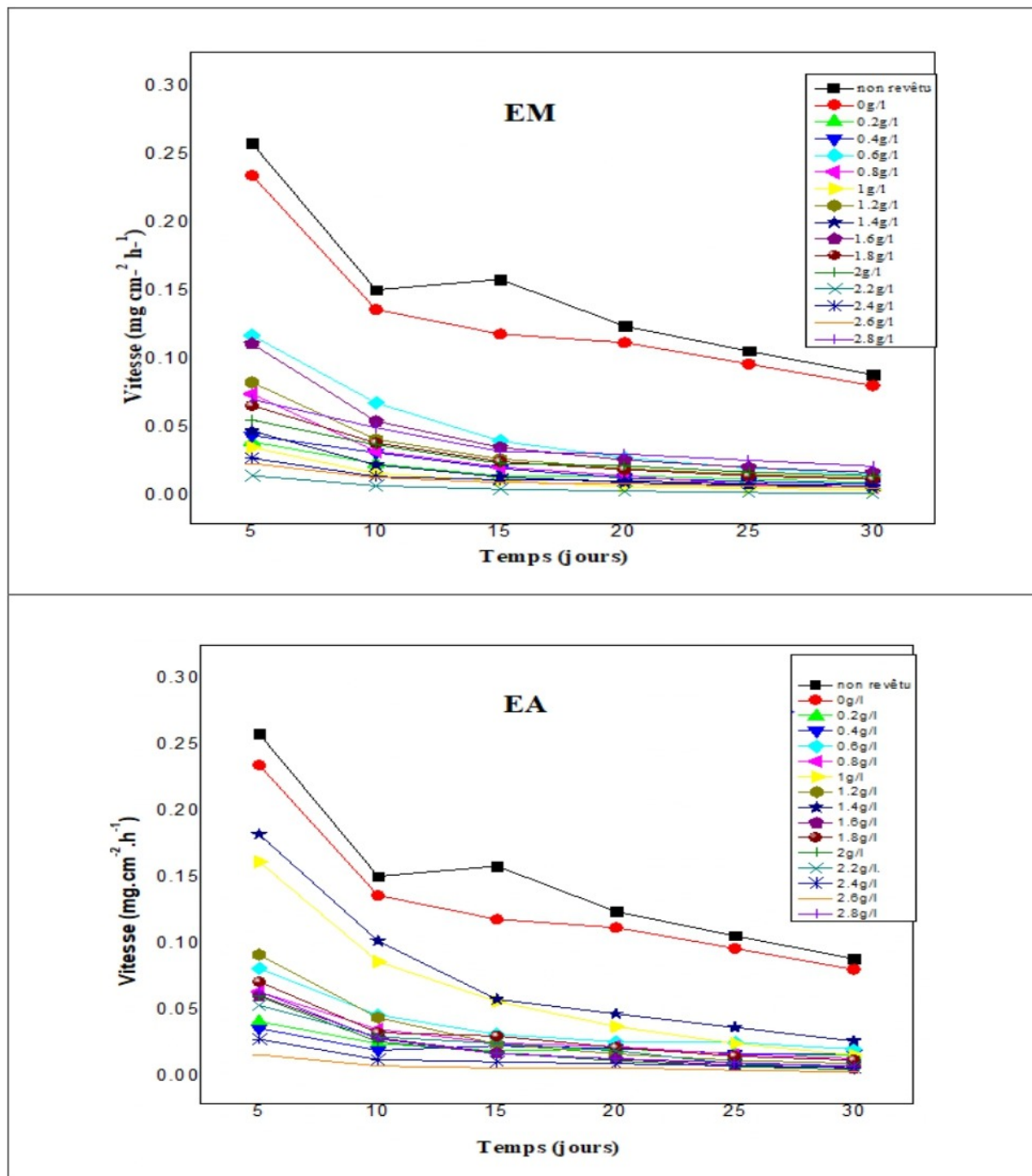
EMTP	2.2	0.015	92.63	0.0075	94.52	0.0066	94.44	0.0045	95.97	0.0041	95.76	0.0033	95.82
	2.4	0.0278	88.18	0.0144	89.5	0.0120	89.92	0.0112	90.02	0.0090	90.72	0.0074	90.75
	2.6	0.0238	89.87	0.0136	90.03	0.01	91.61	0.0091	91.95	0.0072	92.51	0.0060	92.53
	2.8	0.0708	69.87	0.05	63.42	0.0327	72.46	0.0308	72.65	0.0263	72.85	0.0219	72.93
EATP	0.2	0.0416	82.27	0.025	81.71	0.0194	83.62	0.0211	81.23	0.0176	81.75	0.0157	80.49
	0.4	0.0363	84.53	0.0199	85.41	0.0232	80.43	0.0213	81.03	0.0176	81.79	0.0175	78.36
	0.6	0.0815	65.30	0.0465	65.92	0.0319	73.12	0.0264	76.49	0.0258	73.34	0.0208	74.2
	0.8	0.0640	72.76	0.0357	73.87	0.0254	78.6	0.0227	79.78	0.0168	82.62	0.0137	83.05
	1	0.1621	31.02	0.0867	36.52	0.0567	52.16	0.0379	66.31	0.0250	74.15	0.0163	79.78
	1.2	0.0920	60.84	0.0445	67.39	0.0247	79.12	0.0172	84.71	0.0123	87.21	0.0098	87.85
	1.4	0.1828	22.24	0.1023	25.11	0.0582	50.89	0.0474	57.79	0.0370	61.68	0.0269	66.75
	1.6	0.0611	74	0.0293	78.52	0.0179	84.84	0.0133	88.12	0.0086	91.04	0.0066	91.82
	1.8	0.0716	69.50	0.0332	75.71	0.0306	74.15	0.0221	80.31	0.0155	83.98	0.0125	84.47
	2	0.0605	74.24	0.0263	80.7	0.0180	84.79	0.0120	89.32	0.0078	91.91	0.0052	93.53
	2.2	0.0537	77.15	0.0301	77.94	0.0251	78.83	0.0195	82.6	0.0097	89.89	0.0079	90.19
	2.4	0.0283	87.93	0.0130	90.48	0.0112	90.56	0.0098	91.23	0.0083	91.36	0.0068	91.51

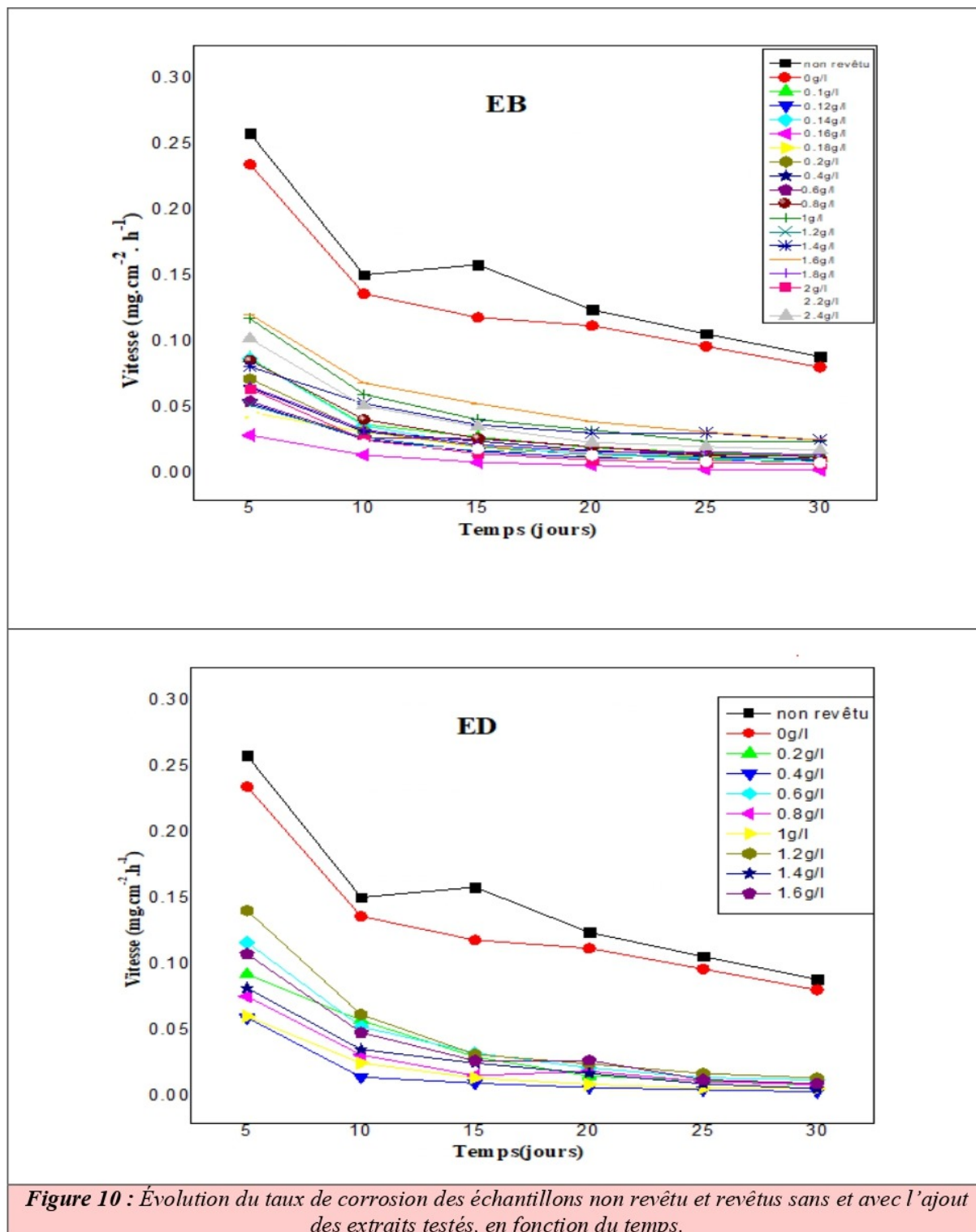
	2.6	0.0166	92.91	0.0080	94.1	0.0065	94.50	0.0068	93.94	0.0049	94.86	0.0037	95.42
	2.8	0.0641	72.70	0.0286	79.07	0.0173	85.41	0.0136	87.9	0.0106	89.04	0.0080	90.1
	0.1	0.0876	62.75	0.0374	72.61	0.0279	76.52	0.0198	82.42	0.0160	83.43	0.0131	83.81
	0.12	0.0537	77.15	0.0262	80.84	0.0168	85.88	0.012	89.30	0.0106	88.95	0.0075	90.68
	0.14	0.0873	62.86	0.0364	73.39	0.0213	82.02	0.0145	87.12	0.0115	88.08	0.0093	88.50
	0.16	0.0292	87.56	0.0141	89.66	0.0086	92.74	0.0063	94.41	0.0031	96.75	0.0029	96.41
	0.18	0.0466	80.19	0.0317	76.77	0.0203	82.91	0.0181	83.95	0.0127	86.88	0.0105	86.91
	0.2	0.0720	69.39	0.0323	76.38	0.0208	82.46	0.0130	88.41	0.0101	89.56	0.0080	90.02
	0.4	0.0655	72.14	0.0319	76.68	0.0247	79.22	0.0175	84.40	0.0136	85.86	0.0098	87.83
	0.6	0.0550	76.59	0.0272	80.06	0.0265	77.71	0.0205	81.77	0.0136	85.89	0.0112	86.15
	0.8	0.0860	63.42	0.0411	69.90	0.0269	77.34	0.0205	81.71	0.0148	84.64	0.0128	84.14
	1	0.1178	49.90	0.0603	55.90	0.0410	65.44	0.0331	70.55	0.0246	74.57	0.0240	70.29
	1.2	0.0521	77.83	0.0275	79.87	0.0173	85.43	0.0152	86.41	0.0122	87.37	0.0111	86.21
	1.4	0.0812	65.45	0.0533	61	0.0371	68.72	0.0308	72.60	0.0310	67.96	0.0254	68.60
	1.6	0.1211	48.48	0.0689	49.60	0.0532	55.14	0.0395	64.81	0.0316	67.28	0.0257	68.18
	1.8	0.0664	71.75	0.0333	75.61	0.0220	81.42	0.0166	85.24	0.0166	82.78	0.0141	82.50

<b>EBTP</b>	2	0.0646	72.51	0.0257	81.17	0.0152	87.19	0.0103	90.83	0.0080	91.72	0.0076	90.60
	2.2	0.0470	80.02	0.0223	83.65	0.0188	84.18	0.0140	87.54	0.0091	90.50	0.0081	89.90
	2.4	0.1025	56.39	0.0515	62.31	0.0355	70.07	0.0236	79.01	0.0205	78.81	0.0177	78.04
<b>EDTP</b>	0.2	0.0926	60.57	0.0578	57.69	0.0301	74.61	0.0155	86.13	0.0122	87.32	0.0086	89.33
	0.4	0.0357	84.79	0.0147	89.22	0.0090	92.33	0.0062	94.47	0.0050	94.80	0.0037	95.32
	0.6	0.1169	50.27	0.0530	61.21	0.0330	72.18	0.0218	80.56	0.0143	85.12	0.0127	84.22
	0.8	0.0759	67.70	0.0317	76.77	0.0246	79.19	0.0191	82.95	0.1153	88.08	0.0091	88.71
	1	0.060	74.11	0.0255	81.32	0.0141	88.03	0.0091	91.82	0.0062	93.49	0.0059	92.58
	1.2	0.1411	39.97	0.0622	54.48	0.0301	74.57	0.0248	77.90	0.0176	81.80	0.0141	82.54
	1.4	0.0822	65.02	0.0358	73.78	0.0254	78.54	0.0175	84.38	0.0097	89.95	0.0059	92.61
	1.6	0.1080	54.02	0.0486	64.43	0.0271	77.09	0.0274	75.58	0.0128	86.74	0.0098	87.82



La figure 10 représente l'évolution de la vitesse de corrosion des échantillons investigués en fonction du temps.





L'analyse des résultats du tableau 7, montre que les substrats revêtus avec l'ajout d'additifs dans les bains électrolytiques étaient plus résistants à la corrosion que ceux revêtus en leurs absences. En outre, après 30 jours d'immersion dans l'eau de mer, l'échantillon revêtu sans additifs a marqué une valeur de vitesse de corrosion de  $(0.0809 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$ . Toutefois, ces valeurs étaient comprises entre  $(0.0269 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  et  $0.0029\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$  pour tous les échantillons revêtus avec l'addition des extraits. Il a été constaté également que le meilleur résultat était obtenu pour l'extrait butanolique, ce qui indique que les substrats revêtus en présence de cet extrait résistaient plus à la corrosion en générant une meilleure efficacité inhibitrice.

Il est à souligner pareillement que ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les méthodes électrochimiques.



**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Abir, S. and T. Loubna, Impact environnemental d'additifs naturels dans l'électrodéposition d'un métal, 2021, Mémoire de master, Université Laarbi Tebessi - Tebessa.
2. Rima, H. and H. Hiba, Évaluation de l'ajout de dérivé naturel dans le bain d'électrodéposition de zinc d'un acier, 2021, Mémoire de master, Université Laarbi Tebessi - Tebessa.
3. ASTM, C., A879/A879M-06—Standard Specification for Steel Sheet. Zinc coated by the electrolytic process for application requiring designation of the coating mass on each surface.
4. ASTM, D., 3359-02: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
5. ASTM, D. 3359—97, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,". in Amer. Soc. Test. Mat. 1998.
6. Youssef, K.M., C. Koch, and P. Fedkiw, Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes. *Journal of the electrochemical society*, 2004. **151**(2): p. C103.
7. ASTM, D., 523-89, Standard Test Method for Specular Gloss. ASTM International, 1999.
8. Gurleyen, L., et al., Effects of heat treatment on the adhesion strength, pendulum hardness, surface roughness, color and glossiness of scots pine laminated parquet with two different types of UV varnish application. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 2017. **19**(2): p. 213-224.
9. Daoud, D., et al., Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion science*, 2014. **79**: p. 50-58.
10. Marmi, H., Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
11. Muresan, L.M. and S.C. Varvara, Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition. *Metal electrodeposition*, 2005: p. 1-45.
12. Abd El Rehim, S., M.A. Ibrahim, and K. Khalid, The inhibition of 4-(2'-amino-5'-methylphenylazo) antipyrine on corrosion of mild steel in HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2001. **70**(3): p. 268-273.

13. Cui, X., et al., Metagenomic and metabolomic analyses unveil dysbiosis of gut microbiota in chronic heart failure patients. *Scientific reports*, 2018. **8**(1): p. 1-15.
14. Yurt, A., S. Ulutas, and H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, 2006. **253**(2): p. 919-925.
15. Metikoš-Huković, M., R. Babić, and Z. Grubač, The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors. *Journal of applied electrochemistry*, 2002. **32**(1): p. 35-41.
16. Lee, E.J. and S.I. Pyun, The effect of oxide chemistry on the passivity of aluminium surfaces. *Corrosion science*, 1995. **37**: p. 157-168.
17. Gu, T., et al., Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box–Behnken design optimization and mechanism probe. *Corrosion science*, 2015. **90**: p. 118-132.
18. Karima, H., Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone Par Les Plantes *Taxus baccata* Et *Cedrus atlantica* et leurs utilisations comme additives dans les bains d'électrodéposition, 2020, Thèse de doctorat, Université Laarbi Tebessi -Tebessa.

# Conclusion Générale



Afin de contribuer aux efforts des chercheurs pour lutter contre la corrosion, le revêtement de l'acier doux E24-2 avec du zinc en utilisant des extraits de *Teucrium polium* comme additifs dans les bains d'électrodéposition, a été évalué.

Les études réalisées à cet effet combinent des méthodes gravimétriques et électrochimiques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance EIS), et sont appuyées par des méthodes de caractérisation de surface telles que la microscopie optique et l'adhérence de la couche déposée.

L'ensemble de ces résultats a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'ajout des extraits investigués dans les bains électrolytiques sa clairement amélioré la qualité du revêtement à savoir, la porosité, l'adhérence, ainsi que de la brillance de la couche déposée.
- ✓ En ce qui concerne la résistance à la corrosion, les échantillons revêtus en présences de ces extraits ont montré une bonne résistance par rapport aux échantillons revêtus en leurs absences et à celui non revêtu, avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice (95.82% pour EM, 97.59% pour EB, 96.91% pour EA et 95.95% pour ED) et une diminution significative de la vitesse de corrosion de l'acier étudié,
- ✓ En plus d'être mouillant et nivelant, l'extrait butanolique peut être considéré comme un brillanteur à une concentration bien définie.

Il est à souligner que ces extraits se sont révélés être d'excellents additifs d'électrozingage, pour prévenir les pertes causées par la corrosion de l'acier doux sans nuire à l'environnement.

Pour une évaluation plus approfondie des extraits considérés, quelques perspectives sont envisagées :

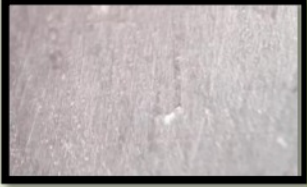
- ✓ Effectuer des analyses complémentaires comme l'HPLC, l'XPS, l'XDS, etc., qui seront essentielles, afin d'avoir une idée plus précise sur le comportement des composés actifs contenus dans ces additifs.
- ✓ Tester la convenance de ces extraits vis-à-vis de différentes industries existantes ayant recours à ces matériaux.









# Les **A**nnexes





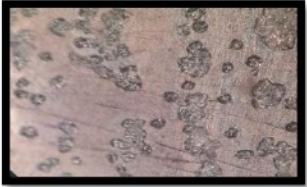


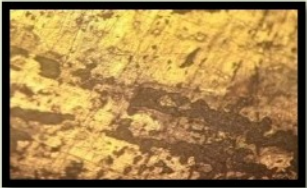

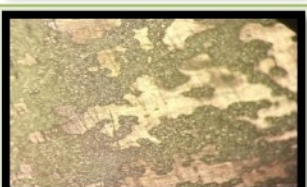

## Acier non revêtu

N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
01	4.2875	4.2875	0	0	0	0	0	







## Aciers revêtus sans additif

N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
02	4,599	4,65	0,04	4	1	0	15	
03	4,66	4,683	0,04	4	1	0	20	
04	5,835	5,86	0,04	4	1	0	25	
05	3,932	3,988	0,04	4	1	0	30	
06	3,69	3,728	0,04	4	1	0	35	
07	5,41	5,45	0,04	4	1	0	40	

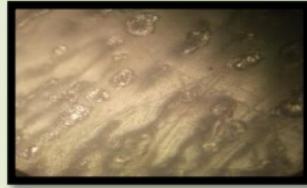

08	4,495	4,54	0,04	4	1	0	45	
09	4,111	4,159	0,04	4	1	0	50	
10	4,493	4,54	0,04	4	1	0	55	
11	5,591	5,611	0,04	4	1	0	60	
12	5,823	5,855	0,04	1	1	0	30	
13	5,642	5,68	0,04	1,5	1	0	30	
14	4,254	4,286	0,04	2	1	0	30	
15	5,177	5,211	0,04	2,5	1	0	30	
16	4,207	4,237	0,04	3	1	0	30	





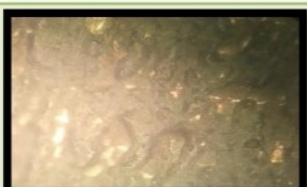

17	4,349	4,399	0,04	3,5	1	0	30	
18	3,932	3,988	0,04	4	1	0	30	
19	5,562	5,597	0,04	4,5	1	0	30	
20	3,897	3,94	0,04	5	1	0	30	
21	4,513	4,546	0,04	5.5	1	0	30	
22	5,335	5,353	0,01	3,5	1	0	30	
23	4,918	4,941	0,02	3,5	1	0	30	
24	4,776	4,805	0,03	3,5	1	0	30	
25	3,898	3,931	0,04	3,5	1	0	30	




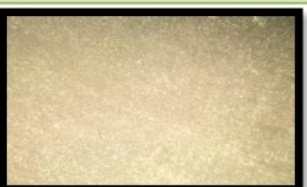
26	3,871	3,9	0,05	3,5	1	0	30	
27	5,283	5,331	0,06	3,5	1	0	30	
28	4,124	4,166	0,07	3,5	1	0	30	
29	3,921	3,971	0,08	3,5	1	0	30	
30	4,574	4,621	0,09	3,5	1	0	30	
31	5,698	5,75	0,1	3,5	1	0	30	





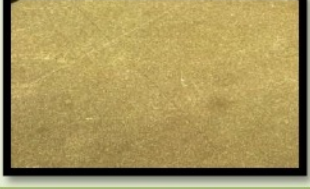
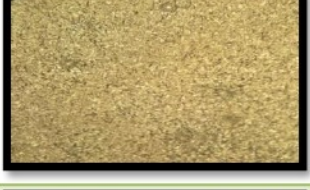
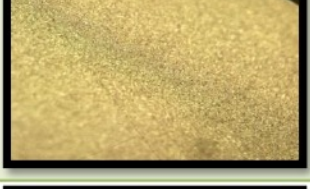
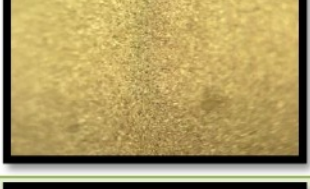
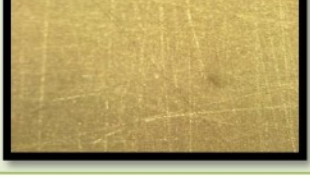
Aciers revêtus en présence d'ED comme additif dans le bain électrolytique

N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
32	3.7184	3.7593	0,08	3,5	1	0.2	30	
33	4.0182	4.0722	0,08	3,5	1	0.4	30	





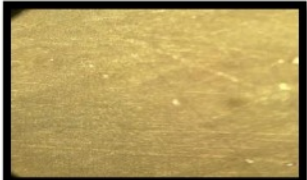
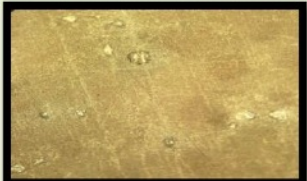
34	5.3076	5.3624	0,08	3,5	1	0.6	30	
35	5.0930	5.1470	0,08	3,5	1	0.8	30	
36	3.8677	3.9179	0,08	3,5	1	1	30	
37	4.1296	4.1795	0,08	3,5	1	1.2	30	
38	5.1731	5.2350	0,08	3,5	1	1.4	30	
39	5.1731	5.2350	0,08	3,5	1	1.6	30	

**Aciers revêtus en présence d'EB comme additif dans le bain électrolytique**



N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
40	5.5273	5.5877	0,08	3,5	1	0.1	30	
41	5.6193	5.6757	0,08	3,5	1	0.12	30	

42	5.0072	5.0624	0,08	3,5	1	0.14	30	
43	5.1767	5.2325	0,08	3,5	1	0.16	30	
44	4.8834	4.9387	0,08	3,5	1	0.18	30	
45	4.5236	4.5787	0,08	3,5	1	0.2	30	
46	5.5994	5.6584	0,08	3,5	1	0.4	30	
47	5.0853	5.1486	0,08	3,5	1	0.6	30	
48	5.0598	5.1170	0,08	3,5	1	0.8	30	
49	5.0795	5.1388	0,08	3,5	1	1	30	
50	5.6839	5.7416	0,08	3,5	1	1.2	30	



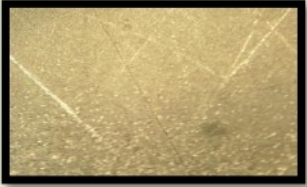


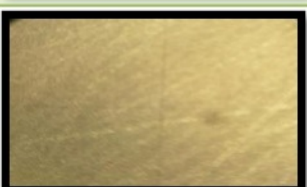
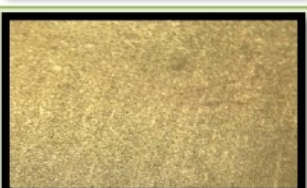



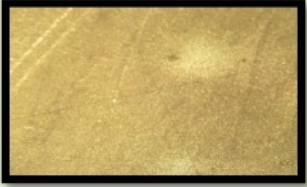
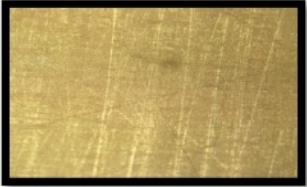
51	4.1365	4.1949	0,08	3,5	1	1.4	30	
52	4.5565	4.6124	0,08	3,5	1	1.6	30	
53	4.2457	4.3052	0,08	3,5	1	1.8	30	
54	6.0711	6.1218	0,08	3,5	1	2	30	
55	4.5822	4.6374	0,08	3,5	1	2.2	30	
56	5.0908	5.1452	0,08	3,5	1	2.4	30	

**Aciers revêtus en présence d'EA comme additif dans le bain électrolytique**






N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
57	5.539	5.599	0,08	3,5	1	0.2	30	
58	4.560	4.615	0,08	3,5	1	0.4	30	



59	5.816	5.872	0,08	3,5	1	0.6	30	
60	4.493	4.549	0,08	3,5	1	0.8	30	
61	4.914	4.973	0,08	3,5	1	1	30	
62	4.231	4.2924	0,08	3,5	1	1.2	30	
63	4.438	4.4927	0,08	3,5	1	1.4	30	
64	4.471	4.5303	0,08	3,5	1	1.6	30	
65	5.706	5.7637	0,08	3,5	1	1.8	30	
66	5.312	5.3682	0,08	3,5	1	2	30	
67	5.008	5.0659	0,08	3,5	1	2.2	30	




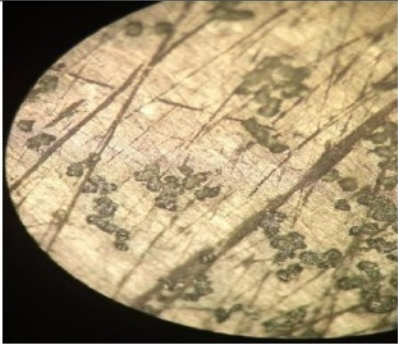
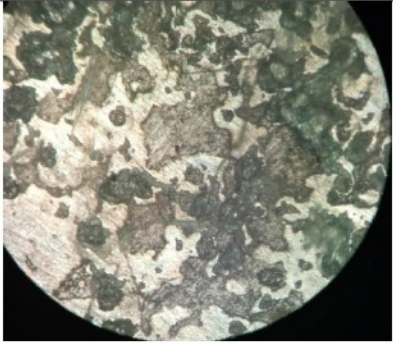
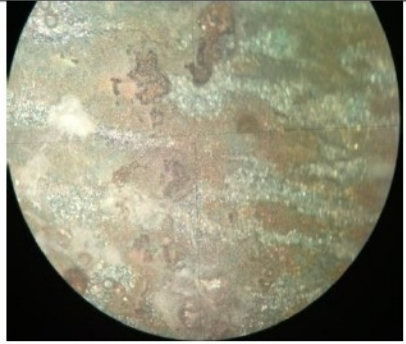
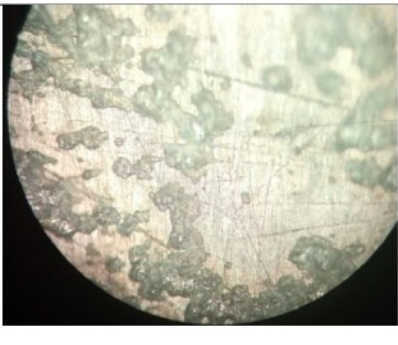

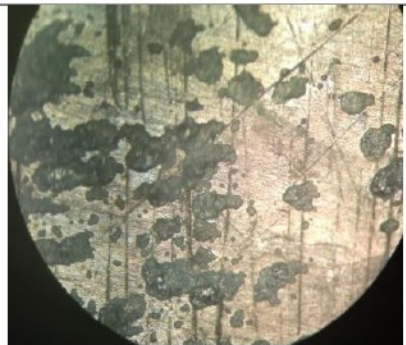
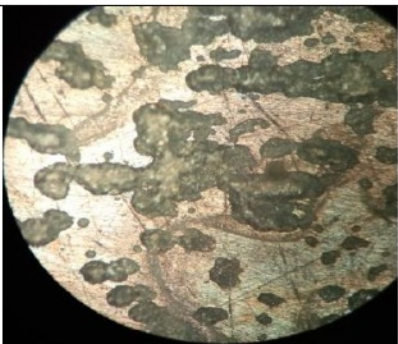

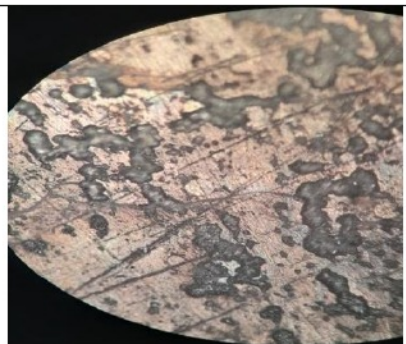
68	4.375	4.4324	0,08	3,5	1	2.4	30	
69	5.4630	5.5179	0,08	3,5	1	2.6	30	
70	4.3706	4.4294	0,08	3,5	1	2.8	30	

**Aciers revêtus en présence d'EM comme additif dans le bain électrolytique**

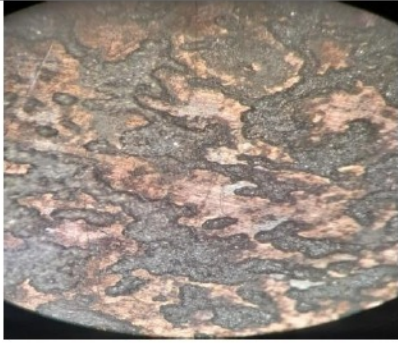
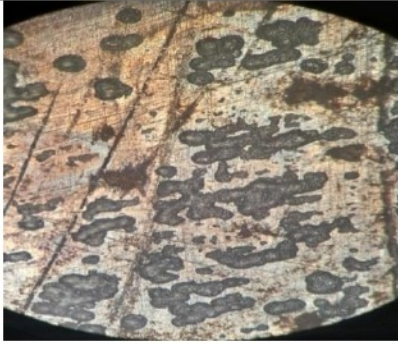

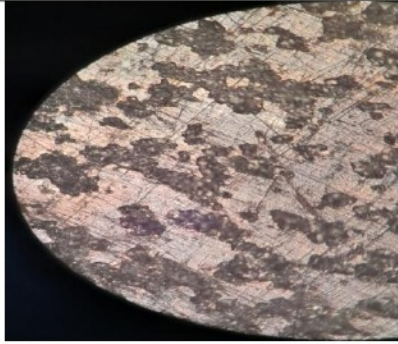
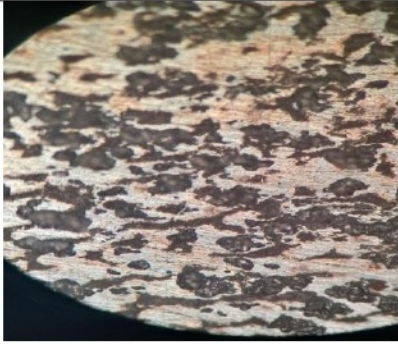
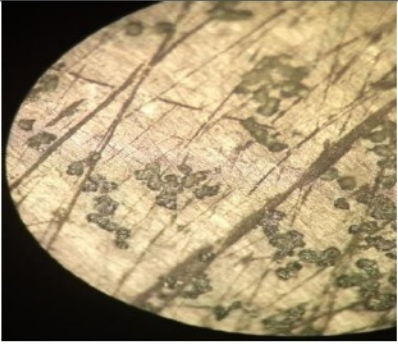
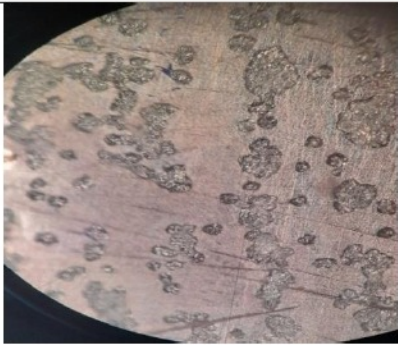

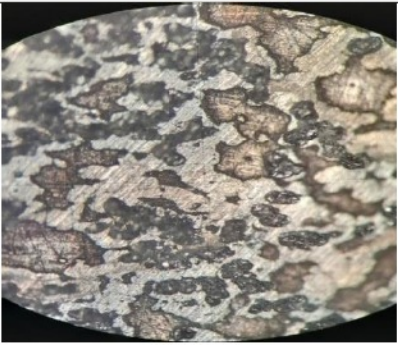
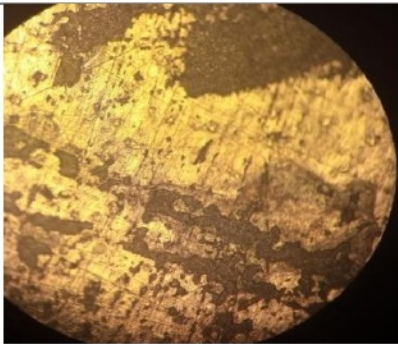
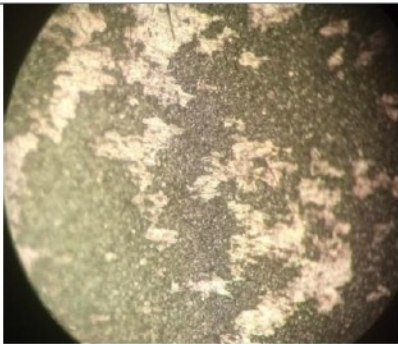
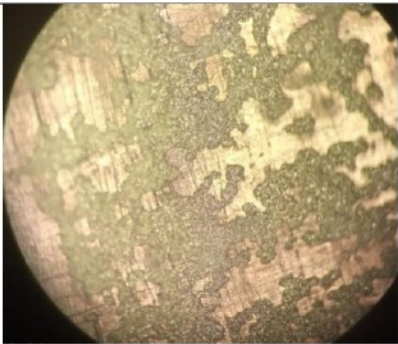
N°	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	I (A)	pH	Agitation tour/s	[Concentration] (g/L)	Temps (min)	Image
71	3.727	3.785	0,08	3,5	1	0.2	30	
72	4.4701	4.531	0,08	3,5	1	0.4	30	
73	4.089	4.148	0,08	3,5	1	0.6	30	
74	4.112	4.167	0,08	3,5	1	0.8	30	
75	5.549	5.606	0,08	3,5	1	1	30	

76	5.6302	5.6845	0,08	3,5	1	1.2	30	
77	3.860	3.9158	0,08	3,5	1	1.4	30	
78	5.3878	5.4408	0,08	3,5	1	1.6	30	
79	4.167	4.6741	0,08	3,5	1	1.8	30	
80	5.263	5.3206	0,08	3,5	1	2	30	
81	4.6148	4.672	0,08	3,5	1	2.2	30	
82	5.290	5.3501	0,08	3,5	1	2.4	30	
83	4.287	4.3447	0,08	3,5	1	2.6	30	
84	3.966	4.0230	0,08	3,5	1	2.8	30	


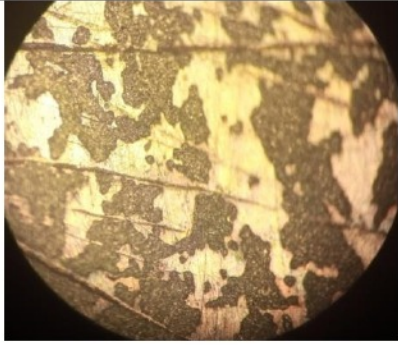
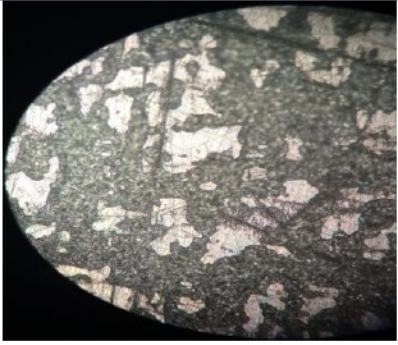
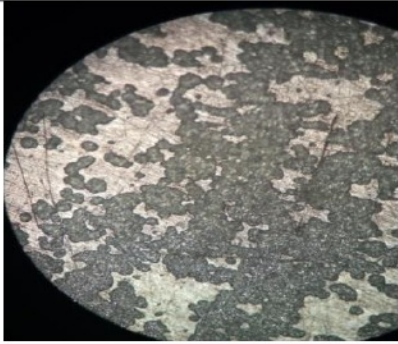
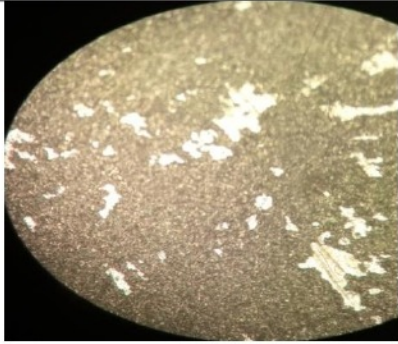
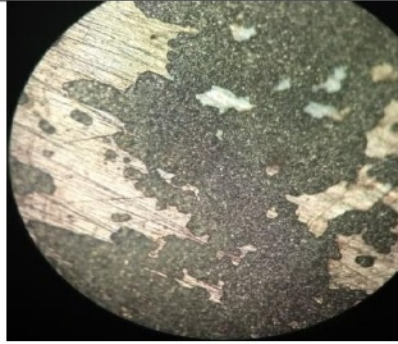
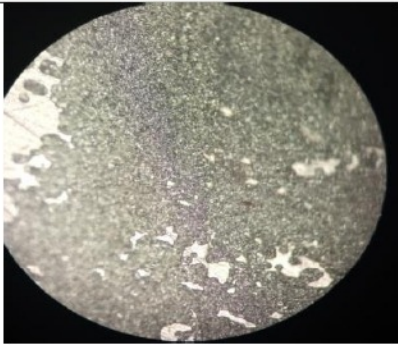
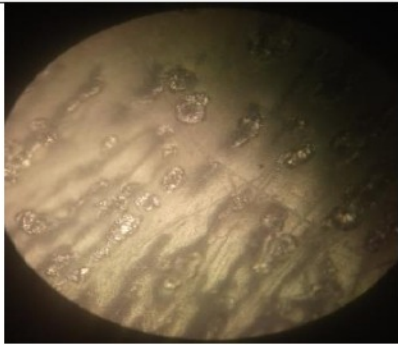
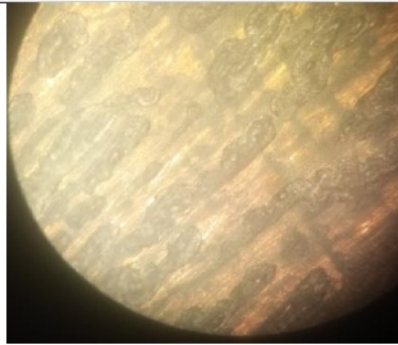
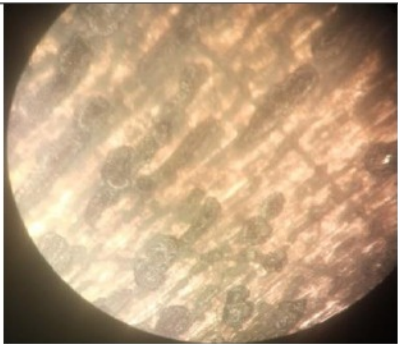
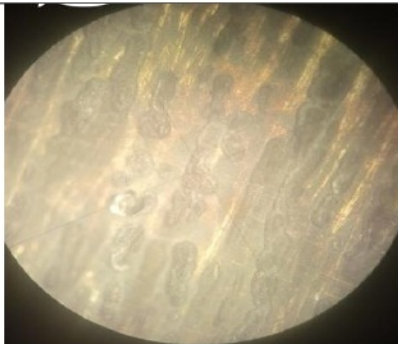
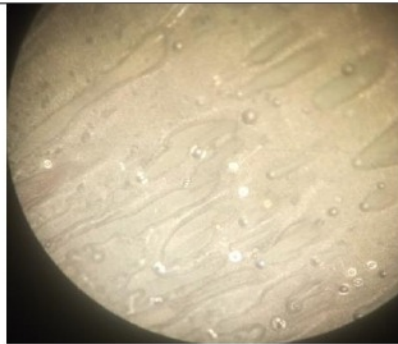


		
<b>01</b>	<b>02</b>	<b>03</b>
		
<b>04</b>	<b>05</b>	<b>06</b>
		
<b>07</b>	<b>08</b>	<b>09</b>
		
<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>


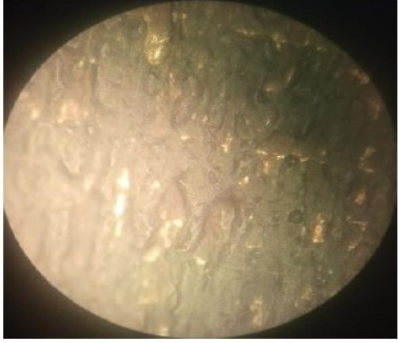
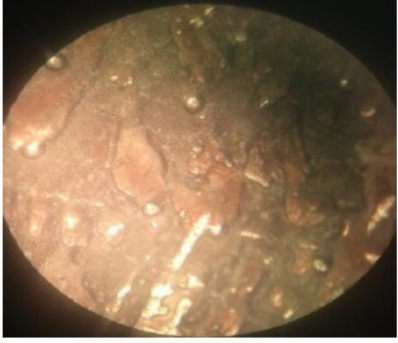
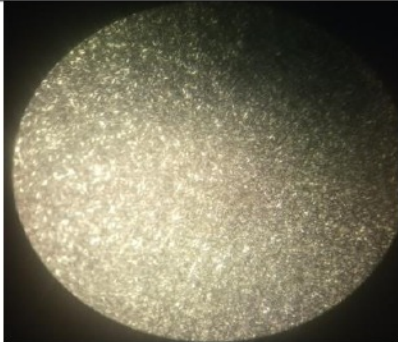

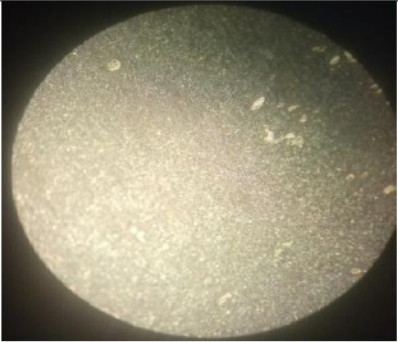
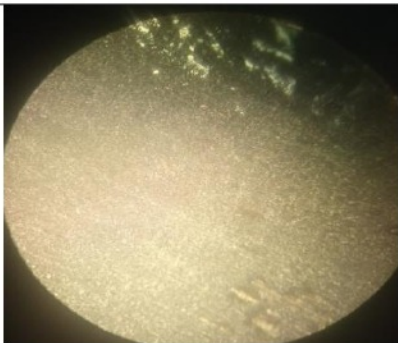
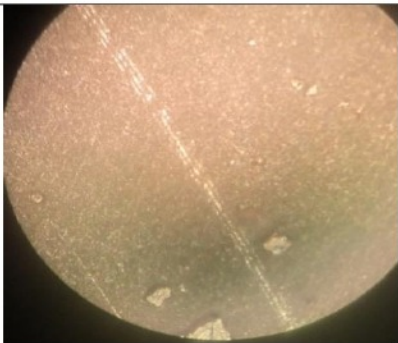
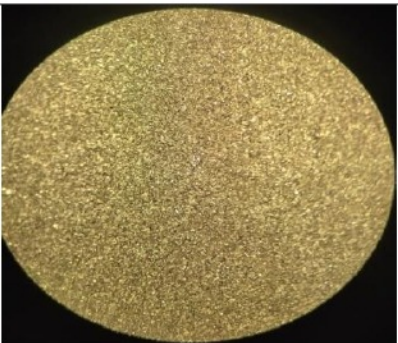
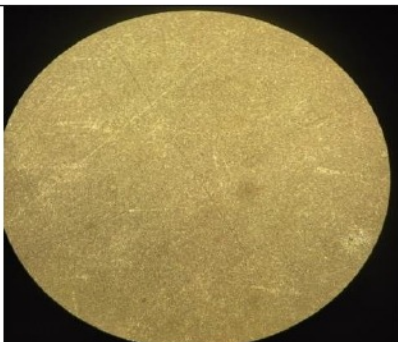
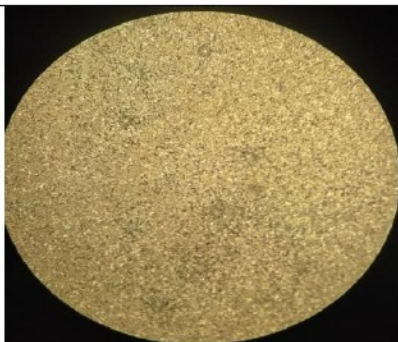
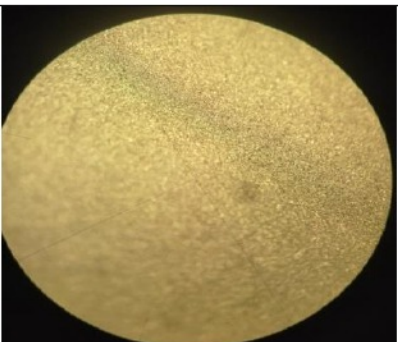


		
<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
		
<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
		
<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
		
<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>

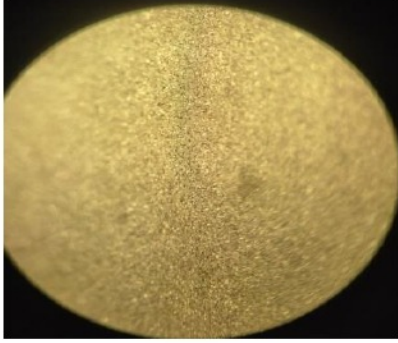
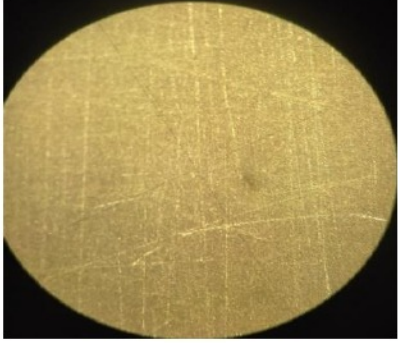
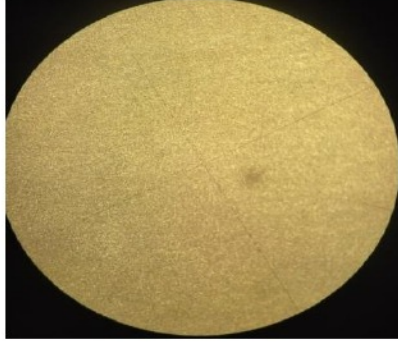
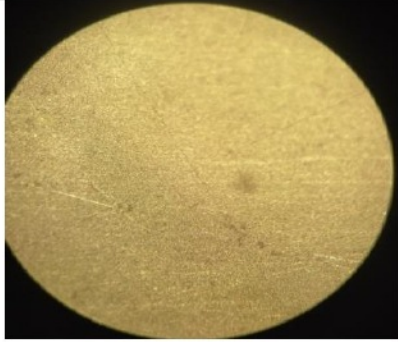
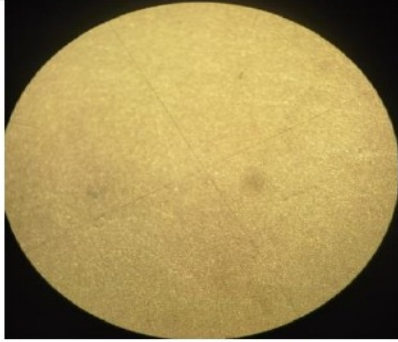
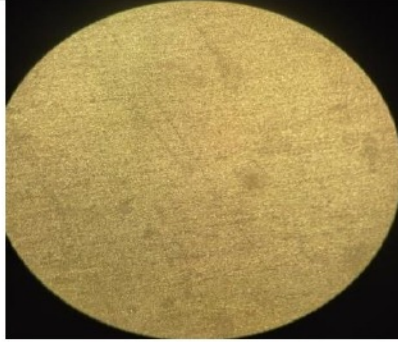
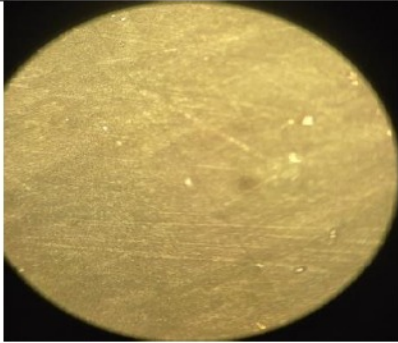
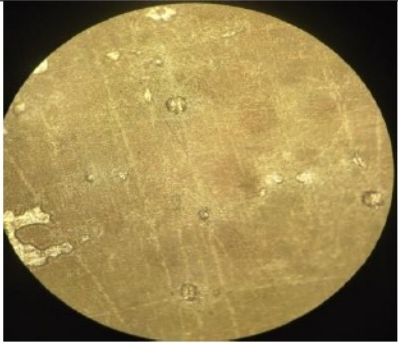
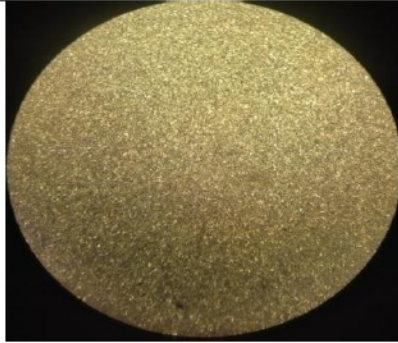
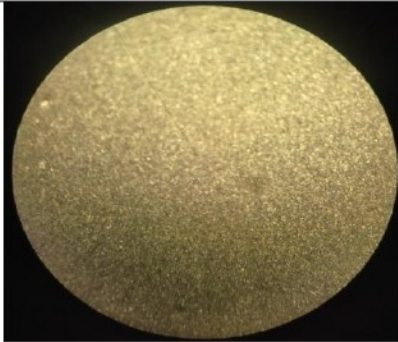
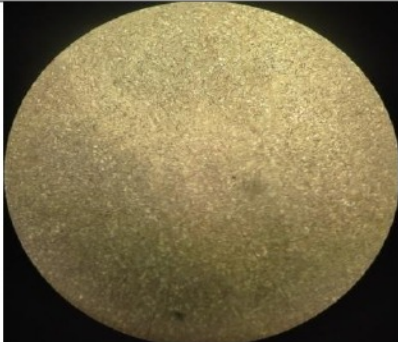
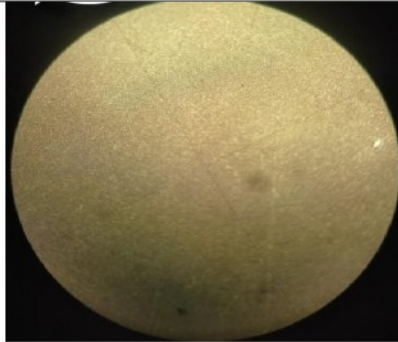


		
25	26	27
		
28	29	30
		
31	32	33
		
34	35	36

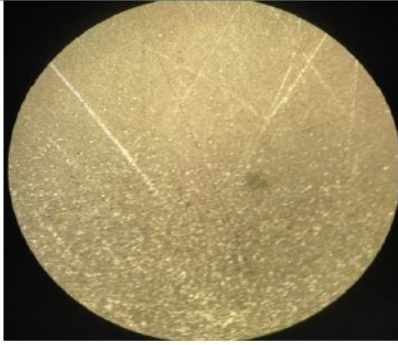
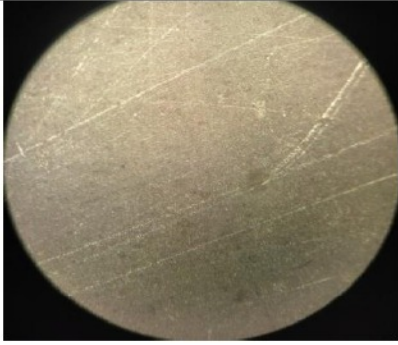
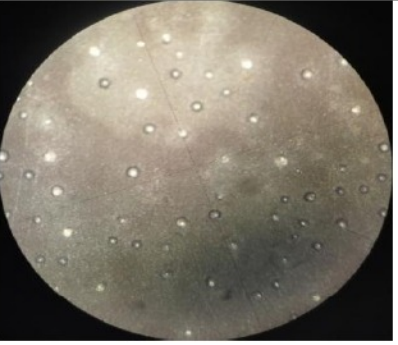
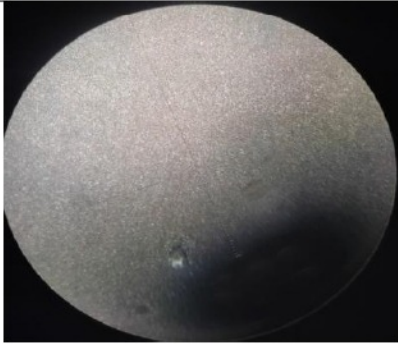
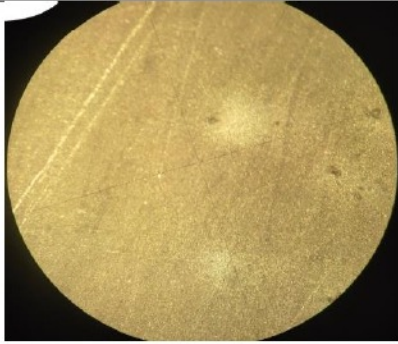
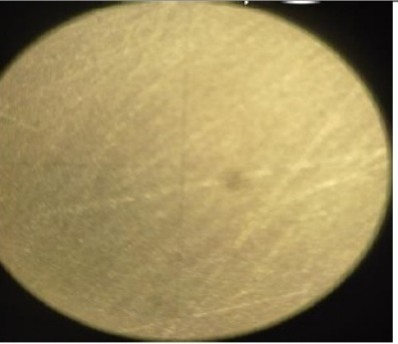
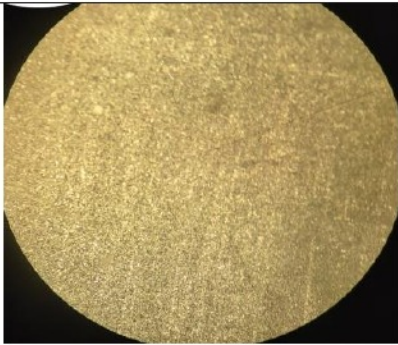
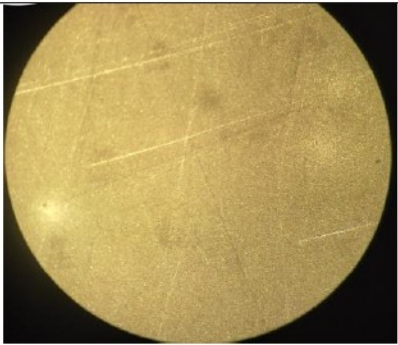
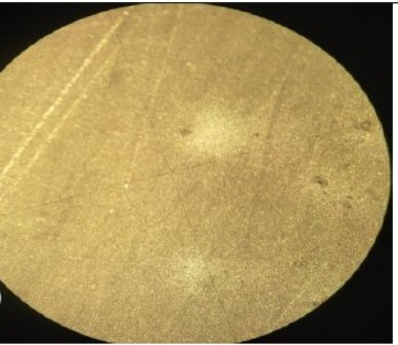
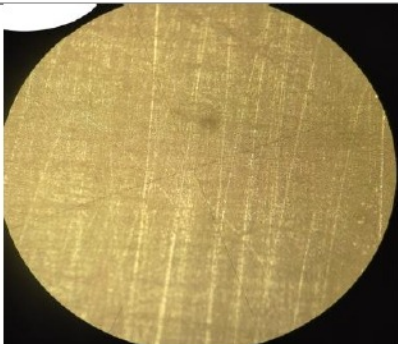
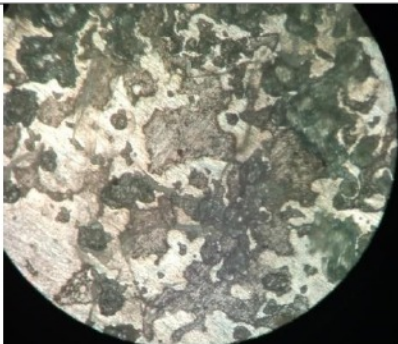
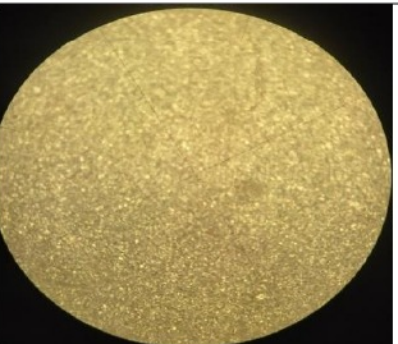


		
37	38	39
		
40	41	42
		
43	44	45
		
46	47	48

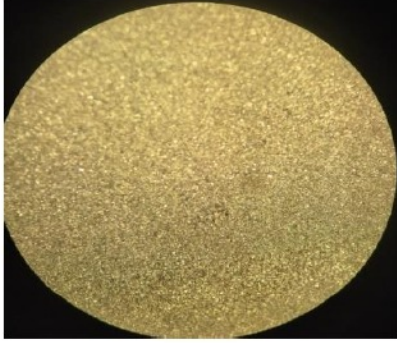
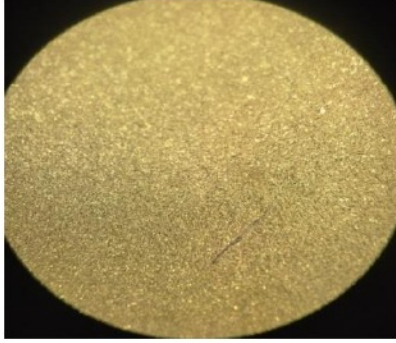
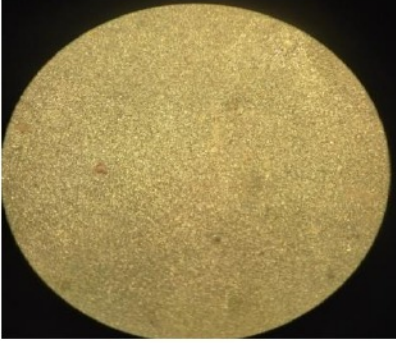
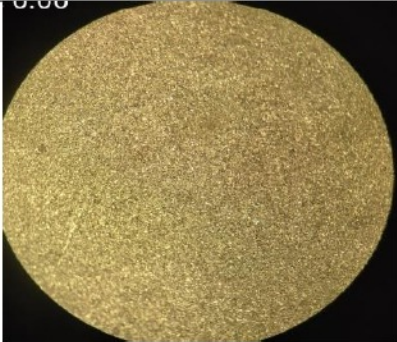
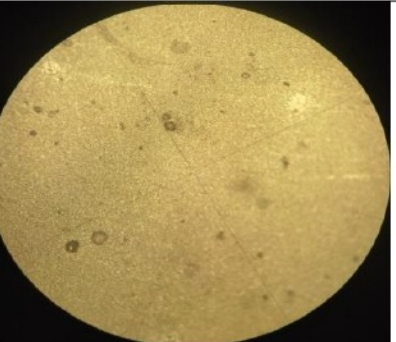
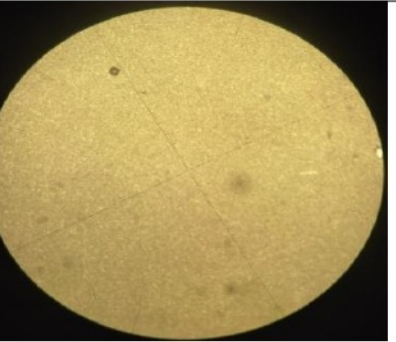
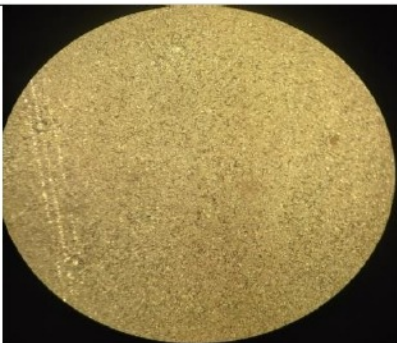
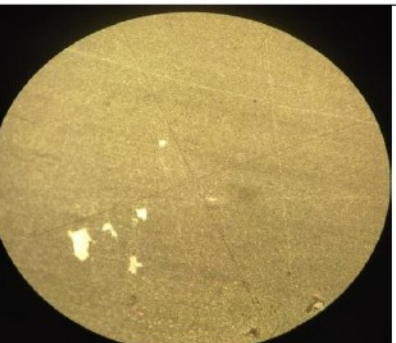
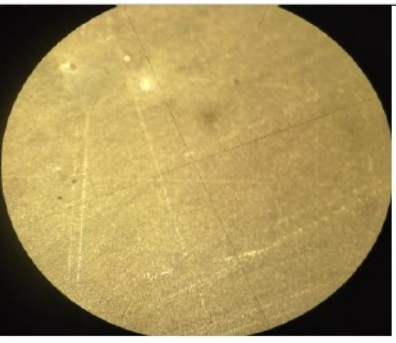
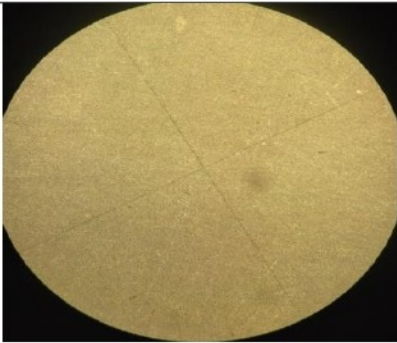
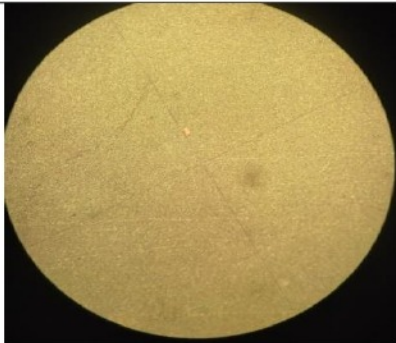
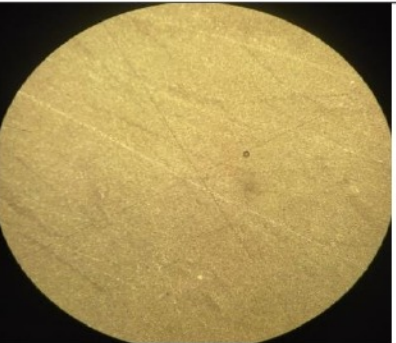


		
49	50	51
		
52	53	54
		
55	56	57
		
58	59	60



		
61	62	63
		
64	65	66
		
67	68	69
		
70	71	72



		
73	74	75
		
76	77	78
		
79	80	81
		
82	83	84