



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi-Tébessa

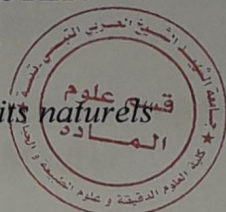
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département des sciences de la matière

### MÉMOIRE DE MASTER

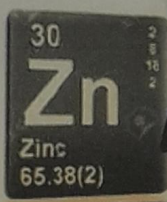
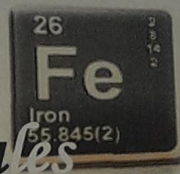
*Filière* : Chimie

*Option*: Chimie des produits naturels



*Thème*

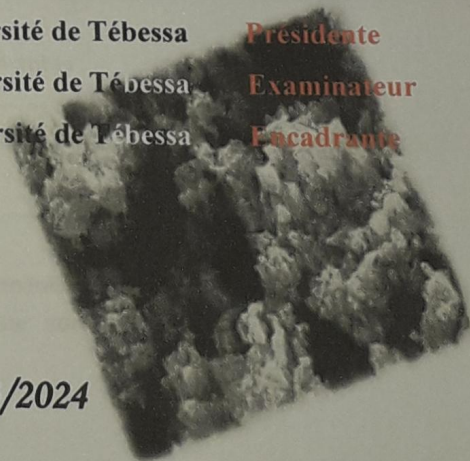
# *Etude de l'impact de nanoparticules biosynthétisées à base de plante sur l'inhibition de la corrosion d'un acier*



*Présenté par* : ALIOUA Nariman

*Devant les membres du jury* :

ZEGHIB	Assia	MCA	Université de Tébessa	Présidente
SELLAMI	Seif eddine	MCB	Université de Tébessa	Examineur
BOUDIBA	Samch	Professeur	Université de Tébessa	Encadrante



*Promotion* : 2023/2024



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Echahid Cheikh Larbi Tebéssi-Tébessa

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

Département des sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Chimie

Option: Chimie des produits naturels

Thème

*Etude de l'impact de nanoparticules biosynthétisées à base de plante sur l'inhibition de la corrosion d'un acier*

Présenté par : ALIOUA Nariman

Devant les membres du jury :

ZEGHIB	Assia	MCA	Université de Tébessa	Présidente
SELLAMI	Seif eddine	MCB	Université de Tébessa	Examineur
BOUDIBA	Sameh	Professeur	Université de Tébessa	Encadrante

Promotion : 2023/2024

---

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

---

جذبت الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO NPs) اهتمامًا متزايدًا بسبب تطبيقاتها العديدة المحتملة مقارنة باستخدام المواد الكيميائية السامة في إنتاج هذه الجسيمات النانوية، تم اعتماد طرق التصنيع الخضراء باستخدام النباتات. قمن في هذا العمل بدراسة تجريبية للفولاذ الطري E24-2 المغلف بالزنك باستخدام تركيزات مختلفة من جزيئات أكسيد الزنك النانوية (ZnONPs) التي تم تصنيعها بطريقة صديقة للمحيط باستعمال المستخلص المائي لـ *Suaeda corniculata* كمادة مضافة في الحمام الإلكتروني. تم التأكد من الحصول على الجسيمات النانوية بطرق مثل التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، ومطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، ومطياف تشتت الطاقة (EDS)، مما يؤكد تصنيع ZnONPs وفعالية المستخلص المائي لنبات *Suaeda corniculata* كعامل اختزال واستقرار في عملية التصنيع الخضراء. تم تقييم مقاومة التآكل لطبقة التغليف في مياه البحر باستخدام تقنيات مثل الاستقطاب الديناميكي والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS). أظهرت النتائج كفاءة تثبيطية معتبرة بلغت 86.39 % عند إضافة المستخلص المائي المدروس بتركيز 1.2 غم/لتر عند درجة حرارة الغرفة. بالإضافة إلى ذلك، لوحظ تحسن ملحوظ في جودة الراسب، مع التصاق قوي للطبقة المترسبة، وشبه اللامعة وسمك ملحوظ. تشير هذه النتائج إلى أن إضافة ZnONPs المُصنَّع حيويًا باستخدام المستخلص المائي لنبات *Suaeda corniculata* يحسن مقاومة التآكل للفولاذ المطلي، مما يجعل هذا المستخلص بديلاً فعالاً لحماية المعادن من التآكل.

#### الكلمات الدالة

جزيئات أكسيد الزنك النانوية، المواد المضافة، التصنيع الحيوي، الشكل، الترسيب الكهربائي، جودة الترسيب، الكفاءة المثبطة.



Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have attracted increasing interest due to their many potential applications. Faced to the use of toxic chemicals in the production of these nanoparticles, green synthesis methods using plants have been adopted. In this work, we experimentally investigated the coating of E24-2 mild steel with zinc, using different concentrations of zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) biosynthesized from the aqueous extract of *Suaeda corniculata* as additives in the electrolytic bath. The nanoparticles were characterized by different methods such as UV-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS), thus confirming the formation of ZnONPs and the effectiveness of the aqueous extract of *Suaeda corniculata* as a reducing and stabilizing agent in biosynthesis. The corrosion resistance of the coating was evaluated in seawater using techniques such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show a significant inhibitory efficiency of 86.39% with the addition of the aqueous extract studied at a concentration of 1.2 g/L at room temperature. In addition, a notable improvement in the quality of the deposit was observed, with strong adhesion of the deposited layer, semi-gloss brightness, and appreciable thickness. These results suggest that the addition of ZnONPs biosynthesized using the aqueous extract of *Suaeda corniculata* improves the corrosion resistance of coated steel, making this extract an effective alternative for the protection of metals against corrosion.

**Keywords**

Corrosion; coating; electroplating; additive; biosynthesis; zinc oxide nanoparticles; morphology; quality of deposit; inhibitory effectiveness.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NP) ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications potentielles. Face à l'utilisation de produits chimiques toxiques dans la production de ces nanoparticules, des méthodes de synthèse verte utilisant des plantes ont été adoptées. Dans ce travail, nous avons étudié expérimentalement le revêtement de l'acier doux E24-2 avec du zinc, en utilisant différentes concentrations de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) biosynthétisées à partir de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata* comme additifs dans le bain électrolytique. Les nanoparticules ont été caractérisées par des méthodes telles que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), confirmant ainsi la formation des ZnONPs et l'efficacité de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata* en tant qu'agent réducteur et stabilisant dans la biosynthèse. La résistance à la corrosion du revêtement a été évaluée dans l'eau de mer à l'aide de techniques telles que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats montrent une efficacité inhibitrice significative de 86,39 % avec l'ajout de l'extrait aqueux étudié à une concentration de 1,2 g/L à température ambiante. De plus, une amélioration notable de la qualité du dépôt a été observée, avec une forte adhérence de la couche déposée, une semi-brillance et une épaisseur appréciable. Ces résultats suggèrent que l'ajout de ZnONPs biosynthétisées à l'aide de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata* améliore la résistance à la corrosion de l'acier revêtu, faisant de cet extrait une alternative efficace pour la protection des métaux contre la corrosion.

**Mots clés**

Corrosion ; revêtement ; électrodéposition ; additif ; biosynthèse ; nanoparticules d'oxyde de zinc ; morphologie ; qualité de dépôt ; efficacité inhibitrice.

# Remerciement

*Je me lance avec un immense plaisir et un grand enthousiasme dans la rédaction de cette page. Bien plus que la fin de ce travail, cette action représente l'opportunité de me permettre une pensée sur une période très riche en événements.*

*Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude envers le bon Dieu tout-puissant pour m'avoir soutenu à surmonter toutes les difficultés rencontrées durant la période de mes études et pour m'avoir donné la force nécessaire pour accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer mon sincère remerciement à mon encadrante, Pr. BOUDIBA Sameh, professeure à l'université Echahid Cheikh Larbi Tébessi de Tébessa, pour ses conseils pertinents, son aide précieuse, sa disponibilité, sa gentillesse, ses encouragements et surtout sa patience. Je lui exprime ma gratitude pour son assistance matérielle et morale, pour son aide et son soutien. Grâce à votre esprit pédagogique et rigoureux, ainsi qu'à vos précieux conseils, j'ai pu compléter avec succès les travaux envisagés. Que Dieu tout-puissant vous bénisse santé, prospérité et bonheur.*

*Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ma thématique : leur savoir-faire et leur précieux temps sont indispensables pour améliorer mes travaux. Je suis reconnaissante pour leur apport à mon travail universitaire.*

*Tout d'abord, je souhaite exprimer ma gratitude envers le Dr. ZEGHIB Assia, maître de conférences à l'université Echahid Cheikh Larbi Tébessi de Tébessa, pour l'honneur qu'elle m'a accordée de présider mon jury de soutenance.*

*Un vif remerciement s'adresse à Dr. SELLAMI Seifeddin, maître de conférences à l'université Echahid Cheikh Larbi Tébessi de Tébessa, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter d'examiner et de juger ce travail.*





Je souhaite vivement remercier Mlle **SOLTANI Habiba**, doctorante à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, pour son co-encadrement, sa contribution inestimable, sa patience, et son dévouement, qui ont grandement contribué à la réussite de ce projet. Grâce à son soutien, j'ai pu approfondir mes connaissances et développer des compétences essentielles dans le domaine.

Je tiens à remercier vivement mes enseignants: **Pr. BOUDIBA Louiza**, professeur à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, **Dr. HANINI Karima**, maître de conférences à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, que j'ai toujours estimée, pour leur aide et soutien apporté à l'avancement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Dr. LOUAFI Okba**, maître de conférences à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, pour sa contribution à la réalisation de ce travail. Ses conseils avisés et son expertise m'ont été d'une aide précieuse dans la réussite de ce projet.

Je remercie sincèrement **Dr. CHRAJET Zinelaabidine**; maître de conférences à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, mon enseignant que j'ai toujours estimé, pour son aide, politesse, et son support moral.

Un grand merci à madame : **BENZAÏM Karima** et à Mlle **GUASSAR Chaima**, les ingénieures du Laboratoire pédagogique du département des être vivants, de notre université, pour leur accueil chaleureux.

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

J'adresse un très grand merci à madame : **BAYOUDE Randa**, doctorante à l'université Echahid Cheikh Larbi Tebessi de Tébessa, pour son aide et son soutien constants.

A tous les chers je vous dis Merci.



# Dédicace

Rien ne peut transmettre l'appréciation, l'amour, le respect ou la reconnaissance comme ces mots le pourraient.

Je dédie ce travail :

À celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs, à ma source de force, Ma mère. À mon support dans ma vie, qui m'a appris et m'a dirigé vers la gloire, Mon père.

Un grand merci pour tous vos sacrifices, votre amour, votre encouragement, votre soutien et vos prières tout au long de mes études. Cette aventure n'aurait certainement pas existé sans vous, en témoigne mon éternelle reconnaissance, que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et longue vie.

Au pilier de notre famille, le roc sur lequel nous nous sommes appuyés à travers les années, ma très chère grand-mère.

Je n'oublie jamais l'amour illimité de mes très chères sœurs Khaoula et Rania.

Avec vous, chaque épreuve est surmontée main dans la main.

À celle qui n'a pas lésiné un seul instant, à m'encourager, à me remonter le moral, à me donner un second gout et à m'accrocher à ce but qu'est la réussite dans mes études, mon amie: **SMAALI Zineb**, étudiante de master II chimie des produits naturels, je suis infiniment reconnaissant. Ta présence et ton soutien inconditionnel ont été des éléments essentiels à ma réussite académique. Je te serai éternellement reconnaissant.

Un grand merci à tous mes amis et collègues de l'université Elchahid Elchikhe Laarbi Fébessi de Fébessa : **LAJFAOUJ Wissal**, **MAAFI Nesrine**, et **Bouthaina ZERFAOUJ**, pour leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années de collaboration et de travail.

Nariman

ملخص

Abstract

Résumé

Remerciements

Dédicace

Table des matières

Liste des abréviations et des symboles

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des tableaux

INTRODUCTION 1

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 3

### SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Définition 4

I. 2. Réaction de corrosion 4

I.3. Types de corrosion 5

I. 3. 1. Corrosion chimique 5

I. 3. 2. Corrosion bactérienne 5

I. 3. 3. Corrosion électrochimique 6

I. 4. Modes de corrosion 6

I. 4. 1. Corrosion généralisée 6

I. 4. 2. Corrosion localisée 6

I.5. Facteurs favorisant la corrosion 6

I. 6. Méthodes de protection contre la corrosion 7

I. 6. 1. Protection électrochimique 7

I. 6. 2. Protection par les inhibiteurs 7

<b>I.6. 3. Protection par revêtements</b>	<b>8</b>
<b>II. ELECTRODEPOSITION</b>	<b>8</b>
<b>II. 1. Définition</b>	<b>9</b>
<b>II. 2. Principe</b>	<b>9</b>
<b>II. 3. Mécanismes</b>	<b>10</b>
<b>II. 3. 1. Transport de masse</b>	<b>10</b>
<b>II. 3. 2. Transfert de charge</b>	<b>10</b>
<b>II. 4. Influence des paramètres de dépôt sur les processus d'électrodéposition</b>	<b>10</b>
<b>II. 4. 1. Effet de la densité du courant</b>	<b>10</b>
<b>II. 4. 2. Effet du pH de la solution</b>	<b>11</b>
<b>II. 4. 3. Effet de l'agitation</b>	<b>11</b>
<b>II. 4. 4. Effet de la température</b>	<b>11</b>
<b>II. 4. 5. Effet de la composition du bain électrolytique</b>	<b>11</b>
<b>I. 4. 6. Effet de l'ajout d'additifs</b>	<b>11</b>
<b>II. 4. 6. 1. Principe et action d'un additif</b>	<b>12</b>
<b>II. 4. 6. 2. Classification des additifs</b>	<b>13</b>
<b>II. 4. 6. 3. Additifs à base des plantes</b>	<b>13</b>
<b>III. NANOPARTICULES</b>	<b>14</b>
<b>III. 1. Nanoscience</b>	<b>14</b>
<b>III. 2. Nanotechnologie</b>	<b>14</b>
<b>III. 3. Nanoparticules</b>	<b>14</b>
<b>III. 4. Propriétés générales des nanoparticules</b>	<b>15</b>
<b>II. 4. 2. Propriétés superficielles</b>	<b>15</b>
<b>III. 4. 3. Propriétés mécaniques</b>	<b>15</b>
<b>III. 4. 4. Propriétés électriques</b>	<b>16</b>
<b>III. 5. Classifications des nanoparticules</b>	<b>16</b>

<b>III. 5. 1. Classification en fonction de leurs dimensions</b>	<b>16</b>
<b>III. 5 .2. Classifications en fonction de leur origine</b>	<b>16</b>
<b>III. 5. 2. 1. Nanoparticules naturelles</b>	<b>16</b>
<b>III. 5. 2. 2. Nanoparticules anthropogènes</b>	<b>16</b>
<b>III. 5. 3. Classifications des nanoparticules en fonction de leur composition chimique</b>	<b>17</b>
<b>III. 5. 3. 1. Nanoparticules organiques</b>	<b>17</b>
<b>III. 5. 3. 2. Nanoparticules inorganiques</b>	<b>17</b>
<b>III. 5. 3. 3. Nanoparticules à base de carbone</b>	<b>18</b>
<b>III. 6. Méthodes de synthèse des nanoparticules</b>	<b>18</b>
<b>III. 7. Biosynthèse des nanoparticules (synthèse verte)</b>	<b>18</b>
<b>III. 8. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes</b>	<b>19</b>
<b>III. 8. 1. Phase d'activation</b>	<b>19</b>
<b>III. 8. 2. Phase de croissance</b>	<b>19</b>
<b>III. 8. 3. Phase de terminaison</b>	<b>19</b>
<b>III. 9. 1. Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs)</b>	<b>20</b>
<b>III. 9 .2. Applications des ZnONPs et ZnO</b>	<b>20</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>22</b>
<b>MATÉRIELS ET MÉTHODES</b>	
<b>I. MATÉRIELS</b>	<b>27</b>
<b>I. 1. Matériel végétal</b>	<b>27</b>
<b>1. 1. Présentation de Suaeda corniculata</b>	<b>27</b>
<b>I. 2. Instruments (équipements) et verreries et produits chimiques utilisés</b>	<b>28</b>
<b>I. 3. Matériau</b>	<b>28</b>
<b>I. 4. Milieux corrosif</b>	<b>29</b>
<b>I. 5. Dispositif d'électrodéposition</b>	<b>29</b>
<b>I. 5. Bains d'électrodéposition</b>	<b>30</b>



<b>II. MÉTHODES</b>	<b>30</b>
<b>II. 1. Synthèse</b>	<b>30</b>
<b>II. 1. 1. Préparation de l'extrait de la plante</b>	<b>30</b>
<b>II. 1. 1. 1. Rendement d'extraction</b>	<b>31</b>
<b>II. 1. 2. Screening Phytochimique</b>	<b>32</b>
<b>II. 1. 2. Screening Phytochimique</b>	<b>32</b>
<b>II. 1. 2. 2. Flavonoïdes</b>	<b>32</b>
<b>II. 1. 2. 3. Coumarines</b>	<b>32</b>
<b>II. 1. 2. 4. Tanins</b>	<b>32</b>
<b>II. 1. 2. 5. Triterpènes et Stérols</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 2. 6. Stéroïdes</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 2. 7. Anthocyanes</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 2. 8. Saponosides</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 2. 9. Alcaloïdes</b>	<b>33</b>
<b>II. 1. 3. Dosage des polyphénols</b>	<b>33</b>
<b>II. 2. Biosynthèse des nanoparticules à base de ZnO</b>	<b>35</b>
<b>II. 2. 1. Mécanisme de synthèse des nanoparticules</b>	<b>37</b>
<b>II. 2. 2. Techniques de caractérisation</b>	<b>38</b>
<b>II. 2. 2. 1. Spectroscopie UV-visible</b>	<b>38</b>
<b>II. 2. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</b>	<b>39</b>
<b>II. 2. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	<b>40</b>
<b>II. 3. Electrodéposition</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 1. Optimisation des paramètres de revêtement</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 1. 1. Valeur du courant</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 1. 2. Effet du pH</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 1. 3. Effet de l'agitation</b>	<b>41</b>

---

<b>II. 3. 2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 2. 1. Étude électrochimique</b>	<b>41</b>
<b>II. 3. 2. 3. Adhérence du revêtement</b>	<b>48</b>
<b>II. 3. 2. 4. Épaisseur du revêtement</b>	<b>49</b>
<b>II. 3. 2. 5. Mesure de la brillance</b>	<b>49</b>
<b>II. 3. 2. 6. Microscope optique polarisant</b>	<b>51</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>52</b>
<b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>I. RENDEMENT D'EXTRACTION</b>	<b>56</b>
<b>II. SCREENING PHYTOCHIMIQUE</b>	<b>56</b>
<b>III. DOSAGE DES POLYPHÉNOLS</b>	<b>57</b>
<b>IV. CARACTÉRISATIONS DES NANOPARTICULES</b>	<b>58</b>
<b>IV. 1. Spectroscopie UV-visible</b>	<b>58</b>
<b>IV. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)</b>	<b>59</b>
<b>IV. 3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)</b>	<b>60</b>
<b>IV. 4. Caractérisation par spectroscopie à énergie dispersive X-ray (EDS)</b>	<b>62</b>
<b>V. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT</b>	<b>64</b>
<b>V. 1. Courant</b>	<b>64</b>
<b>V. 2. pH de la solution</b>	<b>66</b>
<b>V. 3. Étude de l'effet des concentrations des NPs-ZnO comme additifs dans le bain électrolytique</b>	<b>67</b>
<b>VI. ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES</b>	<b>70</b>
<b>VI. 1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps</b>	<b>70</b>
<b>VI. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>71</b>
<b>VI. 3. Mesures de polarisation potentiodynamiques</b>	<b>74</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>78</b>

---

**CONCLUSION**

**80**

<b>Abréviation / Symbole</b>	<b>Signification</b>
<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>HCl</b>	Chlorure d'hydrogène HCl
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de sodium
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Chlorure ferrique
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorométhane
<b>NH<sub>3</sub></b>	Ammoniac
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	Acide phosphotungstique
<b>H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	Acide phosphomolybdique
<b>ZnO</b>	Oxyde de zinc
<b>ZnONPs</b>	Nanoparticules d'oxyde de zinc
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>EAQ</b>	Extrait aqueuse
<b>SE</b>	Sans Extrait
<b>UV-Visible</b>	Spectroscopie ultraviolet visible
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>EDS</b>	Spectroscopie d'énergie dispersive
<b>OCP</b>	Suivi du potentiel en circuit ouvert
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>ASTM D3359</b>	Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
<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>DIN EN ISO 2813</b>	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20 °, 60 ° et 85 °
<b>BS 3900</b>	Methods of test for paints
<b>DIN 67530</b>	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane



	surfaces of paint coatings and plastics
$\text{Fe}^{2+}$	Ion ferreux
$\text{OH}^-$	Ion hydroxyde
$\text{Zn}^{+2}$	Cation de zinc
$\text{H}_3\text{O}^+$	Ion hydronium
<b>P</b>	Phosphore
<b>S</b>	Souffre
<b>Si</b>	Silicium
<b>Al</b>	Aluminium
<b>N</b>	Azote
<b>Eocp</b>	Eocp Potentiel libre
<b>Vcorr</b>	
<b>E</b>	Potentiel
<b>Icorr</b>	Courant de corrosion
<b>Rct</b>	Résistance de transfert de charge
<b>A</b>	Absorbance
<b>I</b>	Faisceau de lumière entrant
<b>I<sub>0</sub></b>	Faisceau de lumière sortant
<b>l</b>	Epaisseur de la cuve d'analyse
<b>ε</b>	Constante de proportionnalité
<b>c</b>	Concentration
<b>t</b>	Temps
<b>m</b>	Masse
<b>CE</b>	Efficacité du courant
<b>Vcorr</b>	Vitesse instantanée de corrosion
<b>Ecorr</b>	Potentiel de corrosion
<b>Rp</b>	Résistance de polarisation
<b>Icorr</b>	Courants limites de diffusion
<b>-Zi</b>	Partie imaginaire de l'impédance
<b>+Zi</b>	Partie réelle de l'impédance et imaginaire
<b>βa</b>	pont de Tafel des réactions anodiques
<b>βc</b>	pont de Tafel des réactions cathodique
<b>F</b>	Constante de faraday
<b>R</b>	Constante universelle des gaz parfaits
<b>T</b>	Température absolue
<b>ΔM</b>	Masse de zinc déposée

<b>A</b>	Ampère
<b>G/ m<sup>2</sup></b>	Gramme par mètre carré
<b>Min</b>	Minute
<b>Tours/s</b>	Tours par seconde
<b>G/L</b>	Gramme par litre
<b>Gu</b>	Unités de gloss
<b>mg cm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup></b>	Milligramme par centimètre carré heure
<b>mv/SCE</b>	Millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturé
<b>ma.cm<sup>-1</sup></b>	Milliampère par centimètre carré
<b>mv.Dec<sup>-1</sup></b>	Millivolt par décade
<b>mm/y</b>	Millimètre par an (year)
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>g/L</b>	Gramme par litre
<b>Log</b>	Logarithme
<b>g/L</b>	Gramme par litre
<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>Ω.cm<sup>2</sup></b>	Ohm centimètre carré
<b>μF/cm<sup>2</sup></b>	Micro Faraday par centimètre carré

## LISTE DE FIGURES

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Figure I.1</b> : Principe d'action de blocage de la surface	<b>12</b>
<b>Figure I.2</b> : Principe d'action adsorption réactive	<b>13</b>
<b>Figure I.3</b> : Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	<b>15</b>
<b>Figure I.4</b> : Exemples des nanoparticules organiques	<b>17</b>
<b>Figure I.5</b> : Exemples des nanoparticules inorganiques	<b>18</b>

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

<b>Figure II.1</b> : Fleures et tigs de l' <i>Suaeda corniculata</i>	<b>28</b>
<b>Figure II.2</b> : Plaque d'acier doux	<b>29</b>
<b>Figure II.3</b> : (a) Dispositif d'électrodéposition , (b) Ajustassions de pH de bain électrolytique	<b>30</b>
<b>Figure II.4</b> : Protocole d'extraction	<b>31</b>
<b>Figure II.5</b> : Mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène	<b>34</b>
<b>Figure II.6</b> : L'acide gallique après l'incubation	<b>34</b>
<b>Figure II.7</b> : Spectrophotomètre UV-Vis XD 7500	<b>35</b>
<b>Figure II.8</b> : Protocole de biosynthèse des nanoparticules de ZnO	<b>36</b>
<b>Figure II.9</b> : Mécanisme de synthèse verte de NP cristallins de ZnO utilisant le pouvoir réducteur de l'extrait de plante	<b>37</b>
<b>Figure II.10</b> : Les étapes de formation de ZnO	<b>38</b>
<b>Figure II.11</b> : Jasco V-730 spectrophotomètre	<b>39</b>
<b>Figure II.12</b> : Instrument de l'infrarouge (Jasco FT/IR-4X)	<b>40</b>
<b>Figure II.13</b> : Différentes allures du potentiel en fonction du temps d'immersion	<b>42</b>
<b>Figure II.14</b> : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	<b>44</b>
<b>Figure II.15</b> : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple)	<b>45</b>
<b>Figure II.16</b> : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	<b>47</b>
<b>Figure II.17</b> : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	<b>48</b>

---

<b>Figure II.18</b> : Dispositif de mesures électrochimiques	<b>48</b>
<b>Figure II.19</b> : Méthode d'évaluation de l'adhérence de la couche de zinc déposée sur le substrat.	<b>49</b>
<b>Figure II.20</b> : Image du Poly Gloss mètre.	<b>50</b>
<b>Figure II.21</b> : Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Gloss mètre.	<b>50</b>
<b>Figure II.22</b> : Microscope LCD PORTABLE (G1200)	<b>51</b>
<b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>Figure III.1</b> : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.	<b>58</b>
<b>Figure III.2</b> : Résultats du dosage des polyphénols	<b>58</b>
<b>Figure III.3</b> : Spectre UV-visible des nanoparticules nouvellement synthétisée après calcination.	<b>59</b>
<b>Figure III.4</b> : Spectre FT-IR de l'extrait de la plante et des NPs-ZnO	<b>60</b>
<b>Figure III.5</b> : Images MEB de la poudre de ZnO-NPs biosynthétisées avant calcination réalisé avec différents grossissements	<b>61</b>
<b>Figure III.7</b> : Image MEB-EDS des NPs-ZnO biosynthétisé avant calcination.	<b>63</b>
<b>Figure III.8</b> : Quantité des éléments présent dans les NPs-ZnO avant calcination	<b>63</b>
<b>Figure III.9</b> : Image MEB-EDS de des NPs-ZnO biosynthétisé après calcination	<b>63</b>
<b>Figure III.10</b> : Quantité des éléments présent dans les NPs-ZnO après calcination.	<b>64</b>
<b>Figure III.11</b> : Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO.	<b>70</b>
<b>Figure III.12</b> : Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l'ajout des NPs-ZnO	<b>71</b>
<b>Figure III.13</b> : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO immergés dans l'eau de mer.	<b>74</b>

---

---

**LISTE DE SCHÉMAS****SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>Schéma I.1</b> : Différentes sous formes de corrosion localisée	<b>6</b>
<b>Schéma I.2</b> : Classement des inhibiteurs de corrosion.	<b>8</b>
<b>Schéma I.3</b> : Classification des revêtements.	<b>8</b>
<b>Schéma I.4</b> : Montage d'une cellule d'électrodéposition.	<b>9</b>
<b>Schéma I.5</b> : Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimension.	<b>16</b>

---

## LISTE DE TABLEAUX

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUES

<b>Tableau I.1</b> : Facteurs favorisant la corrosion avec quelques exemples	<b>7</b>
<b>Tableau I.2</b> : Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules	<b>18</b>
<b>Tableau I.3</b> : Applications des ZnONPs et ZnO.	<b>20</b>

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

<b>Tableau II.1</b> : Instruments, verreries et produits chimiques utilisés.	<b>28</b>
<b>Tableau II.2</b> : Valeurs référentielles de la brillance.	<b>51</b>

## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Tableau III.1</b> : Rendement d'extraction	<b>55</b>
<b>Tableau III.2</b> : Screening phytochimique de l'extrait de plante investiguée	<b>56</b>
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs d'absorbance des différentes concentrations en acide gallique.	<b>57</b>
<b>Tableau III.4</b> : Étude de l'influence du courant sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de NPs-ZnO comme additif dans le bain électrolytique	<b>65</b>
<b>Tableau III.5</b> : Étude de l'influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de NPs-ZnO comme additif dans le bain électrolytique	<b>66</b>
<b>Tableau III.6</b> : Évaluation de la masse, l'épaisseur, l'adhérence et la brillance de la couche de zinc déposée, en absence et en présence des NPs-ZnO	<b>67</b>
<b>Tableau III.7</b> : Paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO	<b>73</b>
<b>Tableau III.8</b> : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des NPsZnO.	<b>76</b>



# Introduction



La quête de solutions efficaces pour résister à la corrosion a toujours été un défi pour les industriels, ainsi que pour les chercheurs et les scientifiques. Les attaques causées par ce phénomène sont fréquemment rencontrées en ingénierie en raison des modifications du matériau, notamment de ses caractéristiques fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, apparentielles ou autres [1]. Ce processus est la destruction d'un métal due à sa réaction avec l'environnement composé d'agents corrosifs tels que l'eau et l'humidité. Ce processus naturel est devenu un problème majeur pour la plupart des métaux, entraînant des pertes économiques dues au remplacement des structures ou de l'équipement corrodés [2]. Les répercussions de ce problème sont observées dans divers secteurs en engendrant des conséquences économiques et environnementales graves [3], particulièrement dans l'industrie, où elles se traduisent par des interruptions de production, le remplacement de pièces dégradées, des accidents. Il est donc crucial de développer des techniques de protection et de prévention de la corrosion pour assurer la durabilité des équipements et des structures, et les avancées dans ce domaine sont essentielles pour garantir la sécurité et l'efficacité des infrastructures industrielles.

Différentes approches peuvent être utilisées pour protéger les matériaux contre ce phénomène naturel, telles que le choix approprié des matériaux, l'ajout d'inhibiteurs, la protection électrochimique, ainsi que l'application de revêtements non métalliques comme les peintures, les vernis, et autres revêtements organiques [4], en créant une barrière entre le matériau et l'environnement corrosif, ou encore des revêtements métalliques par électrodéposition. Cette dernière est utilisée pour réduire la corrosion des matériaux métalliques in situ par le passage d'un courant électrique sur un matériau conducteur placé dans une solution constituée d'un sel du métal protecteur à déposer sur l'acier [5]. Son concept de base est de séparer l'acier de l'environnement corrosif en apposant une couche d'un métal hautement résistif, généralement du zinc [6]. L'électrodéposition de zinc sur l'acier doux est une méthode largement employée dans la protection contre la corrosion [7].

Le développement de revêtements nécessite l'incorporation de petites quantités de substances organiques synthétiques dans les bains électrolytiques, bien que leur nature toxique limite leur polyvalence [8, 9]. Ces additifs peuvent provoquer des changements

variés dans la morphologie des dépôts obtenus, comme un dépôt lisse, brillant, compact ou adhérent [10]. Afin d'utiliser les additifs en évitant leur toxicité et en respectant l'environnement, la tendance des recherches actuelles opte pour l'utilisation d'additifs d'origine naturelle non toxiques, facilement disponibles, respectueux de l'environnement, bon marché et biodégradables [11].

L'apport de nouvelles technologies plus efficaces utilisant des nouveaux matériaux dans la lutte contre la corrosion, et surtout, avec le peu de travaux antérieurs rapportant l'utilisation des nanoparticules bio-synthétisées dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, nous a motivé à étudier la résistance à la corrosion d'un acier doux revêtu de zinc en utilisant des nanoparticules d'oxyde de zinc bio-synthétisées en présence de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata* comme additif dans le bain électrolytique.

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale résumant les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagées, ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la corrosion, les méthodes de protection contre la corrosion, des généralités sur le procédé de revêtement par électrodéposition, les additifs utilisés dans le bain électrolytique de revêtement, les nanoparticules, leur classification et de leurs propriétés, les méthodes de synthèse des nanoparticules, pour terminer avec des généralités sur l'oxyde de zinc et les NPs d'oxyde de zinc avec leurs applications.
- ✓ Nous présenterons dans le second chapitre, la partie expérimentale de notre travail, où on décrit la méthode de la biosynthèse des nanoparticules et leur caractérisations, l'optimisation des meilleurs conditions opératoires offrant les meilleurs revêtements, pour arriver à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion des aciers doux revêtus en présence des nanoparticules obtenus à partir de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata*, employés comme additifs dans le bain d'électrodéposition par les méthodes électrochimiques (courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance).
- ✓ Le troisième chapitre discutera les résultats obtenus lors de cette étude.

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Aidaoui, E., *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*, 2020, Université Mohamed Khider–Biskra. Thèse (doctorat).
2. Ong, G., Kasi, R., and Subramaniam, R., *A review on plant extracts as natural additives in coating applications*, 2021, Progress in Organic Coatings. **151**: p. 106091.
3. Faustin, M., *Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique IM: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)*, 2013, Antilles-Guyane. Thèse (doctorat).
4. 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, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Thèse (doctorat)
5. Basile, F., Patricia, B., Giuseppe, F., Erika, S., Domenica, T., et Angelo, V., *A novel electrochemical route for the catalytic coating of metallic supports*, in *Studies in surface science and catalysis*, 2010, Elsevier. p. 51-58.
6. Bicelli, L., Bozzini, B., Mele, C., D'urzo, L., *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition*, 2008, International Journal of Electrochemical Science. **3(4)**: p. 356-408.
7. Attabi, S., Majda, M., Yasmina, T., Ibrahim, A., Baraa, H., et Hicham E., *Electrochemical and tribological behavior of surface-treated titanium alloy Ti–6Al–4V*, 2019, Journal of Bio-and Tribo-Corrosion. **5**: p. 1-11.
8. Elmsellem, H., El Ouadi, Y., Majda, M., Hajar, B., Hanae, S., Abdelouahed, A., Ahmed, A., Abdel-Rahman, I., Heri, S., et Belkheir, H., *A natural antioxidant and an environmentally friendly inhibitor of mild steel corrosion: a commercial oil of basil (*ocimum basilicum L.*)*, 2019, Journal of Chemical Technology & Metallurgy. **54(4)**
9. Loto, R., *Surface coverage and corrosion inhibition effect of *Rosmarinus officinalis* and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions*, 2018, Results in Physics. **8**: p. 172-179.
10. Belbah, H., *Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, 2018, Université 8 Mai 1945 Guelma. Thèse (doctorat)
11. Hafez, B., Mokhtari, M., Elmsellem, H., et Steli, H., *Environmentally friendly inhibitor of the corrosion of mild steel: Commercial oil of *Eucalyptus**. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2019. **8(3)** : p. 573-585.

# Chapitre 1

## *Synthèse Bibliographique*





Le terme "corrosion", provenant du latin "corrodere", signifiant "attaquer", est un enjeu coûteux en science des matériaux touchant divers secteurs industriels, notamment les installations maritimes, les industries pétrolières, chimiques, du génie civil, électriques, nucléaires, sanitaires, et agroalimentaires, sans oublier son impact environnemental. Dans la vie quotidienne, et en raison de l'exposition à l'humidité et aux produits chimiques, les voitures, les clous, les tuyaux, les casseroles, les cuves, et les pelles peuvent se corroder [1-3]. Il est alors important de prendre des mesures de prévention telles que l'application de revêtements protecteurs ou la maintenance régulière pour prolonger la durée de vie de ces objets. Pour illustrer plus clairement ce problème, quelques concepts essentiels seront abordés ci-après.

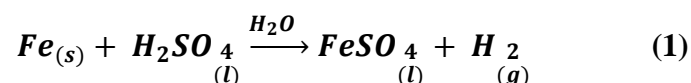
## I. 1. Définition

La corrosion est définie par la NACE (National Association of Corrosion Engineers) comme la dégradation d'un matériau, généralement métallique, suite à une réaction avec son environnement. Il s'agit d'un milieu gazeux (oxygène de l'air), liquide (eau de mer), sous contraintes dans de tels milieux, ou même biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles chimiques ou pétrochimiques ou d'extraction pétrolière) [4]. De plus, la corrosion est un phénomène qui résulte de l'interaction complexe entre un métal et son environnement de manière physico-chimique, qui conduit à une altération provoquant des changements dans les propriétés du métal et souvent une dégradation de sa fonctionnalité, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [5]. La corrosion n'est donc pas une propriété du matériau seul ni du milieu seul, mais le résultat d'une interaction entre ces deux agents.

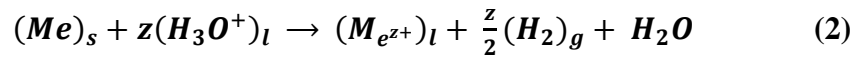
## I. 2. Réaction de corrosion

La corrosion est un phénomène impliquant une réaction couplée entre une anode et au moins une cathode. À l'anode, se déroule la réaction d'oxydation, tandis que la réduction se produit à la cathode. Pour illustrer ce phénomène, on peut commencer par la corrosion acide, en prenant comme exemple typique le fer dans une solution diluée d'acide sulfurique [6].

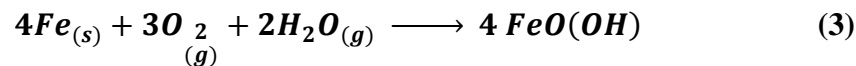
L'équation de la réaction est la suivante :



L'équation de la réaction pour la corrosion acide de n'importe quel métal, "Me" (quelle que soit la nature de l'acide) est la suivante :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux résulte généralement de leur réaction avec l'oxygène. Par exemple, l'exposition du métal à l'air et à l'humidité lui donne la formation de l'hydroxyde de fer, comme le montre l'équation suivante [7]:



En l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux ne devient corrosif qu'à une température élevée. C'est la raison pour laquelle on distingue la corrosion humide (qui se produit à température ambiante) de la corrosion sèche (qui se produit à des températures élevées) [7].

### **I. 3. Types de corrosion**

En fonction de la nature du milieu avec lequel le matériau rentre en interaction, il y a divers types de corrosion : chimique, bactérienne et électrochimique... etc.

#### **I. 3. 1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique résulte d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et un agent corrosif gazeuse ou liquide. Elle n'intervient pas dans le passage d'un courant [8]. Dans ce type de corrosion, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en une seule action. En d'autres termes, les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [9].

#### **I. 3. 2. Corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne, également appelé bio-corrosion, est une attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes [8]. Ce type de corrosion résulte des activités microbiennes produisant les principaux agents de ce phénomène, tels que les sulfures et les acides organiques ou inorganiques. Les bactéries jouent un rôle primordial en accélérant un processus déjà établi ou en créant des conditions favorables à son

établissement. Ce type de corrosion est favorisé par les eaux stagnantes, le sol, et les produits organiques [10].

### I. 3. 3. Corrosion électrochimique

Ce type de corrosion s'effectue dans un milieu liquide et est généralement accompagné d'une corrosion électrochimique. Cela se manifeste principalement par l'oxydation d'un métal en ions ou en oxydes et par la réduction de l'agent corrosif existant dans la solution électrolytique, avec un transfert de charge en présence d'une circulation d'un courant électrique [11].

## I. 4. Modes de corrosion

### I. 4. 1. Corrosion généralisée

Cette forme de corrosion se manifeste de manière uniforme (la même vitesse) en tous points du métal, entraînant une diminution régulière de son épaisseur ou simplement un changement de coloration (ternissement) [12].

### I. 4. 2. Corrosion localisée

La corrosion localisée se déroule dans des zones spécifiquement anodiques d'une surface ou d'une structure métallique. Contrairement à la corrosion uniforme, elle permet de distinguer clairement les endroits anodiques à ceux cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et pose plus souvent de problèmes aux ingénieurs que la corrosion uniforme [13, 14]. Ce type de corrosion présente différentes sous formes qui sont illustrées dans le schéma I.1 ci-dessous [12]:

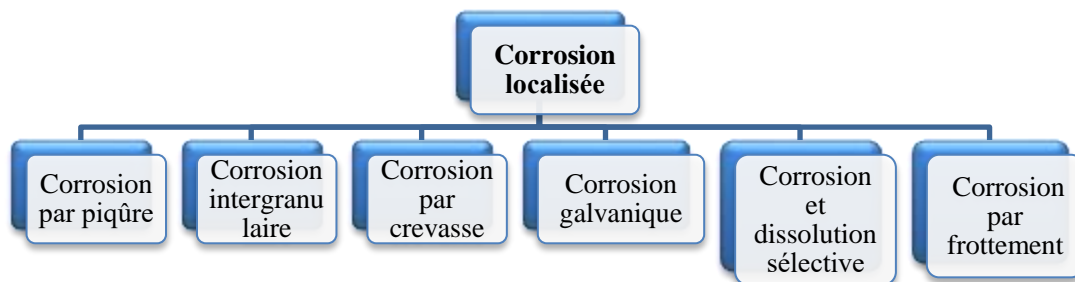


Schéma I.1 : Différentes sous formes de corrosion localisée.

## I. 5. Facteurs favorisant la corrosion

Quelles que soient les causes de la corrosion, plusieurs facteurs peuvent l'aggraver. On peut citer quelques exemples, qui sont regroupés dans le tableau I.1 [15].

**Tableau I.1** : Facteurs favorisant la corrosion avec quelques exemples.

Facteurs	Exemples
<b>Chimiques et biologiques</b>	Teneur en oxygène
	Teneur en gaz dissous
	Présence de bactéries
<b>Paramètres physiques</b>	pH du milieu, salinité
	Température
	Pression, chocs, frottements
<b>Métallurgiques</b>	Composition de l'alliage
	Procédés d'élaboration
	Impuretés
	Traitement thermique
	Traitement mécanique
<b>Définissant les conditions d'emploi</b>	Etat de la surface
	Forme des pièces
	Procédés d'assemblage
<b>Dépendant du temps</b>	Vieillessement
	Tensions mécaniques
	Modification des revêtements protecteurs

## I. 6. Méthodes de protection contre la corrosion

Puisque la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque du métal, mais une caractéristique de l'interface entre le métal et son environnement, diverses méthodes existantes sont utilisées pour lutter contre ce phénomène.

### I. 6. 1. Protection électrochimique

Elle consiste à intervenir de manière contrôlée dans les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors de la corrosion. Cette méthode impose au métal un potentiel suffisamment bas pour rendre la vitesse de corrosion négligeable, voire nulle [16].

### I. 6. 2. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance ajoutée à faible concentration au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau à protéger [17]. Ils peuvent être utilisés dans les milieux acides, les eaux salines, etc. On peut les classer comme suit (Schéma I.2) [18] :

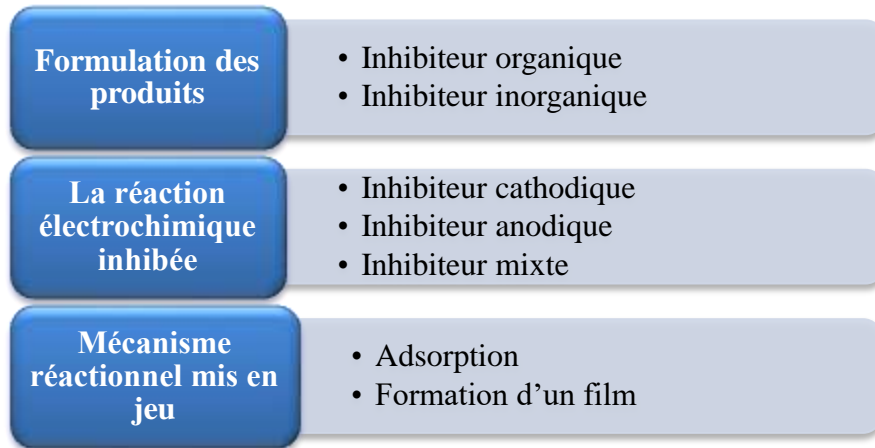


Schéma I.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

### I.6. 3. Protection par revêtements

Le revêtement, dont la fonction est d'isoler le métal de son environnement corrosif, doit être continu, adhérent, et inerte vis-à-vis l'environnement. Pour ce faire, les surfaces à protéger doivent être rigoureusement traitées, ce qui implique l'élimination de toutes les traces d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue complètement son rôle de barrière au passage des électrons [15]. Les revêtements peuvent être classés en deux types qui sont illustrées dans le schéma I.3.

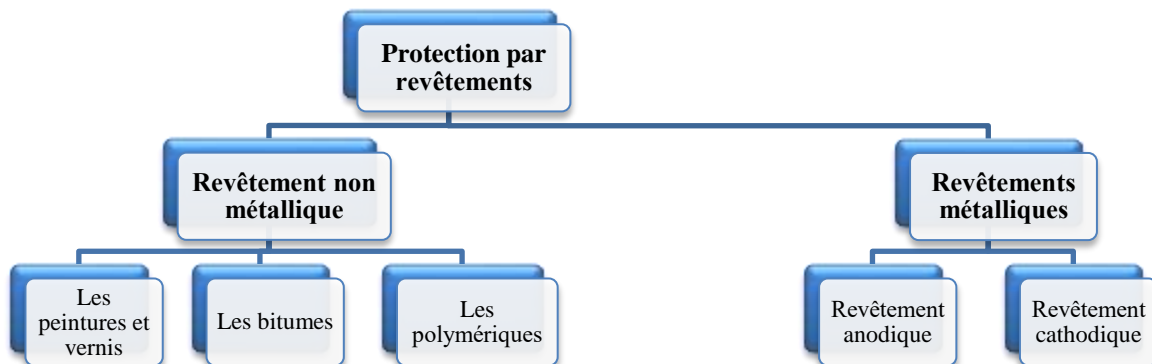


Schéma I.3 : Classification des revêtements.

## II. ELECTRODEPOSITION

L'électrodéposition a été étudiée et utilisée pendant plus de 200 ans, depuis que Luigi Brugnatelli l'a employée en 1805 pour former des couches décoratifs et protectrices. C'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de la microscopie électronique et

la nanotechnologie, que l'électrodéposition a connu un essor majeur en tant que méthode de fabrication de matériaux à l'échelle nanométrique. Ces avancées ont permis d'explorer de nouvelles applications dans des domaines tels que l'électronique, la médecine, et l'énergie [19].

## II. 1. Définition

L'électrodéposition d'un métal, qui se trouve sous forme ionique ou en suspension en tant qu'oxydes dans un bain électrolytique, consiste à réduire ces espèces pour former un métal sur une électrode. L'électrode où se produit cette réduction est appelée cathode, tandis que l'électrode où se déroule l'oxydation est appelée anode (Schéma I.4) [20]. Ce processus implique le dépôt d'une couche métallique sur un substrat conducteur, à l'aide d'un bain électrolytique contenant les ions métalliques à déposer et une source de courant [21].

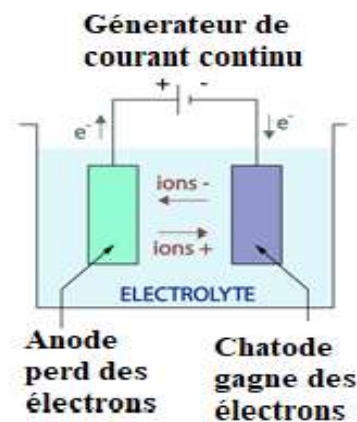
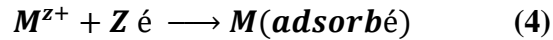


Schéma I.4 : Montage d'une cellule d'électrodéposition.

## II. 2. Principe

Le principe de l'électrodéposition implique l'immersion d'une anode et d'une cathode, connectées à une source de courant, dans une cellule d'électrolyse contenant un bain électrolytique conducteur contenant des ions du métal "Me" à déposer. Le courant provoque la migration des espèces positives vers la cathode, où le métal se dépose [22]. En résumé, la déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique se déroulant en quelques étapes. Ce processus conduit à la réduction des ions dissous  $M^{Z+}$  en atomes métalliques M, lesquels sont ensuite incorporés dans le réseau cristallin du substrat selon la réaction globale suivante [23] :





### II. 3. Mécanismes

Il est possible de déposer un métal sur une électrode métallique si l'électrolyte contient un sel de ce métal à un potentiel spécifique. Ce procédé est généralement considéré comme comprenant plusieurs étapes intermédiaires, dont les principales sont décrites ci-dessous [24, 25].

#### II. 3. 1. Transport de masse

Dans ce processus, les substances consommées ou produites lors de la réaction à l'électrode sont transportées soit de l'électrolyte vers la surface de l'électrode, soit de la surface de l'électrode vers l'électrolyte. Le transport de matière de l'électrolyte vers l'interface électrochimique se compose de trois contributions distinctes. Ces contributions sont la migration, la diffusion et la convection.

#### II. 3. 2. Transfert de charge

Le transfert de charges est un processus qui se déroule à l'interface entre l'électrode et la solution, dans une région très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique. Il est généralement considéré comme un phénomène complexe, où les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se déchargent sur la surface de l'électrode [24]. Le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution est souvent schématisé selon la réaction suivante [26] :



### II. 4. Influence des paramètres de dépôt sur les processus d'électrodéposition

Le dépôt électrolytique offre une méthode adaptable et puissante pour le revêtement de surface. Les propriétés importantes des électrodépositions comprennent (la résistance à l'usure, la dureté, la ductilité, la porosité, et l'adhérence du revêtement) peuvent être ajustées en fonction de divers paramètres qui sont décrites ci-dessous [27].

#### II. 4. 1. Effet de la densité du courant

L'effet de la densité de courant sur la structure des dépôts électrodéposés est crucial car

elle entraîne une modification significative du potentiel cathodique. Lorsque la densité de courant augmente, la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ces germes soit modifiée. En effet, l'accélération de l'électrolyse entraîne une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [28].

#### **II. 4. 2. Effet du pH de la solution**

Le pH du bain électrolytique joue un rôle essentiel en raison de son impact sur l'efficacité du courant, le dégagement d'hydrogène, et la précipitation d'hydroxydes. Il détermine le bilan de masse électrochimique et la concentration relative des différents composés formés par les espèces électroactives [27].

#### **II. 4. 3. Effet de l'agitation**

Dans la plupart des situations, l'agitation de la solution est favorable car elle favorise le transport des ions vers le substrat et réduit l'épaisseur de la couche de diffusion. Cette agitation réalisée à l'aide d'agitateurs magnétiques, par l'introduction d'air comprimé ou par ultrasons est également très efficace.

#### **II. 4. 4. Effet de la température**

L'élévation de la température influe directement sur la vitesse de formation et de croissance des cristaux, ainsi que sur la vitesse de diffusion. Ce paramètre influence également la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité [29].

#### **II. 4. 5. Effet de la composition du bain électrolytique**

Les propriétés et le processus de dépôt sont également influencés par la concentration des ions réactifs (électroactifs). La déposition à partir de solutions diluées à un potentiel spécifique résulte en des revêtements à grain plus fine et à un taux de dépôt plus bas. Les cations et anions de la solution non impliqués dans les réactions des électrodes peuvent néanmoins influencer le processus d'électrodéposition en s'adsorbant sur le substrat, ce qui modifie la force ionique et la conductivité de la solution [27].

#### **II. 4. 6. Effet de l'ajout d'additifs**

Pour obtenir les revêtements, il est nécessaire d'ajouter de faibles concentrations d'additifs dans le bain d'électrolyse. Ces agents altèrent les mécanismes d'électrodéposition en influençant sélectivement le taux de germination et/ou de croissance. L'utilisation

d'additifs se traduit par une réduction de la rugosité de surface, un renforcement de la dureté, une amélioration de la brillance, et une meilleure formation des dépôts [15].

#### II. 4. 6. 1. Principe et action d'un additif

Les additifs peuvent être organiques ou inorganiques, sous forme de molécules fonctionnelles ou de polymères, et remplissent divers rôles dans le bain électrolytique ; ils peuvent agir comme brillanters, affineurs, nivelants ou inhibiteurs de corrosion. Bien que les additifs soient variés et remplissent plusieurs rôles, Franklin distingue trois types de mécanismes d'action [30].

##### a) Blocage de la surface

Le principe de ce mécanisme est que l'additif s'adsorbe à la surface et bloque complètement certains sites de transfert de charge [31].

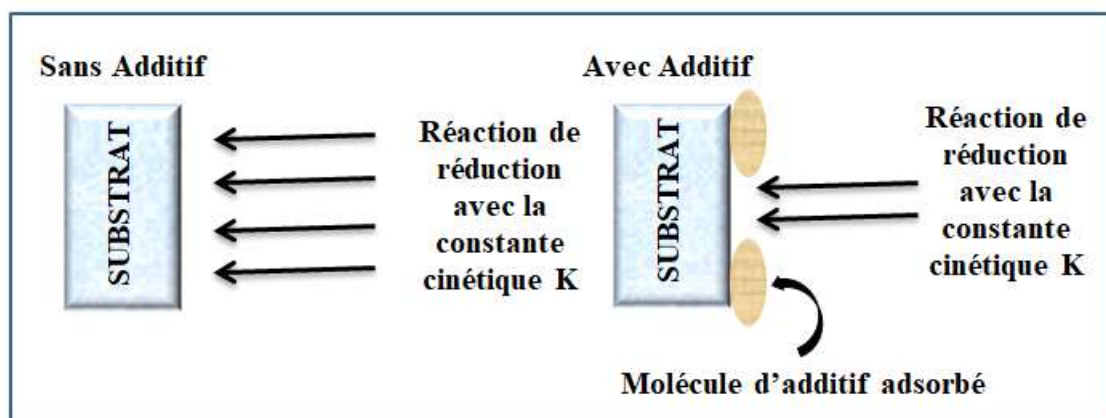


Figure I.1 : Principe d'action de blocage de la surface.

##### b) Complexation en solution

L'additif complexe l'espèce électroactives en solution. Dans ce cas, c'est l'étape de décomplexations qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatomer [31].

##### c) Adsorption réactive

Le principe est que l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de la réaction sur certains sites [31].

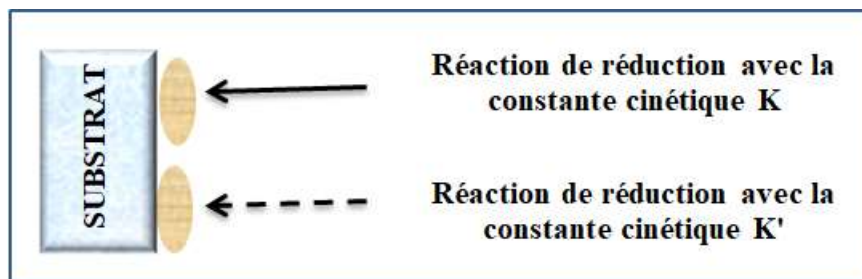


Figure I.2 : Principe d'action adsorption réactive.

#### II. 4. 6. 2. Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés selon leurs effets sur les dépôts, en trois catégories :

##### a) Agent mouillant

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou de nettoyer sa surface en éliminant les espèces bloquantes, telles que les contaminants organiques et les bulles de  $H_2$  [32].

##### b) Affineur-brillanteur

La brillance est l'une des qualités les plus recherchées dans un dépôt électrolytique, notamment pour les revêtements décoratifs. La plupart des additifs agissent par interaction avec la surface cathodique via le phénomène d'adsorption, en particulier pour les métaux de transition. Les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées [33, 34].

##### c) Nivelant

Ces additifs inhibent certains sites présents à la surface de la cathode, notamment les points élevés. Ainsi, la déposition du métal se fait dans les cavités, car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Cela conduit à un nivellement du dépôt [32].

#### II. 4. 6. 3. Additifs à base des plantes

Les additifs synthétiques sont fréquemment utilisés dans les bains électrolytiques. Cependant, la majorité de ces substances sont toxiques et présentent des dangers considérables pour la santé humaine et l'environnement. Parmi ces additifs, on peut citer le furfural et la thiourée, deux additifs très toxiques, qui sont souvent utilisés dans les bains de zincage [30]. En raison de la toxicité de ces composés, les scientifiques ont été incités à

substituer ces produits par d'autres à base de plantes, offrant de bonnes propriétés de dépôt et de résistance à la corrosion [35].

### **III. NANOPARTICULES**

La science et la technologie à l'échelle nanométrique, souvent appelées "nanosciences" ou "nanotechnologies", sont les sciences et l'ingénierie effectuées sur les matériaux nanométriques (1-100 nm) pour l'avancement de la science [36]. Les nanotechnologies offrent des possibilités innovantes pour créer de nouveaux matériaux et dispositifs aux propriétés uniques à l'échelle nanométrique. Ces matériaux de taille nanométrique attirent l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés distinctives et exceptionnelles par rapport à la forme en vrac du même matériau. Ces particularités distinctives font du monde des nanomatériaux un domaine de recherche en constante évolution en essayant d'inventer de nouvelles techniques de production de ces nanomatériaux de taille et de forme contrôlées.

#### **III. 1. Nanoscience**

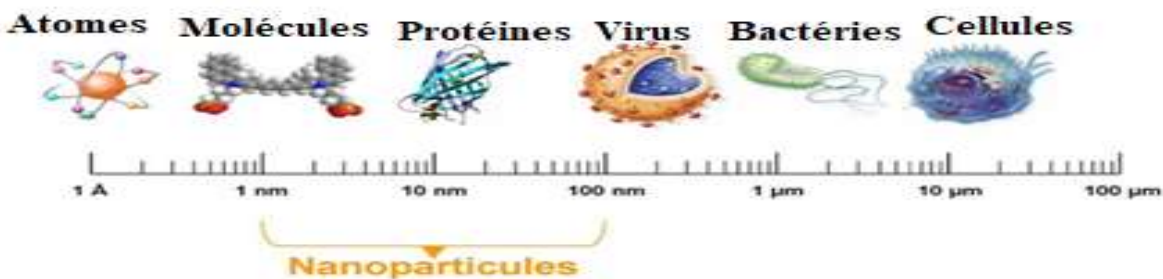
La nanoscience est la branche de la science qui s'intéresse particulièrement à l'étude, à la découverte, et à la compréhension des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire dans une gamme de taille allant de 1 à 100 nanomètres [36].

#### **III. 2. Nanotechnologie**

La nanotechnologie est définie comme la capacité de créer de nouvelles structures à la plus petite échelle en utilisant des outils et des techniques pour comprendre et manipuler des matériaux à l'échelle du nanomètre afin de tirer pleinement parti de leurs propriétés extraordinaires et de les utiliser dans un large éventail de domaines [37].

#### **III. 3. Nanoparticules**

Les nanoparticules sont des agrégats d'atomes ayant au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres. Elles peuvent être fabriquées à partir de carbone, de métaux, d'oxydes métalliques, ou de substances organiques [38]. Comparées aux structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille comparable à celle des protéines [39].



**Figure I.3 :** Gamme de taille des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [40].

### III. 4. Propriétés générales des nanoparticules

#### III. 4. 1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanoparticules, telles que la réflexion, l'absorption, l'émission de lumière, et la transmission, diffèrent considérablement de celles de leurs homologues à plus grande échelle [41]. Dans les matériaux de taille nanométrique, les électrons ne peuvent pas se déplacer librement comme dans la forme en vrac. En raison de ce confinement quantique des électrons, les nanoparticules réagissent différemment à la lumière par rapport à leurs équivalents en vrac [42].

#### III. 4. 2. Propriétés superficielles

Les nanoparticules possèdent des propriétés uniques attribuables à la grande proportion d'atomes présents à leur surface par rapport au nombre d'atomes dans le noyau. Lorsqu'un matériau en vrac est réduit à l'échelle nanométrique, le rapport des atomes de surface augmente, ce qui entraîne un nombre élevé de sites de surface réactifs. Par conséquent, les nanomatériaux ont un rapport surface/volume élevé, ce qui les rend plus réactifs et efficaces dans l'environnement que les matériaux en vrac [42].

#### III. 4. 3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques uniques des nanoparticules permettent aux chercheurs de développer de nouvelles applications dans de nombreux domaines. Des propriétés telles que la résistance à la flexion, le module d'élasticité, la résistance à la traction, les propriétés de rupture, et la résistance aux chocs tendent à s'améliorer à l'échelle nanométrique [43].



### III. 4. 4. Propriétés électriques

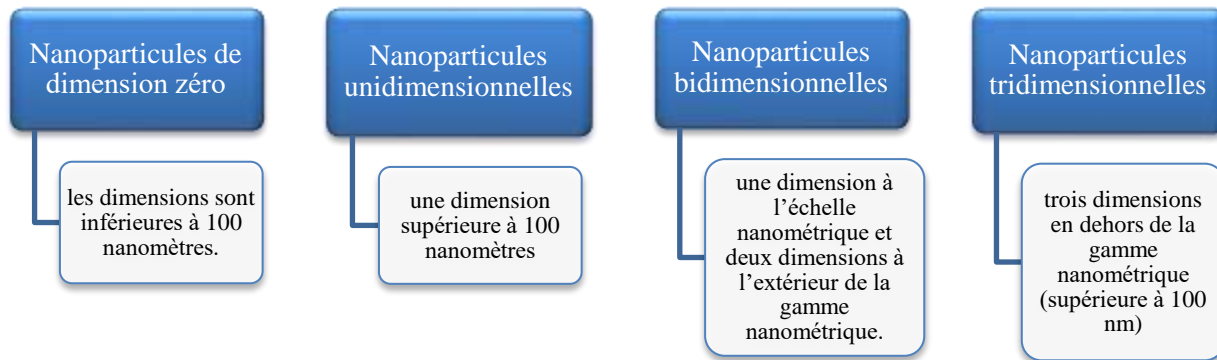
La réduction de la taille des particules de matériau à moins de 100 nanomètres améliore leur capacité à conduire le courant électrique, permettant ainsi leur utilisation dans la fabrication de micro-capteurs et d'appareils électroniques [44].

### III. 5. Classifications des nanoparticules

Les nanoparticules peuvent être classées en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique), de leurs dimensions, et de leur composition chimique.

#### III. 5. 1. Classification en fonction de leurs dimensions

Quatre catégories de nanoparticules sont présentes dans cette fonction de classification, comme le montre le schéma ci-dessous.



**Schéma I.5 :** Classification des nanoparticules en fonction de leurs dimension.

#### III. 5 .2. Classifications en fonction de leur origine

##### III. 5. 2. 1. Nanoparticules naturelles

Il existe une proportion importante de nanoparticules naturelles dans l'environnement, constituant une partie essentielle de celui-ci depuis l'origine de la planète. Ces nanoparticules sont produites par des éruptions volcaniques, des incendies de forêt, la foudre, et d'autres processus naturels.

##### III. 5. 2. 2. Nanoparticules anthropogènes

Ces composés sont divisés en deux catégories : les nanoparticules accidentelles et les nanoparticules manufacturées [45].

**a) Nanoparticules accidentelles**

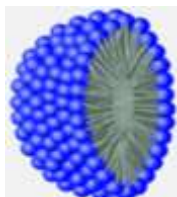
Elles sont hétérogènes en forme et en taille et peuvent être produites par la combustion de combustibles fossiles (propane, diesel, essence, et charbon) ou par l'exploitation minière à grande échelle.

**b) Nanoparticules manufacturés**

Ce sont des particules dont la taille, la forme et la composition sont contrôlées avec précision. Ils peuvent même contenir plusieurs couches.

**III. 5. 3. Classifications des nanoparticules en fonction de leur composition chimique****III. 5. 3. 1. Nanoparticules organiques**

Les nanoparticules organiques sont des particules solides composées de substances organiques, principalement des lipides ou des polymères, avec des diamètres allant de 10 nm à 1 µm. Cette classe de nanoparticules est considérée comme non toxique, respectueuse de l'environnement et biodégradable [46, 47].

**Micelles****Dendrimères****Liposomes****Polymères/  
Biomolécules****Figure I.4:** Exemples des nanoparticules organiques [48].**III. 5. 3. 2. Nanoparticules inorganiques**

Les nanoparticules inorganiques sont des particules qui ne contiennent pas de carbone. Les métaux et les nanoparticules à base d'oxydes métalliques sont classés comme nanoparticules inorganiques [49].

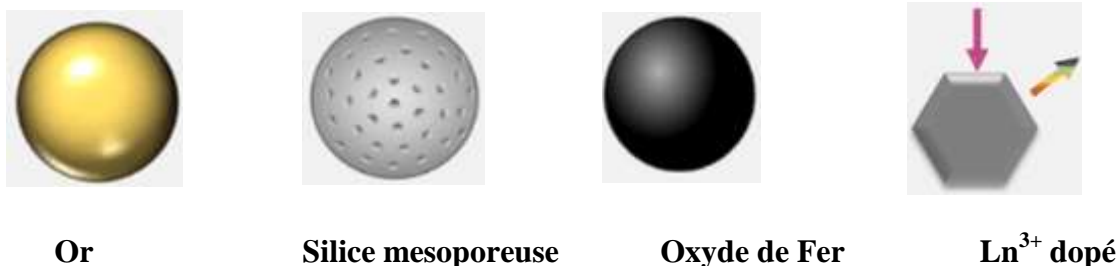


Figure I.5 : Exemples des nanoparticules inorganiques [48].

### III. 5. 3. 3. Nanoparticules à base de carbone

Les NP à base de carbone sont des particules entièrement composées de carbone. Ils sont classés comme graphène, nanotubes de carbone (CNT), noir de carbone, nanofibres de carbone, et fullerènes [50].

### III. 6. Méthodes de synthèse des nanoparticules

De manière générale, la littérature distingue deux types d'approches pour les procédés de synthèse des oxydes de métaux nanostructures (couches minces, nanofils, nanoparticules) [51]. Ces procédés sont illustrés dans le tableau I.2 [52].

Tableau I.2 : Différentes méthodes de synthèse des nanoparticules

Méthodes de synthèse des nanoparticules		
L'approche Bottom-Up		L'approche Top-Down
Méthode chimique	Méthode biologique	Méthode physique
Méthode de précipitation.	Utilisation des plantes et leurs extraits.	Lithographie par faisceau d'électrons.
Réduction chimique des sels métallique.	Utilisation de micro-organismes (bactéries, champignons).	Implantation ionique.
Méthode électrochimique.		Condensation de gaz inerte.
Pyrolyse.		Fraisage
Procédé Sol-gel.	Utilisation d'enzymes.	Synthèse en phase vapeur.

### III. 7. Biosynthèse des nanoparticules (synthèse verte)

La biosynthèse, également connue sous le nom de méthode de synthèse verte, consiste à produire des nanoparticules à partir d'extraits de plantes ou de micro-organismes. Cette méthode est considérée comme respectueuse de l'environnement, économique, et non

toxique. De plus, elle élimine l'utilisation de produits chimiques dangereux et produit des nanoparticules non toxiques et biodégradables. En raison de leurs propriétés distinctes et améliorées, les nanoparticules biosynthétisées sont largement utilisées dans les applications biomédicales [36].

### **III. 8. Mécanisme de synthèse verte des nanoparticules par les extraits des plantes**

En général, le mécanisme de bioréduction des métaux dans les extraits de plantes se déroule en trois phases principales : la phase d'activation, la phase de croissance et la phase de terminaison [53].

#### **III. 8. 1. Phase d'activation**

Dans cette phase, des ions minéraux captent des précurseurs de sels et forment des complexes avec des récepteurs végétaux. De plus, les ions métalliques passent d'un état d'oxydation monovalent ou bivalent à un état de valence, ce qui entraîne la formation du noyau des atomes des minéraux réducteurs.

#### **III. 8. 2. Phase de croissance**

Cette phase fait référence à la fusion spontanée des nanoparticules, où de petites nanoparticules se combinent pour former des particules plus grandes. Ce processus s'accompagne d'une augmentation de la stabilité thermodynamique des particules.

#### **III. 8. 3. Phase de terminaison**

Les nanoparticules atteignent dans cette phase leur taille maximale et leur activité optimale. Ce processus est influencé par la capacité des extraits de plantes à stabiliser les nanoparticules métalliques.

### **III. 9. Généralité sur l'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc, de formule chimique "ZnO", se trouve naturellement sous forme de zincite. Ce minéral contient souvent du manganèse, ce qui lui confère une coloration variant du jaune au rouge [54]. L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche et inodore, communément appelée "blanc de zinc", et il est insoluble dans l'eau. Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient orientées vers les industries chimique et pharmaceutique. Actuellement, les matériaux à base de ZnO sont

largement utilisés dans diverses applications, grâce à leur non-toxicité, la possibilité de contrôler leur forme et taille, leur faible coût de production, et leur disponibilité [55].

### III. 9. 1. Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs)

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) sont le deuxième oxyde métallique le plus commun après le fer. Elles sont abordables, sûres, et faciles à fabriquer [56]. Les nanoparticules de ZnO sont une poudre inodore avec un poids moléculaire de 81,38 g/mol. Leurs nombreuses applications découlent de leurs propriétés uniques optiques, magnétiques, morphologiques, électriques, catalytiques, mécaniques, et photochimiques, qui peuvent être facilement ajustées en fonction des besoins. Cela peut se faire en modifiant la taille des particules, en les dopant avec d'autres composés, ou en ajustant les conditions de synthèse. Il est à souligner que plus la taille des particules diminue, plus les caractéristiques désirées s'améliorent [57].

### III. 9. 2. Applications des ZnONPs et ZnO

Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés antibactériennes, antifongiques, de filtrage UV, ainsi que de leur forte activité catalytique et photochimique. En conséquence, la synthèse des nanostructures d'oxyde de zinc suscite un grand intérêt à l'échelle mondiale. Ces nanoparticules jouent un rôle important dans un large éventail d'applications [58], certaines d'entre elles sont résumées ci-dessous :

**Tableau I.3 :** Applications des ZnONPs et ZnO.

ZnONPs	ZnO
Céramique.	Peintures.
Produits alimentaires (additif).	Diodes lasers UV.
Fabrication du béton (additif).	Cellules photovoltaïques.
Protection contre les rayons ultraviolets.	Des traceurs biologiques.
La protection des dispositifs électroniques.	L'alimentation du bétail.
Crèmes solaires.	L'industrie pharmaceutique.
Caoutchouc et des cigarettes.	L'industrie du caoutchouc et les plastiques.
Réacteurs photo catalytiques.	Dispositifs à onde acoustique de surface.
Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.	Capteurs à gaz conducteurs.
	Diodes électroluminescentes.
	Cellules solaires basés sur le Si-H.
	Détecteur de gaz.

Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Sastri, V.S., *Green corrosion inhibitors: theory and practice*, 2012 : John Wiley & Sons.
2. Idouhli, R., Oukhrib, A., Khadiri, M., Zakir, O., Aityoub, A., Abouelfida, A., Benharref, A., et Benyaich, A., *Understanding the corrosion inhibition effectiveness using *Senecio anteuophorbium L.* fraction for steel in acidic media*, 2021, Journal of Molecular Structure. **1228**: p. 129478.
3. Landolt, D., *Corrosion and surface chemistry of metals*, 2007: EPFL press.
4. Soltani, H., *Inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X-60 par les extraits de la plante *Margotia gummifera**, 2018, Université laarbi Tébessi Tébessa. Mémoire de master.
5. Saadoune, S., *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction*, 2018, Université Ferhat Abbas-Setif. Mémoire de magister.
6. Kuznetsov, Y.I., *Organic inhibitors of corrosion of metals*, 2013: Springer Science & Business Media.
7. Elsener, B., *Corrosion inhibitors for steel in concrete-State of the art report*, 2001: Maney Publishing
8. Daufin, G., et Talbot, J., *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière*, Première partie, Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, 1971, Le Lait., **51(507)**: p. 375-398.
9. Ohtsuka, T., Atsushi, N., Masatoshi, S., et Koji, F., *Electrochemistry for corrosion fundamentals*, 2018: Springer
10. Marouf, H., *Caractérisation structurale et mécanique du joint soudé de la liaison bimétallique Acier Ordinaire E36/Acier anti-usure NAXTRA70 utilisé par l'Unité Grue de Bejaïa dans l'assemblage de la pelle chargeuse et godet d'excavation*, 2012, Université Mouloud Mammeri. Mémoire de magister.
11. Bensaada, S., Mohamed, T., Ferhat, M., Belgacem, Z., et Bouras, A., *Effet des inhibiteurs de corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2MoO_4$  ET  $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$  sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant  $NaCl$  LARHYSS*, 2013, Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN. **(14)** : 2521-9782.
12. Grosogeat, B., et Colon, P., *La corrosion*, 2009, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires.
13. Dabosi, F., *Corrosion localisée*, 2012: EDP Sciences.



14. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 2003: PPUR presses polytechniques.
15. 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, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Thèse (doctorat).
16. Toulmit, N., *Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative*, 2014, Université de Batna 2- Mustafa Ben Boulaid. Mémoire de magister.
17. Fekih, Z., *Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux*, 2014, Université Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen. Mémoire de master.
18. Rani, B., et Basu, B., *Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview*, 2012, International Journal of corrosion. (1): p. 380217.
19. Paunovic, M., et Schlesinger, M., *Fundamentals of electrochemical deposition*, 2006: john wiley & sons.
20. Maihatchi-Ahamed, A., *Valorisation de résidus miniers riches en fer: Conception et développement d'un procédé de production de fer électrolytique à partir de matrices complexes*, 2020, Université de Lorraine. Thèse (doctorat).
21. Louar, C., et Labidi, N., *Effet des additifs naturels sur le revêtement électrochimique de l'acier*, 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Mémoire de master.
22. Ryer, D.A., et Walczak, M.M., *PH-dependent redox couple: Illustrating the nernst equation using cyclic voltammetry*, 1997, Journal of chemical education. **74(10)**: p. 1195-1197
23. Hamadache, F., *Réalisation de nano composites de fer, de cobalt et de leurs alliages à matrice silicium*, 2005, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène Alger. Thèse (doctorat).
24. Boudinar, S., *Electrodéposition du système manganèse-bismuth: Cinétique de dépôt*, 2015, Université Mouloud Mammeri. Thèse (doctorat).
25. Paunovic, M., Schlesinger, M., et Snyder, D.D., *Fundamental considerations*, 2010, Modern Electroplating. **5**.
26. Tebbakh, S., *Etude de la cinétique d'électrodéposition des films d'alliages CO-Ni dans une solution de chlorure*, 2018 : John Wiley & Sons.

27. Aidaoui, E., *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*, 2020, Université Mohamed Khider–Biskra. Thèse (doctorat).
28. Boussaggama, S., *Caractérisations des dépôts Ni-TiO<sub>2</sub> élaborés par la voie électrochimique*, 2015, Université Mohamed Khider – Biskra. Mémoire de master.
29. Djaghout, I., *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, 2016, Université 8 Mai 1945 Guelma. Thèse (doctorat).
30. 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. Thèse (doctorat).
31. Mentar, L., *Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu*, 2013, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas. Thèse (doctorat).
32. Benaben, P. et Durut, F., *Nickelage électrolytique: mise en œuvre*, 2003, Techniques de l'ingénieur.
33. Mimani, T., Mayanna, S., et Munichandraiah, N., *Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study*, 1993. Applied electrochemistry. **23**: p. 339-345.
34. Ciszewski, A., Szymon, P., Grzegorz, M., et Baraniak, M., *Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte*, 2004, Surface and Coatings Technology. **183(2-3)**: p. 127-133
35. Mekkaoui, A., *Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d'oxydes*, 2018, Université Mohamed Khider-Biskra. Thèse (doctorat).
36. Louafi, O., Khelef, A., Soria, Z., Salah Eddine, L., et Laid, T.M., *Effect of nickel nitrate concentration on the size of nickel oxide nanoparticles bio-synthesized by Artemisia herba-alba aqueous leaves extract and improving their antioxidant activities*, 2021, Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.**(32)**: p. 1-13.
37. Silvestre, J., Silvestre, N., et De Brito, J., *Review on concrete nanotechnology*, 2016, European Journal of Environmental and Civil Engineering. **20(4)**: p. 455-485.
38. Kumari, S. et Sarkar, L., *A review on nanoparticles: structure, classification, synthesis & applications*, 2021, Scientific Research. **65(8)**: p. 42-46.
39. Samak, D.H., El-Sayed, Y.S., Shaheen, H.M., Ali, H.El., Mohamed, E., Ahmed, E., Karima, E., Sameh, A., Essa, M., Hesham, R., Lotfi, A., et Mohamed, M., *Developmental*

*toxicity of carbon nanoparticles during embryogenesis in chicken*, 2020, Environmental Science and Pollution Research. **27**: p. 19058-19072.

40. Keghouche, N. et Djamel, E.B.D., *Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub>*. 2017, Université Mentouri-Constantine.

41. Singh, V., Yadav, P., et Mishra, V., *Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials*, 2020, Green synthesis of nanomaterials for bioenergy applications. p. 83-97.

42. Narain, R., *Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications*. 2020: Elsevier

43. Reghunadhan, A., Kalarikkal, N., et Thomas, S., *Mechanical property analysis of nanomaterials, in Characterization of Nanomaterials*, 2018, Elsevier. p. 191-212.

44. Huang, C., Xiangyu, C., et Zhenjie, X., Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate, 2020, Science advances. **6(20)**: p. eaba1321.

45. Buzea, C., Pacheco, I.I., et Robbie, K., *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. Biointerphases*, 2007. **2(4)**: p. MR17-MR71.

46. Kumar, R., et Lal, S., *Synthesis of organic nanoparticles and their applications in drug delivery and food nanotechnology: a review*, 2014, J Nanomater Mol Nanotechnol. **(11)** : p. 2.

47. Barhoum, A., María, L., García, B., García, B., Jaison, J., Hussien, A., Sara, A., Menna, M., Mohamed, M., Mohga, S., et Mikhael, B., *Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: history, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations*, 2022, Nanomaterials. **12(2)**: p. 177.

48. Gessner, I., et Neundorf, I., *Nanoparticles modified with cell-penetrating peptides: Conjugation mechanisms, physicochemical properties, and application in cancer diagnosis and therapy*, 2020, International journal of molecular sciences. **21(7)**: p. 2536.

49. Ealia, S.A. et Saravanakumar, M.P., *A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. in IOP conference series: materials science and engineering*, 2017, IOP Publishing.

50. Bhaviripudi, S., Ervin, M., Stephen, A., Aurea, T., Mildred, S., Angela, M., et Jing, K., *CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts*, 2007, Journal of the American Chemical Society. **129(6)**: p. 1516-1517.

51. Landois, P., *Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone*, 2008, Toulouse 3. Thèse (doctorat).

52. Lemkeddem, S., HAOUEDMAISSA, S., *Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules hybrides à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO et leur application en photocatalyse (élimination de bleu de méthylène)*, 2023, Université Kasdi Merbah Ouargla. Mémoire de master académique.
53. Zerrougui, K., et AMIRA, A., *Biosynthèse de nanoparticules métalliques à Base d'huile essentielle des feuille de menthe*, 2023, Université Kasdi Kerbah Ouargla. Mémoire de master académique.
54. Ozgur, U., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, 2005, J. Appl. Phys. **98(41301)**: p. 1-103.
55. Li, Y., Linhua, X., Xiangyin, L., Xingquan, S., et Ailing, W., *Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method*, 2010, Applied Surface Science. **256(14)**: p. 4543-4547.
56. Lakshmipriya, T. et Gopinath, S.C., *Introduction to nanoparticles and analytical devices, in Nanoparticles in Analytical and Medical Devices*, 2021, Elsevier. p. 1-29
57. Pushpalatha, C., Jithya, S., Gayathri, S., Sowmya, S.V., Dominic, A., Ahmed, A., Ahmed, A., Aidane, A., Nassreen, H., Mohammad, A., et Shankargouda, P., *Zinc oxide nanoparticles: a review on its applications in dentistry*, 2022, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. **10**: p. 917990.
58. Rosset, A., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire*, 2017, Université de Perpignan. Thèse (doctorat).

# Chapitre 2

## *Matériels Et Méthodes*



## **I. MATÉRIELS**

### **I. 1. Matériel végétal**

Les recherches présentées dans ce mémoire visent à évaluer l'efficacité de la protection contre la corrosion de l'acier doux de nuance E24-2, revêtu par du zinc par électrodéposition, en utilisant des additifs d'origine naturelle comme additifs dans les bains électrolytiques. Ces additifs consistent en nanoparticules biosynthétisées à partir de l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata*. Cette envisage l'étude de divers facteurs qui influent sur la qualité du revêtement. Cependant, avant d'examiner ces aspects, il est opportun de donner un bref rappel sur cette plante.

#### **1. 1. Présentation de *Suaeda corniculata***

Les espèces de *Suaeda* sont des euhalophytes annuelles dotées de feuilles très succulentes capables d'accumuler le sel. Elles représentent d'importantes ressources halophytes et se trouvent naturellement dans les sols salins et alcalins du monde entier. Une analyse sous stress salin neutre a révélé que plus de vingt espèces de *Suaeda* peuvent survivre dans des sols extrêmement salins, tirant profit de la régulation physiologique, et moléculaire spécifique à ces plantes [1] et *Suaeda corniculata* est un membre du genre *Suaeda*. C'est une plante herbacée annuelle succulente qui pousse dans les sols salins-alcalins et est largement distribuée dans les steppes et les zones semi-arides et arides du nord de la Chine, de la Mongolie, du centre-sud de la Sibérie [2], et bien sûr en Algérie. *Suaeda corniculata* produit deux formes de diaspoires : des graines brunes et noires. Les graines brunes ne sont pas dormantes, tandis que les graines noires sont dormantes et peuvent présenter un cycle annuel de dormance/non-dormance dans la banque de graines du sol. Les graines dimorphes diffèrent dans le moment de la germination (les semis issus de graines brunes ont émergé au printemps et ceux issus de graines noires en été), mais les pourcentages de recrutement et de survie des semis étaient presque les mêmes [2].



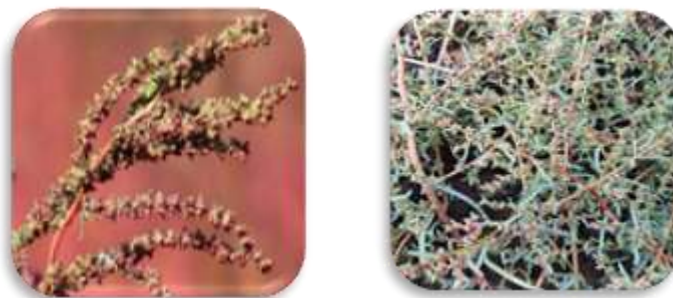


Figure II.1 : Fleures et tiges de *Suaeda corniculata*.

## I. 2. Instruments (équipements) et verreries et produits chimiques utilisés

Tableau II.1 : Instruments, verreries et produits chimiques utilisés.

Instruments	Verreries	Produits chimiques
Balance électronique, agitateur magnétique chauffant, étuve, micropipette, pH maitre, Centrifugeuse, appareil de spectroscopie ultraviolet (UV-Visible), MEB, Microscope optique polarisant, bain thermostaté, spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR).	Béchers 250 mL /100mL, erlenmeyer 250 mL, éprouvette graduées 100 mL, ballon tricol 100 mL, réfrigérant, entonnoir, cristalliseur, barreaux magnétiques, tube à essais, spatule, tubes à centrifuge, verre de montre, papier filtre, papier aluminium.	Eau distillée, chlorure de zinc $ZnCl_2$ , hydroxyde de sodium NaOH , chlorure d'hydrogène HCl , chlorure de potassium KCl, acide borique $H_3BO_3$ , réactif de Folin Ciocalteu, carbonate de sodium, $Na_2CO_3$ , $FeCl_3$

## I. 3. Matériau

Lors de l'électrodéposition du zinc, des tests ont été effectués sur de l'acier doux de nuance E24-2, dont la composition chimique en pourcentage de poids est la suivante : C (0,17 %), Mn (0,6 %), P (0,035 %), S (0,035 %), Si (0,04 %), Al (0,02 % à 0,05 %), N (0,01 %), et le reste du Fe. Des plaques mesurant 2 cm x 3 cm x 0,1 cm ont été préparées à cet effet et revêtues de résine époxy, en laissant une zone de surface exposée (Figure II.2). Pour la zone de dépôt de zinc, ces plaques ont été marquées à une extrémité sur une longueur de 1,5 cm.



Avant chaque expérience, les échantillons ont été préalablement abrasés mécaniquement à l'aide de différents types de papier émeri au carbure de silicium, puis nettoyés à l'acétone, rincés à l'eau distillée et séchés soigneusement avec du papier absorbant, puis conservés à l'abri de l'air.



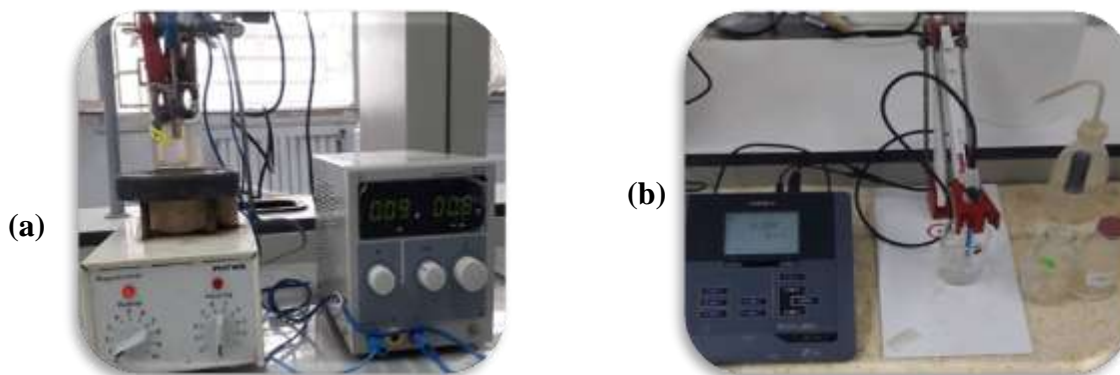
**Figure II.2 :** Plaque d'acier doux.

#### **I. 4. Milieux corrosif**

Pour évaluer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier revêtu de zinc, des tests ont été réalisés dans un milieu marin. L'eau de mer utilisée a été prélevée d'une des côtes de Boumerdès (salinité égale à 48 g/L). Il convient de souligner que la distribution verticale de la salinité révèle une augmentation de ce paramètre de la surface vers le fond [3].

#### **I. 5. Dispositif d'électrodéposition**

Le revêtement des substrats en acier a été réalisé en immergeant partiellement l'échantillon et l'électrode de zinc (99,91 %) dans le bain électrolytique pendant une durée spécifique. Dans le dispositif d'électrodéposition (Figure II.3), le substrat agit en tant qu'anode de la cellule électrochimique, tandis que la plaque de zinc agit en tant que cathode, avec une distance de 1 cm entre les deux pôles. Les solutions de placage ont été ajoutées une par une dans le bécher, puis leur pH respectif a été ajusté en ajoutant du HCl (1 M) et du NaOH à température ambiante. La densité de courant est vérifiée pour chaque échantillon. Le temps de placage est de 30 minutes, avec un niveau d'agitation fixé à 1 tour/sec.



**Figure II.3 :** (a) Dispositif d'électrodéposition , (b) ajustations du pH du bain électrolytique.

Le poids de zinc déposé sur la surface de l'échantillon est déterminé en comparant le poids initial de l'échantillon avec celui après l'application du revêtement. À la fin du processus, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée et séchés avec du papier absorbant [4].

### **I. 5. Bains d'électrodéposition**

Le bain électrolytique contient un mélange complexe comprenant des espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et d'un additif utilisés pour obtenir les propriétés souhaitées. La solution utilisée pour le revêtement est constituée d'un mélange comprenant du  $ZnCl_2$  (3,23 g), du KCl (10 g), de  $H_3BO_3$  (1 g) et les nanoparticules biosynthétisées à des concentrations variant de 0,02 g/l à la concentration critique spécifique. Ces composants sont dissous dans 50 mL d'eau distillée.

## **II. MÉTHODES**

### **II. 1. Synthèse**

#### **II. 1. 1. Préparation de l'extrait de la plante**

Tout d'abord, la plante a été lavée à l'eau et séchée à l'ombre. Ensuite, à l'aide d'un broyeur, elle a été broyée pour obtenir une fine poudre. L'extraction a été effectuée en mélangeant 10 g de la poudre avec 100 mL d'eau distillée, puis en agitant pendant 30 minutes dans un bain à ultrason. Le mélange a été ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à température ambiante et à l'ombre. Le macéra résultant a été filtré en utilisant du coton, puis avec du papier filtre à l'aide d'une filtration sous vide. À la

fin, la solution obtenue a été conservée au réfrigérateur à 4°C pour une utilisation ultérieure [5].

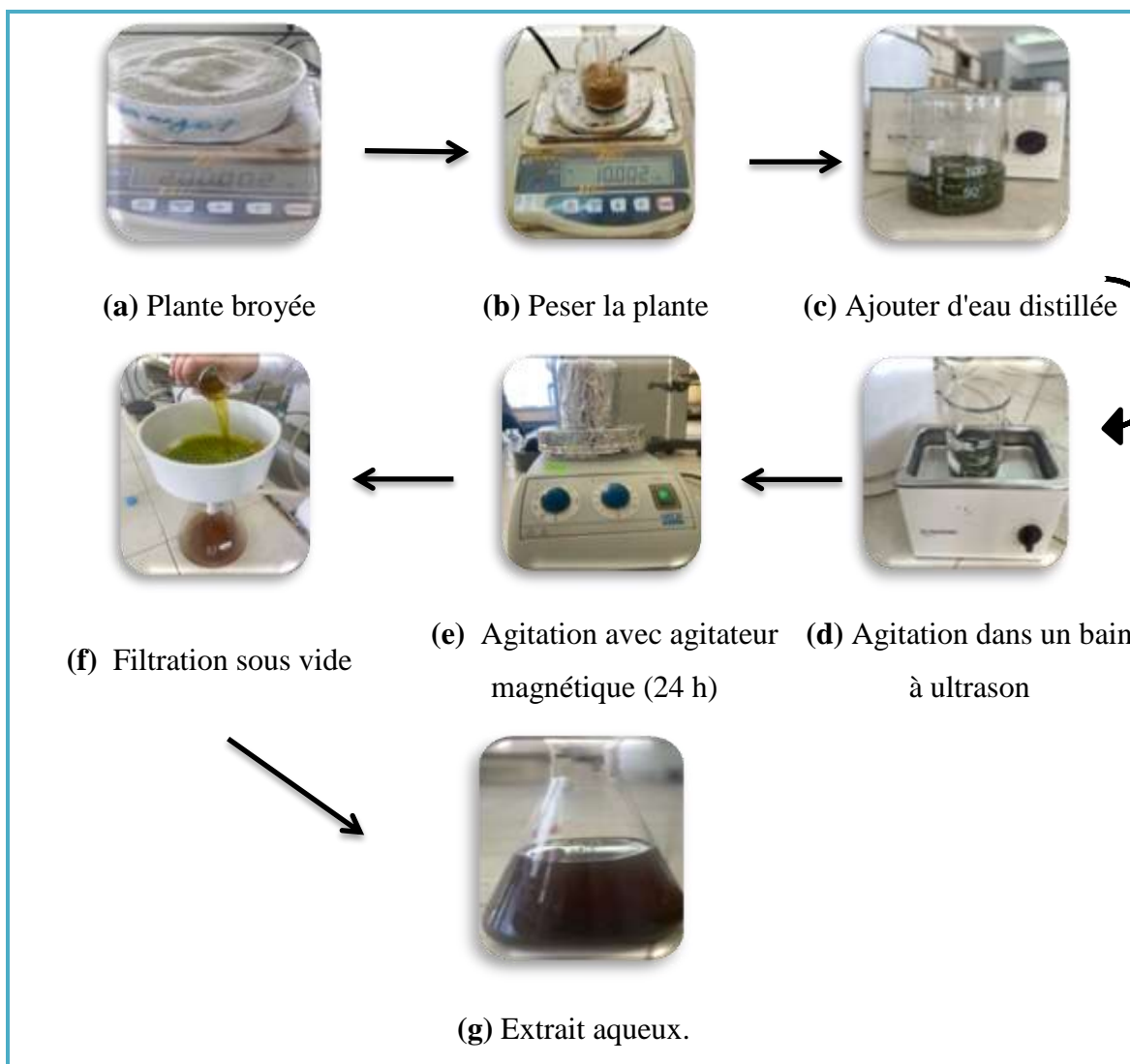


Figure II.4 : Protocole d'extraction.

### II. 1. 1. 1. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est défini comme étant le rapport entre la masse d'extrait sec obtenu et la masse de la matière végétale macérée exprimées dans la même unité de masse. Le rendement d'extraction exprimé en pourcentage est donné par la relation suivante [5] :

$$R\% = (M_{\text{extrait}} / M_{\text{plante}}) \times 100$$

**II. 1. 2. Screening Phytochimique**

Le screening phytochimique est effectué pour analyser et déterminer les principaux groupes chimiques qu'une plante peut contenir. Cette approche est essentielle pour connaître la composition chimique des plantes, ce qui est crucial pour le choix d'une application. Grâce à ces tests, on peut identifier des composés comme les polyphénols, les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins et d'autres molécules bioactives responsables des propriétés des plantes. Ces tests impliquent l'identification des différentes familles de métabolites secondaires présents dans toutes les parties de la plante selon une caractérisation qualitative [6].

**II. 1. 2. 1. Polyphénols**

La présence des polyphénols est mise en évidence par l'addition à 1 mL de l'extrait aqueux de la plante à de 2 à 3 gouttes de solution de  $\text{FeCl}_3$  diluée à 5 %. Un test positif est révélé par l'apparition d'une coloration noire ou vert foncé [7].

**II. 1. 2. 2. Flavonoïdes**

À 5 mL d'extrait aqueux, on ajoute 5 mL de méthanol, ensuite quelques copeaux de magnésium sont ajoutés ainsi que quelques gouttes de HCl concentré. L'apparition d'une :

- Coloration rose indique la présence des flavonoïdes glycosidiques.
- Coloration rouge indique la présence des flavanols.
- Coloration jaune indique la présence des flavones.

**II. 1. 2. 3. Coumarines**

Pour détecter les coumarines, 2 g de matériel végétal sec broyé sont placés dans 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , chauffés pendant quelques minutes, puis filtrés. La solution est ensuite migrée sur une couche mince dans un solvant composé de toluène/acétate d'éthyle (93/7). Après séchage sous hotte ventilée, la révélation est effectuée à l'aide de  $\text{NH}_3$  sous UV à 365 nm [8].

**II. 1. 2. 4. Tanins**

Quelques gouttes de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) à 1 % sont ajoutées à l'extrait méthanolique à 80 % préalablement préparé. En présence de tanins galliques et ellagiques, une coloration bleu-noir est observée, tandis qu'en présence de tanins catéchiques, la coloration est brune verdâtre.

**II. 1. 2. 5. Triterpènes et Stérols**

Un extrait éthérique est préparé en laissant macérer 1 g de matière végétale dans 20 mL d'éther pendant 24 heures. Pour détecter les stérols et les triterpènes, 1 mL de  $\text{CHCl}_3$  est ajouté au résidu de 10 mL du macérat évaporé. La solution obtenue est divisée en deux tubes à essai. Ensuite, 1 à 2 mL d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sont ajoutés à l'un des tubes, tandis que l'autre sert de témoin. La présence de stérols et de triterpènes est révélée par la formation d'un anneau rouge brunâtre ou violet à la zone de contact [9].

**II. 1. 2. 6. Stéroïdes**

Dans une capsule, on mélange 5 mL d'anhydride acétique avec 5 mL de l'extrait, puis on transfère le mélange dans un tube à essai. Subséquemment, on ajoute 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Si une coloration violette apparaît et se transforme en bleu puis en vert, cela indique une réaction positive [6].

**II. 1. 2. 7. Anthocyanes**

2 mL d'extrait aqueux sont ajoutés à 2 mL de  $\text{HCl}$  2 N et de l'ammoniaque. L'apparition de couleur rose-rouge virant au bleu-violet indique la présence des anthocyanes [10].

**II. 1. 2. 8. Saponosides**

1 mL d'extrait a été mélangé à 20 mL d'eau distillée puis agité dans une éprouvette graduée pendant 15 minutes. La formation de mousse indique la présence de saponines.

**II. 1. 2. 9. Alcaloïdes**

Essai de Mayer : pour ce teste, prenez 0,5 g de matière végétale sèche broyée et ajoutez-y 15 mL d'éthanol (70 %). Ensuite, effectuez une sonication pendant 15 minutes. Les extraits obtenus sont ensuite laissés sous agitation magnétique pendant toute la nuit, puis décantés et filtrés. L'extrait est ensuite évaporé à sec dans un évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est transféré dans deux tubes à essai, l'un servant de témoin et l'autre auquel on ajoute le réactif de Mayer. Si un précipité blanc apparaît, cela indique la présence d'alcaloïdes [11].

**II. 1. 3. Dosage des polyphénols**

Le dosage des polyphénols totaux a été réalisé en utilisant le réactif colorimétrique de Folin Ciocalteu, selon la méthode rapportée dans la littérature [12] avec quelques modifications.

Le réactif de Folin Ciocalteu se compose d'un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ), qui est de couleur jaune. Lors de l'oxydation des phénols, ce réactif est réduit en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène [13] (Figure II.5), montrant une absorption maximale à 735 nm. L'intensité de cette absorption est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'extrait [14].



**Figure II.5 :** Mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène.

En résumé, des extraits aqueux de plantes (avec chlorophylle et sans chlorophylle) ont été dissous dans du méthanol à une concentration de 1 mg/mL, avec un volume de 200  $\mu$ L. Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide des dilutions d'une solution mère d'acide gallique. Par la suite, les extraits et les dilutions ont été mélangés avec 600  $\mu$ L de réactif de Folin-Ciocalteu (dilué 10 fois) et 3000  $\mu$ L de carbonate de sodium (3 %) dans des tubes à essais, puis incubés à 40 °C pendant 30 min (Figure II.6).



**Figure II.6 :** L'acide gallique après l'incubation.

Par la suite, l'absorption a été mesurée à 765 nm à l'aide d'un XD 7500 spectrophotomètre UV-Vis (Figure II.7).



**Figure II.7 :** Spectrophotomètre UV-Vis XD 7500.

## **II. 2. Biosynthèse des nanoparticules à base de ZnO**

Des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été biosynthétisées en réduisant les ions zinc présents dans une solution aqueuse à l'aide de composés phénoliques extraits de la plante investiguée, suivant la méthode mentionnée dans la littérature [15, 16], avec quelques modifications (Figure 08).

Tout d'abord, 50 mL d'extrait de plante ont été mélangés avec 50 mL de solution de chlorure de zinc à une concentration de 0.2 mol/L et du NaOH à une concentration de 0.2 mol/L a été ajouté jusqu'à atteindre un pH de 8. Ce mélange a été agité pendant 60 minutes à 75 °C à l'aide d'un montage de reflux. La formation de nanoparticules d'oxyde de zinc a été confirmée par un changement de couleur de la solution, passant d'un brun foncé à un brun moyennement clair. Par la suite, les nanoparticules de ZnO ont été centrifugées à 6000 tr/min pendant 5 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Hettich UNIVERSAL, puis lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et séchées à 80 °C dans une étuve statique memmert pour obtenir une poudre. Après le séchage, la poudre obtenue a été broyée pour obtenir une poudre plus fine. Finalement, le produit pur des nanoparticules de ZnO a été obtenu après le maintien des échantillons à 500 °C pendant 2 heures. Suite au processus de synthèse verte, les échantillons ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques.



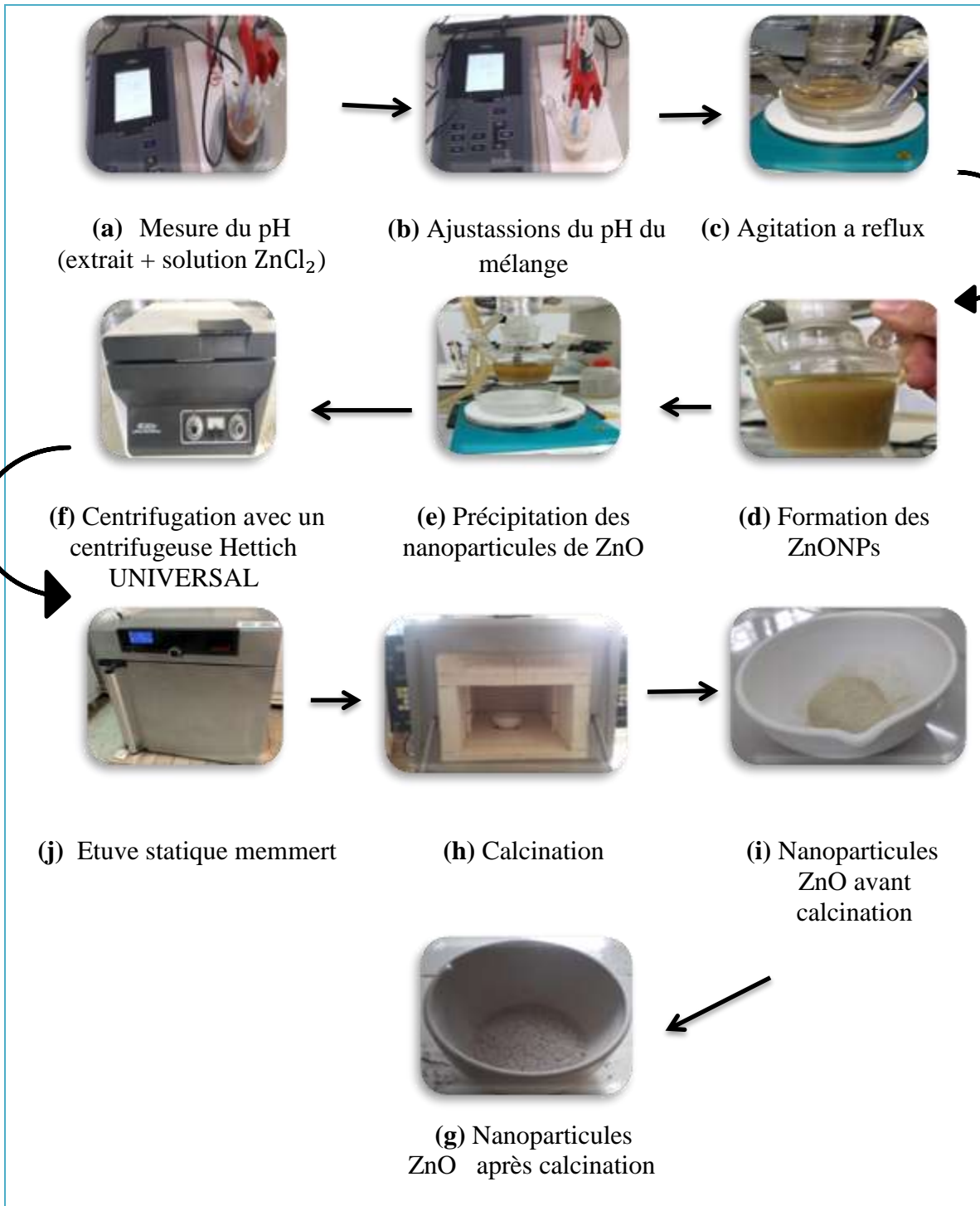
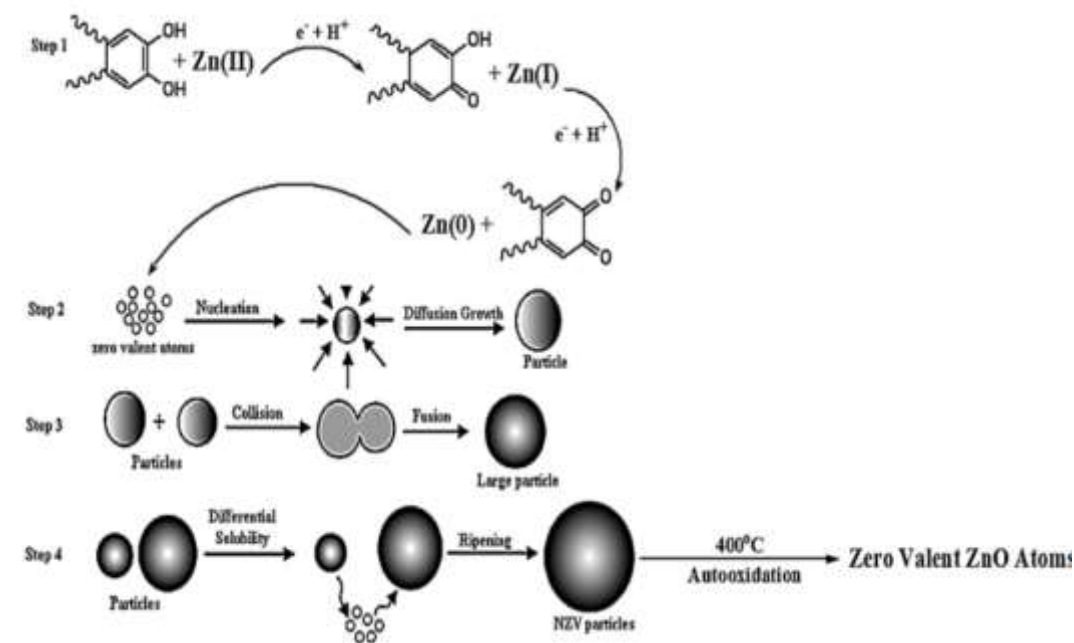


Figure II.8 : Protocole de biosynthèse des nanoparticules de ZnO.

### II. 2. 1. Mécanisme de synthèse des nanoparticules

Le mécanisme de synthèse verte des nanoparticules de ZnO via la capacité réductrice implique les étapes suivantes :

- La formation de nanoparticules d'oxyde de zinc résulte de l'interaction des ions zinc présents dans la solution avec divers polyphénols (les tanins, les glycosides et les flavonoïdes...) présents dans l'extrait végétal, formant ainsi une complexation.
- Cette étape est suivie par une réaction d'hydrolyse, facilitée par la présence de groupes hydroxyles dans les polyphénols, conduisant à la formation d'hydroxyde de zinc (Figure II.9).
- Enfin, une phase de calcination et de décomposition rapide s'ensuit, ce qui conduit à la formation des nanoparticules d'oxyde de zinc [17].



**Figure II.9 :** Mécanisme de synthèse verte des NPs cristallins de ZnO utilisant le pouvoir réducteur de l'extrait de plante [15].

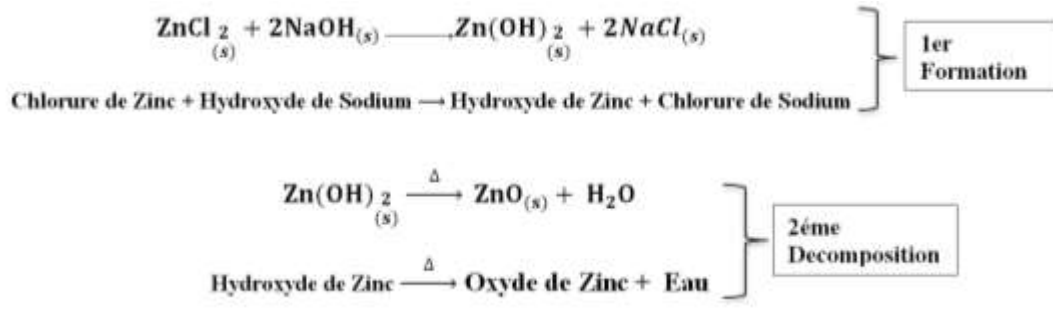


Figure II.10 : Étapes de formation de ZnO.

## II. 2. 2. Techniques de caractérisation

### II. 2. 2. 1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible joue un rôle essentiel dans l'analyse des caractéristiques optiques des nanoparticules, car elle permet d'étudier les interactions entre le rayonnement électromagnétique et les matériaux. Cette technique repose sur la transition des électrons de valence de leur état fondamental à leur état excité après avoir absorbé un photon visible dans l'UV.

Le spectrophotomètre fonctionne selon le principe de Beer-Lambert, selon lequel la fraction de lumière incidente absorbée par une substance dépend de : la longueur de la cuve et la concentration du composé absorbant [5]. La relation entre la concentration de l'échantillon, la longueur de la cuve, et la quantité de lumière absorbée par un échantillon est exprimée mathématiquement par la loi de Beer-Lambert comme suit :

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l c \quad (1)$$

**A** : absorbance.

**I** : faisceau de lumière entrant.

**I<sub>0</sub>** : faisceau de lumière sortant.

**l** : épaisseur de la cuve d'analyse.

**ε** : constante de proportionnalité.

**c** : concentration de la substance absorbante.

Les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-730, dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm (Figure II.11). Une cuve en quartz d'une longueur de trajet de 1 cm a été employée pour

cette analyse. La solution a été préparée dans de l'eau distillée qui a servi aussi de référence pour toutes les mesures spectroscopiques UV-vis.



**Figure II.11 :** Jasco V-730 spectrophotomètre.

#### **II. 2. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode largement utilisée pour la caractérisation des nanoparticules. Cette technique permet d'analyser les vibrations des liaisons chimiques spécifiques des nanoparticules, ce qui permet de détecter la présence de certaines fonctions chimiques dans la matière étudiée. Cette méthode d'analyse se base sur l'absorption de rayonnement infrarouge par la substance examinée, et par la détection des fréquences de vibration des liaisons chimiques, on peut identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [5]. Les groupes fonctionnels sont couramment identifiés par la présence ou l'absence de bandes d'absorption enregistrées dans le spectre infrarouge. La capacité d'un matériau à absorber le rayonnement infrarouge dépend de la nature de ses constituants et des liaisons qui les relient. Cette méthode de spectroscopie hautement sélective est fréquemment utilisée pour identifier des composés chimiques, mais elle peut également fournir des informations cruciales sur les interactions intermoléculaires et/ou intramoléculaires, la conformation moléculaire et l'organisation matérielle [18].

Les nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées ont été analysées à l'aide d'un Jasco FT/IR-4 X infrarouge (Figure II.12). L'analyse est réalisée en faisant traverser ce dernier par un faisceau de lumière infrarouge. Le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules d'oxyde de zinc.



**Figure II.12:** Instrument de l'infrarouge (Jasco FT/IR-4X).

### II. 2. 2. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui permet de produire des photographies de la surface des particules avec une résolution nanométrique supérieure à celle de la microscopie optique. Dans le domaine des sciences des matériaux, elle constitue un outil puissant, notamment pour l'observation de l'état de surface. Cette technique implique le balayage de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de quelques nanomètres de diamètre. De plus, elle permet également un grossissement extrême et une profondeur de champ accrue pour représenter les caractéristiques morphologiques, et potentiellement pour leur analyse chimique lorsqu'ils sont associés à un système d'analyse de rayons X (EDS : spectroscopie d'énergie dispersive). La microscopie électronique à balayage repose sur l'analyse des interactions entre électrons et matière [19]. Son principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon étudié. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode d'énergie  $E_0$  et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon [20]. Les rayons X sont générés par la désexcitation d'un atome de l'échantillon après son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique d'où ils proviennent.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé pour obtenir deux types d'informations :

- La taille et la morphologie des particules synthétisées.
- La nature et la concentration relative des éléments présents dans l'échantillon (via le signal des rayons X).

**II. 3. Electrodéposition****II. 3. 1. Optimisation des paramètres de revêtement**

Le revêtement électrolytique émerge comme une méthode polyvalente et efficace pour le traitement de surface. Les caractéristiques clés des dépôts électrolytiques englobent la résistance à l'usure, la dureté, la ductilité, la porosité, les contraintes internes, l'adhérence du revêtement et la résistance à la corrosion. Toutes ces propriétés et caractéristiques peuvent être ajustées grâce au choix judicieux de divers paramètres, tels que la température, la concentration en espèces, le pH de l'électrolyte, la densité du courant, les conditions d'écoulement de l'électrolyte et l'emploi d'additifs électrolytiques [21].

**II. 3. 1. 1. Valeur du courant**

La structure des dépôts est profondément affectée par l'effet de la densité du courant, ce qui rend le potentiel cathodique particulièrement important. Pour cela, tous les autres paramètres étudiés ont été maintenus constants et la seule variable était le courant.

**II. 3. 1. 2. Effet du pH**

Le pH du bain électrolytique est essentiel en raison de son influence sur la EC (efficacité du courant), ainsi qu'à l'évolution de l'hydrogène et la précipitation des hydroxydes. La recherche de la meilleure valeur qui offre une bonne qualité de dépôt a été réalisée.

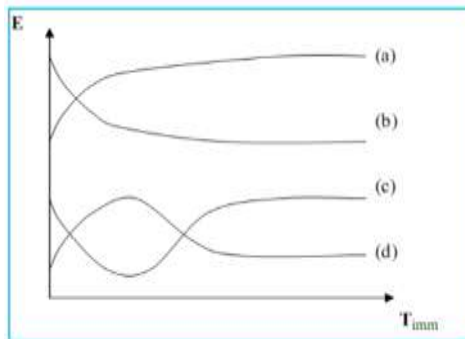
**II. 3. 1. 3. Effet de l'agitation**

Dans la majorité des situations, il est préférable d'agiter la solution, car cela favorise l'augmentation du transport des ions vers le substrat et diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. L'agitation peut être réalisée à l'aide d'agitateurs mécaniques ou magnétiques ou par ultrasons. À cet effet, les essais d'électrodéposition ont été réalisés sous un seul rythme d'agitation.

**II. 3. 2. Évaluation de l'inhibition de la corrosion****II. 3. 2. 1. Étude électrochimique**

### a) Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

La méthode, également désignée sous les termes de potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette méthode fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface électrode de travail/électrolyte, tels que la corrosion et la passivation. Elle permet également de déterminer le type d'inhibiteur en fonction de la déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteur. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées sur la figure II.13 [22].



**Figure II.13** : Différentes allures du potentiel en fonction du temps d'immersion.

**(a)** : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.

**(b)** : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.

**(c)** : Passivation apparaissant après un début d'attaque.

**(d)** : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

### b) Courbes de polarisation (courbe de Tafel)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est essentielle pour la compréhension de la cinétique électrochimique, bien qu'elle ne reflète que l'étape la plus lente du processus global. Pour générer une courbe de polarisation potentiostatique, un potentiostat est utilisé pour appliquer divers potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, puis on mesure le courant stationnaire qui se stabilise dans le circuit électrique. Ce processus offre une méthode précise pour évaluer les caractéristiques électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, y compris la vitesse instantanée de corrosion ( $V_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), et les courants limites de diffusion ( $I_{corr}$ ) [23].



L'analyse des courbes de polarisation fournit des informations sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion. Cette étape implique diverses réactions élémentaires telles que le transfert de charge, le transport de matière et l'adsorption des espèces sur l'électrode. Étant donné que la vitesse de la réaction globale tributaire de celle de l'étape la plus lente, les courbes de polarisation permet de quantifier la vitesse de corrosion [24].

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

➤ **Cinétique d'activation ou transfert de charge**

Ce cas se présente lorsque la réaction à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte ne provoque pas de variation significative de la concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. Dans ce contexte, l'agitation du milieu n'affecte pas la cinétique. Dans de telles circonstances, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode, représentée par  $\eta$  ( $\eta = E - E_{corr}$ ), est simplifiée par la formule fondamentale de Butler-Volmer [25] :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[ \exp \left( \frac{2.303}{b_c} \eta \right) - \exp \left( \frac{-2.303}{b_a} \eta \right) \right] \quad (2)$$

**$I_a, I_c$**  : sont les densités des courants partiels anodique et cathodique

**$I_{corr}$**  : le courant de corrosion.

**$b_a$  et  $b_c$**  : les coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation

$\text{Log } I = f(E)$  ; avec :

$$b_a = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{2.303 \cdot RT}{(1-\alpha)nF} \quad (3)$$

**F** : est la constante de Faraday

**R** : la constante universelle des gaz parfaits

**T** : la température absolue

**n** : le nombre d'électrons transférés

**$\alpha$**  : le coefficient de transfert de charge

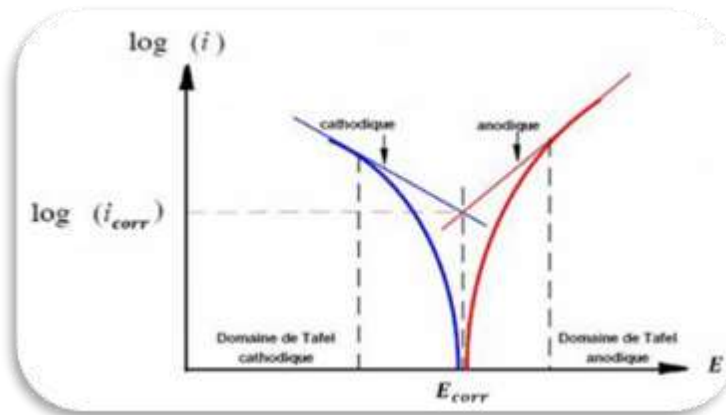
Pour des surtensions anodiques ( $\eta_a$ ) ou cathodiques ( $\eta_c$ ) élevées ( $> 100$  mV), l'un des courants anodiques ou cathodiques de la relation de Butler-Volmer devient négligeable.

Dans ces conditions, une simplification de la relation de Butler-Volmer conduit à une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré. Cette relation est connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log I = a + \left(\frac{\eta_i}{b_i}\right) \text{ (pour les branches anodique (i = a) et cathodique (i = c))} \quad (4)$$

**a** : est une constante

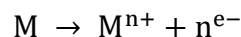
Dans cette expérience, une droite cathodique ou anodique est obtenue selon la réaction (cathodique ou anodique). En traçant la courbe du logarithme du courant ( $\log i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) (Figure II.14), il est possible d'extraire la valeur de l'intensité du courant et la vitesse de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, soit cathodique soit anodique, voire les deux simultanément, jusqu'au potentiel de corrosion [26].



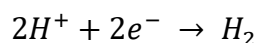
**Figure II.14** : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

La courbe de polarisation  $i = f(E)$  d'un métal en solution aqueuse se divise en deux segments distincts [27] :

- Une section anodique qui représente la somme des courants résultant des réactions d'oxydation du matériau selon l'équation :



- Une section cathodique qui représente la somme des courants résultant des réactions de réduction des protons d'hydrogène dans le milieu acide, telle que



➤ **Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration)**

Cet effet se manifeste lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode restreint la vitesse de la réaction à l'électrode. Ce phénomène est souvent observé dans des milieux aérés où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas entièrement compensée par le flux d'oxygène dissous provenant du cœur de la solution. Dans de telles conditions, la réaction est limitée par le transport de matière. Lorsque cela se produit, les courbes de polarisation présentent un plateau de diffusion correspondant à un courant limite ( $I_L$ ) (Figure II.15). Le courant de corrosion est alors directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans la solution [4].

$$I_{\text{corr}} = I_L = \frac{nFC_0D_0}{\delta 10^{-3}} \quad (5)$$

Avec :

$C_0$  : concentration en oxygène dissous de la solution (mol/L).

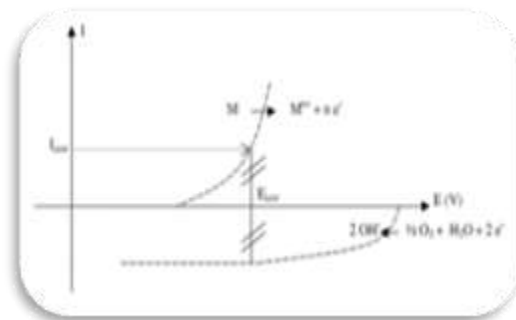
$D_0$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$\delta$  : Épaisseur de la couche de diffusion (cm).

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d'électrode).

$F$  : constante de Faraday 96485 C/mol.

La vitesse de corrosion est équivalente à la densité du courant limite de diffusion, et elle est influencée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode.



**Figure II.15 :** Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple).

➤ **Cinétique mixte**

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (6)$$

**I** : le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion.

**I'** : le courant corrigé de la diffusion.

**I<sub>L</sub>** : le courant limite de diffusion

Une relation linéaire de type Tafel est établie, où ( $I_{corr}$ ) est extrapolé au potentiel de corrosion, de manière similaire à ce qui est observé dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

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

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode utilisée pour analyser les étapes fondamentales du processus électrochimique à l'interface électrode/électrolyte, repose sur l'utilisation de circuits électriques équivalents pour modéliser ces étapes, en mesurant leur impédance en fonction de la fréquence d'excitation. Les divers processus, tels que le transfert de charge et la diffusion, sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistances, capacités) arrangés dans un circuit. En dérivant la fonction de transfert de ce circuit, on simule des courbes d'impédance afin de les ajuster aux données expérimentales en manipulant les paramètres des éléments électriques équivalents [28].

Cette méthode implique l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude en potentiel (ou en courant) à un système électrochimique, suivi de l'observation de la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel) pour différentes fréquences du signal de perturbation. Le courant présente un déphasage, exprimé par l'angle  $\phi$ , par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation est décrite par l'équation suivante :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (7)$$

Avec :

$$\omega = 2\pi f \quad (8)$$

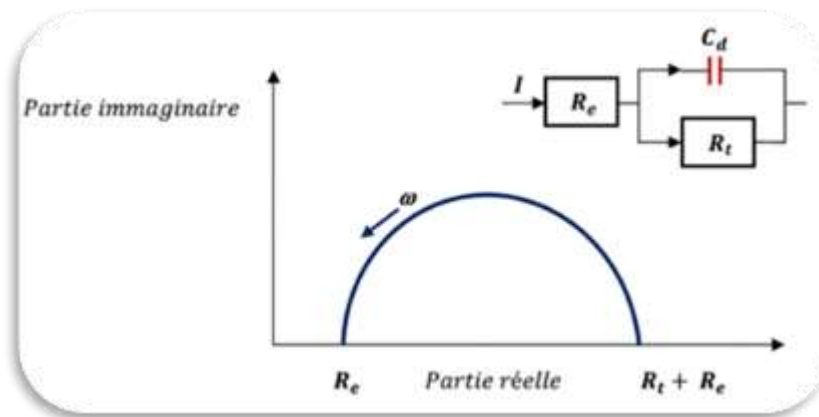
**$\omega$**  : représente la pulsation.

**f** : la fréquence de la perturbation en Hertz.

En général, il y a deux méthodes pour représenter les diagrammes d'impédance électrochimique. Notre approche consiste à les dessiner dans le plan complexe de Nyquist, où les valeurs de  $Z_R(\omega)$  sont placées en abscisses et  $-Z_I(\omega)$  en ordonnées.

L'analyse des diagrammes de Nyquist aide à identifier le mécanisme de corrosion du système et peut être modélisée par un circuit équivalent lorsque les processus à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes. Parmi les interprétations des diagrammes de Nyquist on site :

- Un simple système de corrosion sous contrôle de transfert de charge est décrit par un simple circuit équivalent dit de Randles (Figure II.16) :



**Figure II.16:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

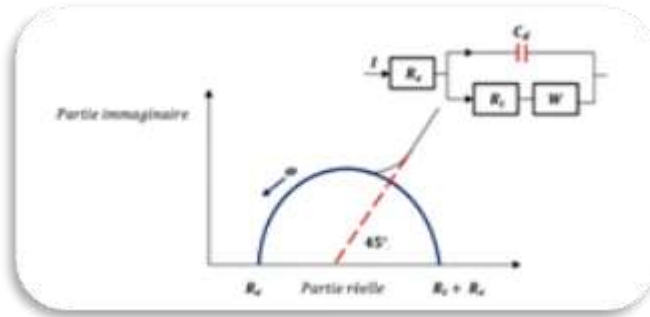
Avec :

$R_e$ : résistance de l'électrolyte de conductivité finie.

$R_t$ : résistance de polarisation.

$C_t$ : capacité de la double couche

- Lorsque le transport de matière dans une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation du métal, l'impédance dans le plan de Nyquist présente une boucle capacitive pour les hautes fréquences et une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure 17).



**Figure II.17:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

Toutes les expériences électrochimiques dans cette étude, ont été conduites en utilisant un potentiostat Radiomètre PGZ301 avec le logiciel Volta Master 4, connecté à un ordinateur, dans une cellule conventionnelle en verre pyrex de 200 mL à trois électrodes : une électrode de travail (un substrat en acier doux revêtu), une électrode de référence au calomel saturé (ECS), et une contre-électrode chimiquement inerte en platine (Figure II.18).

Avant chaque essai, la cellule a été préalablement soigneusement nettoyée avec de l'éthanol, rincée à l'eau distillée, puis séchée. À noter qu'un bain thermostatique a été utilisé pour maintenir la température de la solution constante.

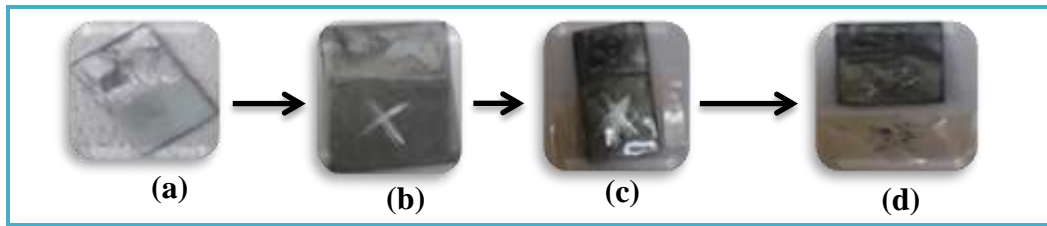


**Figure II.18 :** Dispositif de mesures électrochimiques.

### II. 3. 2. 3. Adhérence du revêtement

L'adhérence de la couche de zinc déposée sur le substrat a été évaluée selon la méthode ASTM D3359 [29]. Pour ce test, une marque en forme de "X" a été gravée sur la couche

déposée, puis un film adhésif a été appliqué sur les surfaces revêtues et retiré avec force. Cette méthode est de nature macroscopique et qualitative (Figure II.19).



**Figure II.19:** Méthode d'évaluation de l'adhérence de la couche de zinc déposée sur le substrat.

#### II. 3. 2. 4. Épaisseur du revêtement

Pour évaluer l'épaisseur de la couche de zinc déposée, plusieurs méthodes sont disponibles, notamment les méthodes microscopiques, coulométriques, les courants de Foucault, les techniques de fluorescence X, la méthode des îlots, l'optipulse, etc. Dans cette étude, les valeurs d'épaisseur ont été déterminées en appliquant l'équation régie par la loi d'électrolyse de Faraday [30, 31]. L'épaisseur de la couche de zinc déposée a été calculée avec la relation suivante :

$$e = \frac{m}{s \cdot \rho} * 10000 \quad (9)$$

**e** : épaisseur de la couche de zinc en ( $\mu\text{m}$ )

**s** : surface de la couche de zinc en ( $\text{cm}^2$ )

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

**m** : masse de dépôt (g)

#### II. 3. 2. 5. Mesure de la brillance

La brillance est définie comme la quantité de lumière réfléchiée par une surface, et elle est influencée par plusieurs variables, y compris l'indice de réfraction du matériau, l'angle d'incidence de la lumière, ainsi que la topographie de la surface (sa structure et sa texture, lisse ou rugueuse). Pour obtenir une mesure rapide, précise et non destructive de la brillance des substrats revêtus, on utilise un instrument appelé "Poly Glossmètre" (Figure II.20).

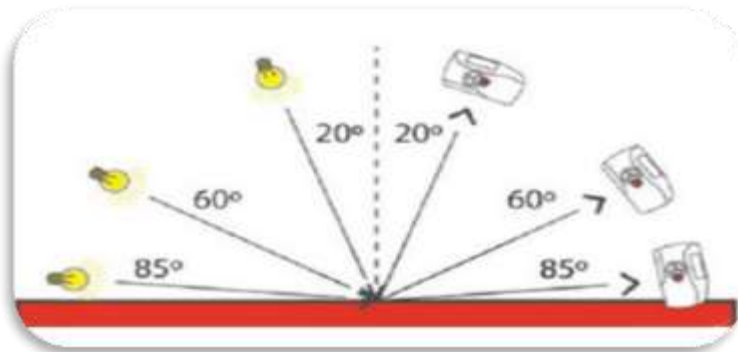




**Figure II.20:** Image du Poly Gloss mètre.

La brillance est évaluée en unités gloss (GU). Pour garantir une précision dans les mesures, il est recommandé de réaliser des mesures de brillance à au moins trois emplacements différents sur un objet. Si l'écart maximum entre les mesures dépasse 5 unités (GU), il est nécessaire de refaire deux mesures supplémentaires. Le résultat final correspond à la moyenne des mesures exprimées en unités (GU).

Les angles de mesure sont les suivants :  $20^\circ$  pour les surfaces hautement brillantes,  $60^\circ$  pour les surfaces semi-brillantes ou satinées, et  $85^\circ$  pour les surfaces mates (Figure II.21). Cette méthode de mesure de brillance est conforme aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530.



**Figure II.21 :** Différents angles de réflexion de la lumière du Poly Gloss mètre.

La lecture des valeurs mesurées sur l'appareil se fait par l'angle et l'estimation de la brillance se fait en se référant au tableau II.2 :

**Tableau II.2** : 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 mate profond

### II. 3. 2. 6. Microscope optique polarisant

Pour examiner la morphologie des surfaces des couches déposées sur les substrats revêtus de zinc, en présence de différentes concentrations des extraits investigués utilisés comme additifs dans les bains d'électrodéposition, un microscope optique polarisant portable Microscope LCD PORTABLE (G1200) a été employé. Ce microscope offre des agrandissements de 4 à 50 fois. Les microstructures des surfaces étudiées sont capturées à l'aide d'un capteur numérique intégré à ce microscope, utilisant un appareil photo (Figure II.22).

**Figure II.22** : Microscope LCD PORTABLE (G1200).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zang, W., Rongqing. M., Yue. Z., Yue, Y., Pang, Q., et Zhiqiang, Z., *Metabolic and molecular basis for the salt and alkali responses of Suaeda corniculata*, 2021, Environmental and Experimental Botany. **192**: p. 104643.
2. Yang, F., Jerry, M., Carol, C., Xuejun, Y., Dechang, C., et Zhenying, H., *Divergence in life history traits between two populations of a seeditomorphic halophyte in response to soil salinity*, 2017, Frontiers in Plant Science. **8** : p. 1028.
3. Abir, S. et Loubna, T., *Impact environnemental d'additifs naturels dans l'électrodéposition d'un métal*, 2021, Université Larbi Tébessi Tébessa. Mémoire de master.
4. 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, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Thèse (doctorat).
5. Basile, F., Patricia, B., Giuseppe, F., Erika, S., Domenica, T., et Angelo, V., *A novel electrochemical route for the catalytic coating of metallic supports*, in *Studies in surface science and catalysis*, 2010, Elsevier. p. 51-58.
6. Daira, N.E.H., Maazi, M.C., et Chefrour, A., *Contribution à l'étude phytochimique d'une plante médicinale (Ammoides verticillata Desf. Briq.) de l'Est Algérien*, 2016, Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège. **85(1)**: p. 276-290.
7. Shaikh, J.R. et Patil, M., *Qualitative tests for preliminary phytochemical screening: An overview*, 2020, International Journal of Chemical Studies. **8(2)**: p. 603-608.
8. Alilou, H., Bencharki, B., Hassani, L., et Barka, N., *Screening phytochimique et identification spectroscopique des flavonoïdes d'Asteriscus graveolens subsp odorus*, 2014, Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie. **10(3)**
9. Badiaga, M., *Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de Nauclea latifolia Smith, une plante médicinale africaine récoltée au Mali*, 2011, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. Thèse (doctorat).
10. Savithramma, N., Rao, M.L., et Suhurulatha, D., *Screening of medicinal plants for secondary metabolites*, 2011, Middle-East Journal of Scientific Research. **8(3)**: p. 579- 584
11. Dohou, N., Yamni, K., Idrissi Hassani, L .M., Badoc, A., et Gmira, N., al., *Screening phytochimique d'une endémique iberomarocaine, Thymelaea lythroides*, 2003, Bulletin-Société de Pharmacie de Bordeaux. **142(1/4)**: p. 61-78.

12. Deniz, F.S.S., Orhan, I.E., et Duman, H., *Profiling cosmeceutical effects of various herbal extracts through elastase, collagenase, tyrosinase inhibitory and antioxidant assays*, 2021, *Phytochemistry Letters*. **45**: p. 171-183.
13. Georgé, S., Pierre, B., Pascaline, A., et Marie, J.A., *Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products*, 2005, *Journal of Agricultural and food chemistry*. **53(5)**: p. 1370-1373
14. Makuasa, D.A.A., et Ningsih, P., *The analysis of total flavonoid levels in young leaves and old soursop leaves (*Annona muricata* L.) using uv-vis sepctrofotometry methods*, 2020, *Journal of Applied Science, Engineering, Technology, and Education*. **2(1)**: p. 11-17.
15. Getie, S., Belay, A., Chandra, R.A.R et Belay, Z., *Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications*, 2017, *J Nanomed Nanotechno S*. **8(004)**.
16. Mohammadi, C., Sarbasta, M., Shorish, M.A., et Yousef, M., *Green synthesis of ZnO nanoparticles using the aqueous extract of *Euphorbia petiolata* and study of its stability and antibacterial properties*, 2017, *Moroccan Journal of Chemistry*. **5(3)**: p. 5-3.
17. Ogunyemi, S.O., Yasmine, A., Muchen, Z., Hatem, F., Xianxian, H., Ezzeldin, I., Mahidul, I., Afsana, H., Jianchu, M., et Bin, L., *Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *Oryzae**, 2019, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. **47(1)**: p. 341-352.
18. Servant, L., Bourdon, G.L et Buffeteau, T., *Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre*, 2011, *Photoniques*. **(53)**: p. 68-73.
19. Barani, D., *Optimisation des conditions opératoires de synthèse verte de nanoparticules de ZnO à l'aide d'extrait des feuilles de *Phoenix Dactylifera*. L*, 2020, Université Mohamed Khider-Biskra. Thèse (doctorat).
20. Truffault, L., *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires*, 2010, Université d'Orléans; University of Wollongong (Wollongong, Australie). Thèse (doctorat).
21. Aidaoui, E., *L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés*, 2020, Université Mohamed Khider-Biskra. Thèse (doctorat).
22. Soltani, H., *Inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X-60 par les extraits de la plante *Margotia gummifera**, 2018, Université Larbi Tébessi Tébessa.

23. Bentiss, F., *Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide*, 1999, Lille 1. Thèse (doctorat).
24. Stansbury, E.E. et Buchanan, R.A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*, 2000: ASM international.
25. Badea, G., Badea, G.E., Caraban, A., Sebesan, M., Dzitac, S., Cret, P., et Setel, A., *Polarisation measurements used for corrosion rates determination*, 2010, Journal of sustainable energy. 1(1): p. 1.
26. Marmi, H., *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*, 2017, Université Mohamed Khider-Biskra. Thèse (doctorat).
27. Louar, C., et Labidi, N., *Effet des additifs naturels sur le revêtement électrochimique de l'acier*, 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Mémoire de master.
28. Trachli, B., *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce*, 2001, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Thèse (doctorat).
29. Vázquez, R.C., La Garza, M.D., Gaona, C.T., Maldonado, B.E., Baltazar-Zamora, M.A., Garza, C.R., García, R.O., Garza-Montes, N.F., Ramirez, R.J.L., et Almeraya-Calderón, F., *Characterization of Corrosion Behavior of Painted Galvanized Steel under Accelerated Conditions*, 2015, International Journal of Electrochemical Science. **10(6)**: p. 4654-4665.
30. Hanini, k., Boudiba, S., Berka, B., Boudiba, L., Hioun, S., Beddiar, H., et Benahmed, M., *Corrosion inhibition impact of Pyracantha coccinea M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations*, 2021, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **121**: p. 337-348.
31. Zaidi, S.M.J., Butt, M.Z., et Bashir, F., *A comparative study of the anodic alumina film thickness measured via SEM and evaluated using Faraday's Law*, 2019, Materials Research Express. **6(4)**: p. 046404.

# Chapitre 3

## *Résultats et discussion*



## I. RENDEMENT D'EXTRACTION

Le tableau III.1 représentent respectivement les résultats obtenus pour le rendement de l'extrait aqueux avant et après l'élimination de la chlorophylle.

**Tableau III.1** : Rendement d'extraction.

	Extrait aqueux	
	Avant l'élimination de la chlorophylle	Après l'élimination de la chlorophylle
<b>Rendement en pourcentage (%)</b>	55.59%	30.39%

Comme on peut le noter, le rendement de l'extraction de la plante étudiée avant l'élimination de la chlorophylle (55.59%) était supérieur à celui obtenu après son élimination (30.39%). Cela suggère que la chlorophylle peut potentiellement affecter négativement le rendement de l'extraction. Il est donc recommandé de prendre en compte ce facteur lors de l'extraction des composés actifs des plantes. Il serait intéressant d'approfondir cette relation pour mieux comprendre son impact sur le rendement global de l'extraction et la composition de l'extrait obtenu.









Il est important de souligner que le rendement d'extraction correspond à la proportion de substances naturelles extraites par l'action d'un solvant par rapport à la quantité de ces substances présentes dans la matière végétale. La plante étudiée présente également des rendements d'extraction par l'eau supérieurs à ceux observés dans la littérature pour les plantes acclimatées au Nigéria et au Bénin/Nigéria, et qui sont respectivement à 16.67% et 8.3% [1, 2]. Cela peut être expliqué par la composition de la matière végétale, la méthode d'extraction employée ou à des facteurs intrinsèques tels que le climat et la nature du solvant d'extraction [1].


## II. SCREENING PHYTOCHIMIQUE

Les réactifs utilisés dans le screening phytochimique sont spécifiques à certains groupes de composés chimiques, ce qui permet d'identifier les classes de métabolites présentes dans un extrait de plante. Il convient de souligner que ces résultats nécessitent une interprétation prudente et une confirmation par des analyses plus approfondies afin d'identifier précisément les composés présents. Le tableau III.2 présente les résultats obtenus.



Tableau III.2 : Screening phytochimique de l'extrait de plante investiguée.

Métabolites secondaires	Résultats et observation	Photos du résultats
<b>Polyphénols</b>	Positive (Apparition d'une coloration noire)	
<b>Flavonoïdes</b>	Positive (Apparition d'une coloration jaune)	
<b>Coumarines</b>	Positive (Fluorescence jaune)	
<b>Tanins</b>	Positive (Apparition d'une coloration bleu noirâtre)	
<b>Triterpènes et Stéroïdes</b>	Négative (Absence d'un anneau rouge brunâtre à la zone de contact)	
<b>Stéroïdes</b>	Négative (Absence de coloration verte)	
<b>Anthocyanes</b>	Négative (Absence de coloration rouge rosée)	
<b>Saponosides</b>	Positive (Formation de mousse avec une épaisseur de 24 mm)	

<b>Alcaloïdes</b>	Négative (Absence de formation d'un précipité blanc)	
-------------------	--	---

D'après les résultats des analyses phytochimiques présentés dans le tableau ci-dessus, on a constaté ce qui suit :

- Une forte présence en polyphénols dans l'EAQ, notamment en composés tels que les flavonoïdes, les coumarines et les tanins.
- La richesse de cet extrait en saponosides.
- Absence totale des alcaloïdes, anthocyanes et stéroïdes.
- Le test phytochimique de caractérisation des terpénoïdes a montré que cet extrait était pauvre en triterpènes et stérols.

### III. DOSAGE DES POLYPHÉNOLS

En raison de sa teneur en quantité considérable en polyphénols qui agissent comme réducteurs, agents stabilisants lors de la formation des nanoparticules [3], dans cette investigation, une approche de synthèse écologique [5] avec quelques modifications, en utilisant l'extrait aqueux de *Suaeda corniculata* comme agent réducteur et stabilisant a été envisagée. Il convient de rappeler que l'utilisation de produits naturels dans cette synthèse vise à éviter les effets indésirables des produits de synthèse conventionnels, souvent constitués de réactifs chimiques dangereux et toxiques pour la santé humaine et environnementale. Cette approche permet également de combiner les propriétés uniques des nanomatériaux avec celles des extraits naturels [4].

La teneur en polyphénols de chaque extrait a été calculée à l'aide de l'équation de régression établie à partir de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique (Figure III.3). Les valeurs de ces teneurs sont exprimées en mg EAG/g.

**Tableau III.3** : Valeurs d'absorbance des différentes concentrations en acide gallique.

<b>Concentration d'acide gallique (mg/mL)</b>	<b>0</b>	<b>0.031</b>	<b>0.062</b>	<b>0.125</b>	<b>0.250</b>	<b>0.500</b>
<b>Absorbance d'acide gallique à 765 (nm)</b>	0	0.299	0.448	0.900	1.452	2.883

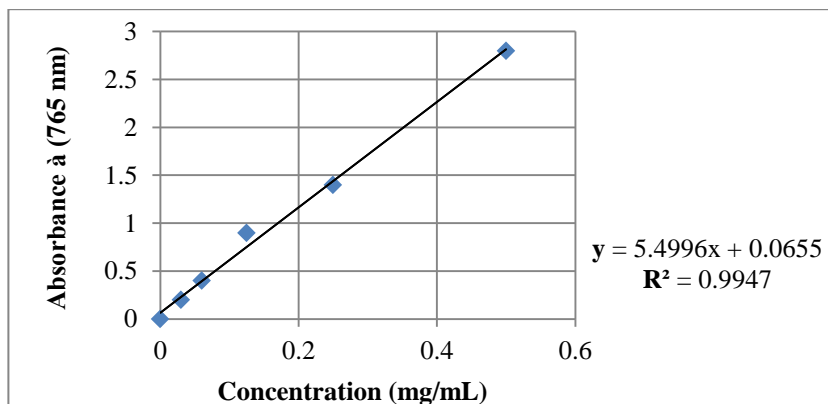


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

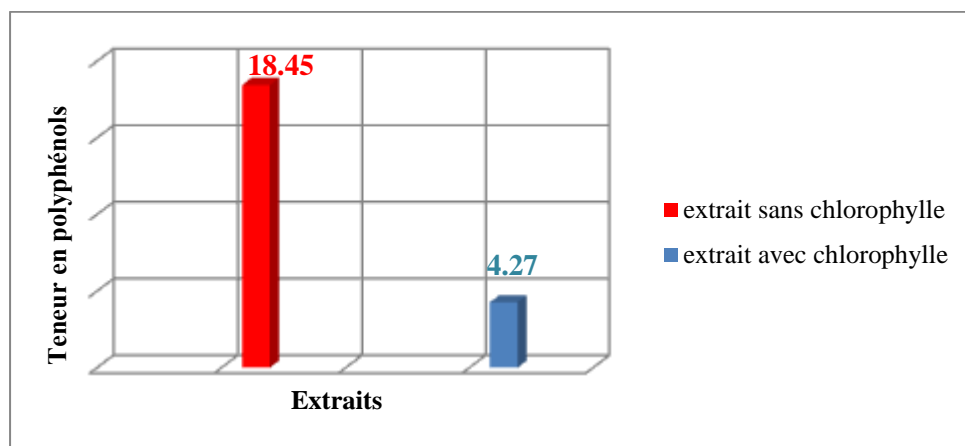


Figure III.2 : Résultats du dosage des polyphénols.

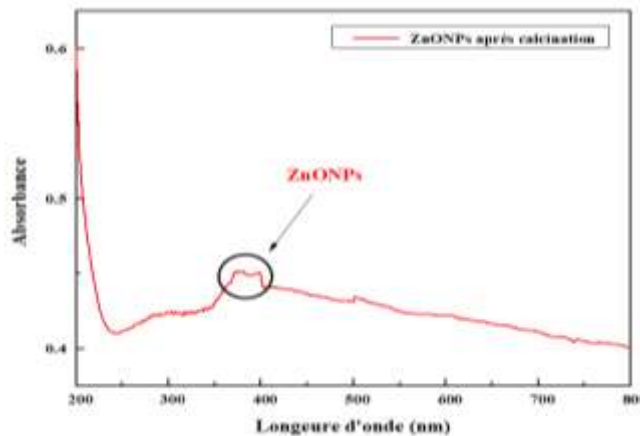
La figure III.2 montre que l'extrait aqueux sans chlorophylle a une teneur élevée en polyphénols, soit  $18,45 \pm 0,027$  mg EAG/g, par rapport à celui qui contient de la chlorophylle ( $4,27 \pm 0,015$  mg EAG/g), ce qui est évident, car la quantité de chlorophylle présente dans l'extrait va diminuer significativement la quantité de polyphénols dans cet extrait et automatiquement sa teneur en polyphénols.

Rappelons que des études antérieures sur d'autres plantes ont montré que la chlorophylle pouvait masquer les polyphénols en absorbant la lumière dans les zones spectrales où se trouvent les polyphénols [7], rendant plus difficile leur détection et quantification par spectrophotométrie.

## IV. CARACTÉRISATIONS DES NANOPARTICULES

### IV. 1. Spectroscopie UV-visible

Comme il a été mentionné dans la partie expérimentale, la caractérisation optique des nanoparticules de l'oxyde de zinc a été effectuée par des mesures spectrophotométriques dans la gamme de longueurs d'onde allant de 150 à 800 nm. Ces mesures ont permis de déterminer les propriétés d'absorption et de diffusion de la lumière à travers la solution contenant les nanoparticules. La figure III.3 représente les spectres d'absorbance UV-visible des nanoparticules-ZnO biosynthétiques obtenus à partir d'une concentration massique de 0.1 g/L d'extrait après calcination.

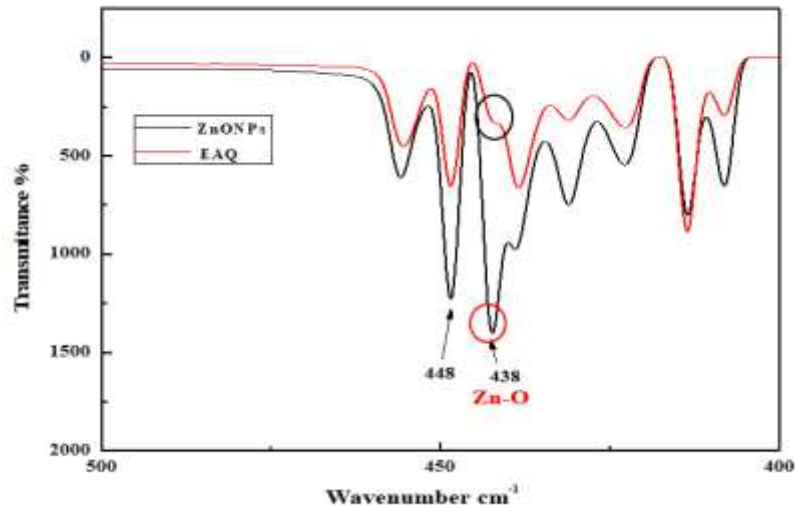


**Figure III.3:** Spectre UV-visible des nanoparticules nouvellement synthétisée après calcination.

Les résultats obtenus illustrent l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique de l'oxyde de zinc à environ 370-390 nm, confirmant ainsi la formation de nanoparticules à base de l'extrait aqueux. Il est à souligner que ces résultats concordent parfaitement avec ceux rapportés dans la littérature [8-10].

#### **IV. 2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)**

Afin de confirmer la transformation de phase de ZnO des nanoparticules, l'analyse FTIR effectuée pour l'EAQ de la plante ainsi que des nanoparticules d'oxyde de zinc a été effectuée. Cette étude a été effectuée sur une plage de fréquences allant de 500 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cette zone a été particulièrement prise en compte, car elle est la zone où se trouve la liaison ZnO. La figure III.6 illustre les spectres d'absorbance obtenus.

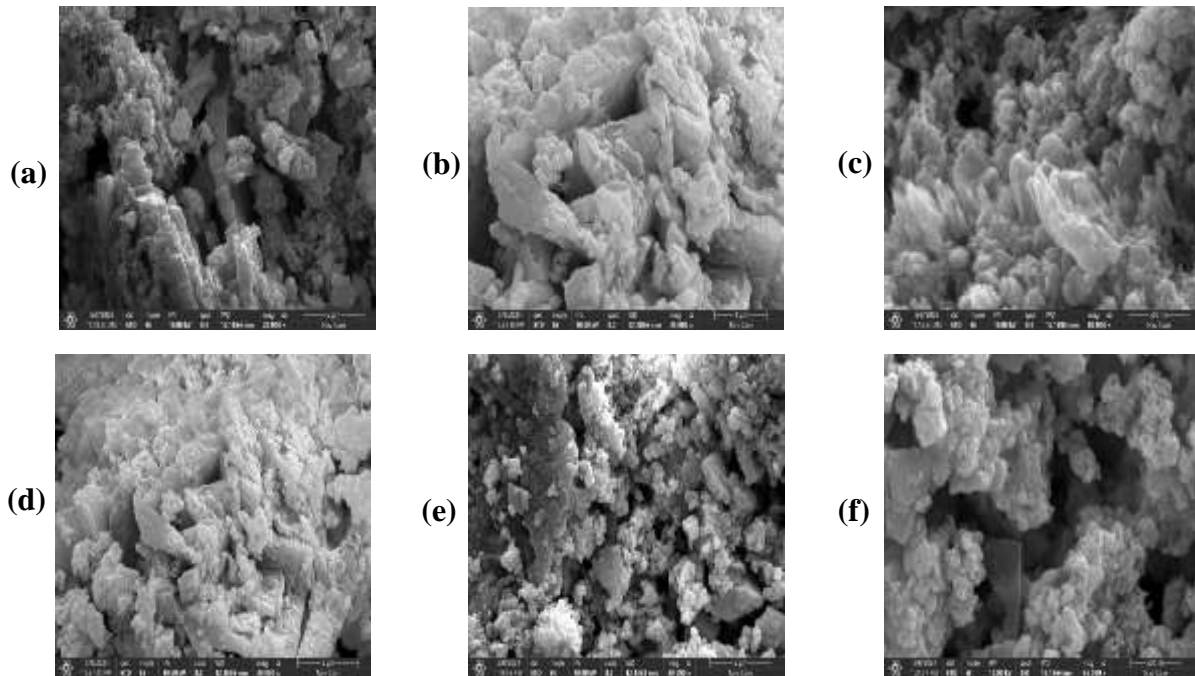


**Figure III.4 :** Spectre FT-IR de l'extrait de la plante et des NPs-ZnO.

La figure III.4 illustre les bandes FTIR des NPs-ZnO biosynthétisées, observées vers 438 nm. Ces bandes correspondent aux vibrations d'élongation et aux modes de déformation des groupes Zn-O [8, 11, 12] et sont absentes dans le spectre IR de EAQ. La première bande observée se situe entre 400 et 438 nm, tandis que l'autre se situe entre 448 et 456 nm [9, 13]. La bande à 450 nm est presque négligeable (faible intensité) dans le spectre de l'extrait, tandis que la seconde bande, à 438 nm, est significative, principalement en raison de la composition non stochiométrique des défauts de ZnO (lacunes et interstitiels des atomes d'oxygène et de zinc) dans la bande interdite [13].

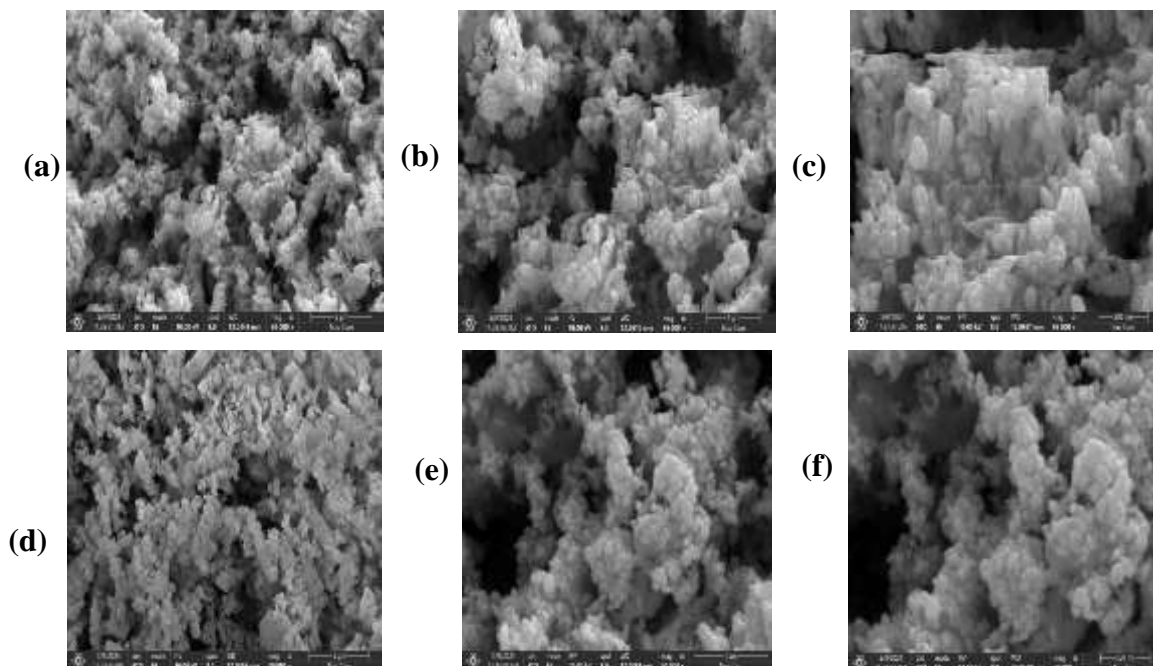
### IV. 3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier la morphologie des nanoparticules d'oxyde de zinc biosynthétisées, une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur les poudres des nanoparticules d'oxyde de zinc avant et après calcination. Cette analyse est utilisée pour obtenir diverses images. Ils ont été pris à différents niveaux de grossissement pour bien observer la cartographie de chaque poudre et pour examiner en détail les formes nanométriques présentes dans le matériau. Les images correspondantes sont présentées dans les figures III.5 et III.6 suivantes :



**Figure III.5:** Images MEB de la poudre de ZnO-NPs biosynthétisées avant calcination réalisé avec différents grossissements.

La figure III.5 (a-f) expose des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules de ZnO biosynthétisées avant calcination. Ces images ont été prises avec une tension d'accélération de 10 kV et à différentes magnifications 20000 (a,d,e), 35000 (b), 65000 (f) et 80000 (c), correspondant à des grossissements de 2, 1 et 0.5  $\mu\text{m}$  respectivement. Il est important de noter que les nanoparticules présentent généralement une forte interdépendance en ce qui concerne leur morphologie. En plus, diverses formes irrégulières composées d'agglomérats interconnectés de tailles et de formes non uniformes ont été observées. La taille des pores est également variable. En outre, à des grossissements de 65000 et plus, la formation d'agglomérats de petits grains nanométriques présentant des formes sphériques et hexagonales et des feuilles de longueurs variables ont été distinguées.



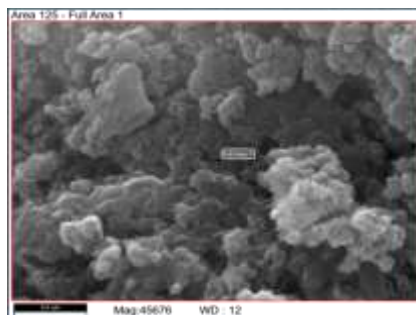
**Figure III.6:** Images MEB de la poudre de NPs-ZnO biosynthétisé après calcination réalisé avec différents grossissements.

La morphologie des NPs-ZnO après calcination illustrée dans la figure III.6 (a-f), prises avec les mêmes conditions d'analyse, les mêmes magnifications et grossissements, indique clairement que ces NPs présentent une morphologie formée par agglomérations de petits grains sphérique nanométriques collés les uns aux autres. À des grossissements de 65000 et plus, la formation de structures nanohexagonales en faible proportion a été observée. Les particules de plus grande taille peuvent provenir de l'agglomération des particules plus petites.

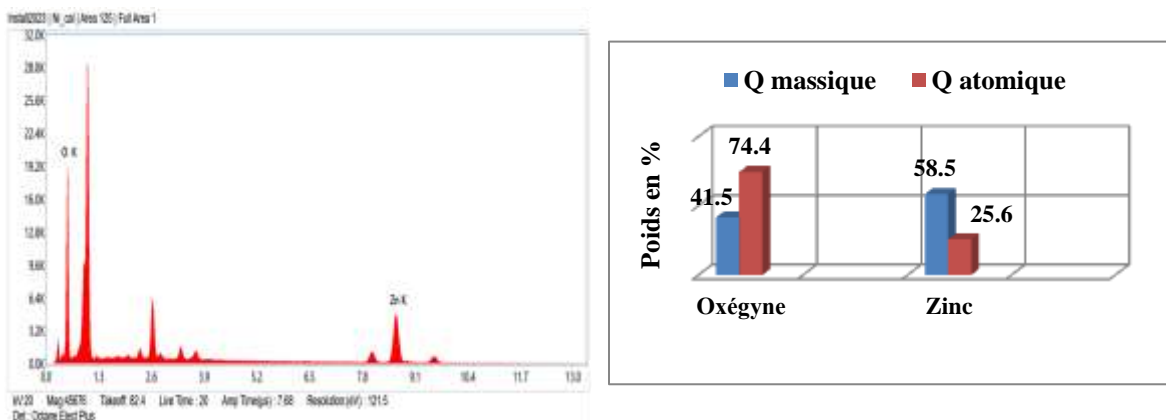
#### **IV. 4. Caractérisation par spectroscopie à énergie dispersive X-ray (EDS)**

Pour identifier les divers éléments chimiques présents dans les poudres des NPs-ZnO ainsi que leurs quantités massiques et atomiques, une méthode d'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été mise au point. Les éléments détectés dans les nanoparticules d'oxyde de zinc, avant et après calcination, sont présentés dans les figures III.7 et III.8 (avant calcination) ainsi que dans les figures III.9 et III.10 (après calcination).



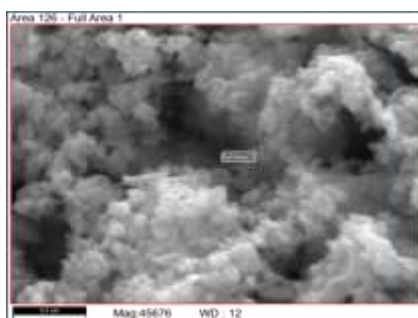


**Figure III.7:** Image MEB-EDS des NPs-ZnO biosynthétisé avant calcination.

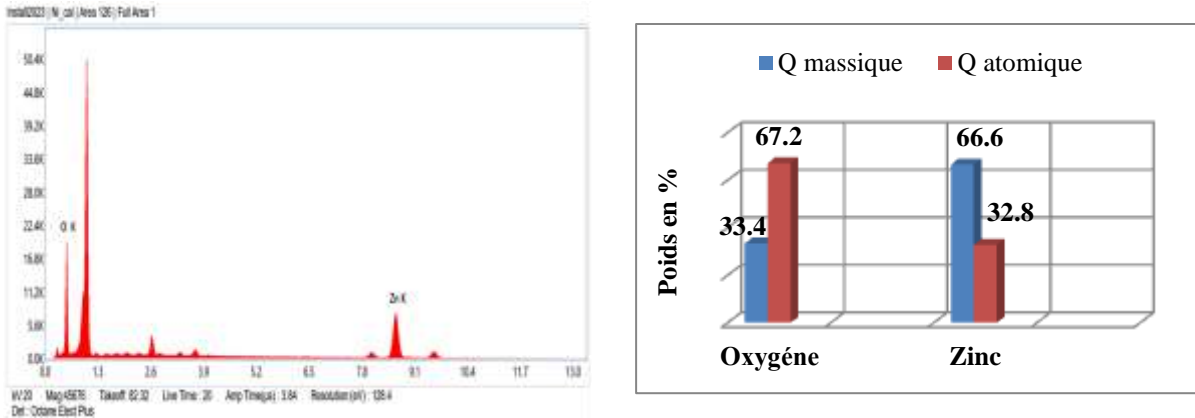


**Figure III.8 :** Quantité des elements present dans les NPs-ZnO avant calcination.

La figure III.8 montre le spectre EDS de NPs-ZnO formées à partir de l'extrait investigué. Les données obtenues confirment la présence de zinc et d'oxygène, avec un pourcentage de poids d'environ 41.5 % de Zn et 58.5 % d'O.



**Figure III.9 :** Image MEB-EDS de des NPs-ZnO biosynthétisé après calcination.



**Figure III.10 :** Quantité des éléments présents dans les NPs-ZnO après calcination.

Via la figure III.10, le spectre des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) biosynthétisées est présenté après le processus de calcination. L'analyse spectrale révèle la présence de zinc et d'oxygène, avec des proportions pondérales d'environ 66,6 % pour le zinc et 33,4 % pour l'oxygène, constituant ainsi la molécule de ZnO.






Suite à cette synthèse verte de nanoparticules de ZnO et à l'analyse chimique et compositionnelle des échantillons par spectrométrie EDS, une diminution de la quantité d'oxygène après calcination a été observée, passant de 41,5 % à 33,4 %. Parallèlement, la quantité de zinc augmente, passant de 58,5 % à 66,6 %. Ce phénomène peut être attribué à la disparition des impuretés lors du processus de calcination.

## V. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT

### V. 1. Courant

Les résultats de l'influence de la valeur du courant sur la qualité des couches déposées sur les échantillons d'aciers doux sont présentés dans le tableau III.4 .

**Tableau III.4** : Étude de l'influence du courant sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de NPs-ZnO comme additif dans le bain électrolytique.






C (g/L)	Temps (min)	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	Image
0.2	30	0.04	5	1	
	30	0.05		1	
	30	0.06		1	
	30	0.07		1	
	30	0.09		1	

En se référant aux résultats rassemblés dans le tableau ci-dessus, il est évident que le courant a un effet significatif sur la qualité du dépôt du zinc sur les substrats d'acier doux revêtus. D'après la morphologie obtenue des couches déposées, les substrats ne sont pas bien revêtus lorsque le courant est inférieur à 0,09 A. En revanche, quand le courant est égal à 0,09 A, les substrats sont bien revêtus par rapport aux autres.

## V. 2. pH de la solution

D'après les résultats obtenus et comme on peut le distinguer, d'après la morphologie on fixant le courant à 0.09 A et en changeant les valeur de pH pour obtenir les bonnes conditions qui donne un bon revêtement. Les résultats de l'influence de la valeur du pH ur la qualité des couches déposées sont présentés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 :** Étude de l'influence du pH sur l'électrozingage de l'acier doux en présence de NPs-ZnO comme additif dans le bain électrolytique.




C (g/L)	Temps (min)	I (A)	pH	Agitation (tours/s)	Image
<b>0.2</b>	30	<b>0.09</b>	3	1	
	30		3.5	1	
	30		4	1	
	30		4.5	1	
	30		5	1	











En se référant aux résultats présentés dans le tableau III.5, il est clair que le pH a une influence notable sur la qualité du dépôt de zinc sur les substrats revêtus. La morphologie des couches déposées montre que lorsque le pH est inférieur ou supérieur à 4,5, les substrats ne sont pas correctement revêtus. En revanche, lorsque le pH est précisément de 4,5, les substrats sont bien revêtus. Ainsi, d'après les résultats notés dans les tableaux III.4 et III.5, les meilleures conditions sont un pH de 4,5 et un courant de 0,09 A. Pour déterminer le rythme d'agitation magnétique et la durée du processus d'électrodéposition de zinc, des études antérieures ont été prises comme référence (rythme d'agitation de 1 tour par seconde et une durée de temps de 30 minutes) [20].







### V. 3. Étude de l'effet des concentrations des NPs-ZnO comme additifs dans le bain électrolytique

Grâce à des facteurs de dépôt tels que l'adhérence, l'épaisseur et la brillance, la qualité du zinc électrodéposé sur l'acier a été évaluée en optimisant différentes concentrations des NPs-ZnO utilisées comme additives (Tableau III.6).

**Tableau III.6 :** Évaluation de la masse, l'épaisseur, l'adhérence et la brillance de la couche de zinc déposée, en absence et en présence des NPs-ZnO.

C (g/L)	Masse déposée (g)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité du dépôt	Image
0	0.0522	23.24	++	10.4	Moins lisse et matte	
0.2	0.061	25.16	+++	52.3	Lisse et semi-brillance	
0.4	0.0442	18.23	++	34.1	Lisse et matte	

<b>0.6</b>	0.0482	19.88	+++	18.2	Lisse et matte	
<b>0.8</b>	0.0595	24.76	++	58.8	Lisse semi-brillance	
<b>1</b>	0.0625	25.40	+++	20	Lisse semi-brillance	
<b>1.2</b>	0.0617	24.72	+++	35.3	Lisse semi-brillance	
<b>1.4</b>	0.0633	25.73	++	13.3	Lisse semi-brillance	
<b>1.6</b>	0.06	24.39	+++	13.2	Lisse semi-brillance	
<b>1.8</b>	0.0563	23.39	+++	16.9	Lisse semi-brillance	
<b>2</b>	0.0497	20.50	+++	17.4	Lisse et matte	
<b>2.2</b>	0.0585	24.18	++	15.4	Lisse semi-brillance	
<b>2.4</b>	0.0577	23.97	++	13.3	Lisse semi-brillance	

2.6	0.059	23.88	++	19.5	Moins lisse semi- brillance	
2.8	0.0216	8.98	+++	22.1	Moins lisse et matte	
3	0.0571	23.63	++	12.1	Moins lisse semi- brillance	
3.2	0.0576	23.69	++	31.6	Moins lisse semi- brillance	
3.4	0.0493	20.04	+++	33.8	Lisse et matte	
3.6	0.0658	26.74	++	24.1	Lisse semi- brillance	

Où: + : faible adhérence, ++ : forte adhérence, +++ : très forte adhérence.

D'après les résultats notés dans le tableau III.6 et conformément aux réglementations ASTM A879 et ASTM B633 [14, 15], il a été constaté que la qualité du dépôt obtenu dans les conditions de bain électrolytique optimisés (pH 4,5 et courant 0,09 A) était meilleur. Ainsi, les meilleures valeurs d'adhérence ont été observées à une concentration de 3,6 g/L pour les NPs-ZnO.

Concernant la surface recouverte, elle était généralement très lisse et bien revêtue. D'après la morphologie de ces surfaces, il a été clairement confirmé que les meilleurs revêtements (nucléation et croissance) étaient obtenus aux concentrations : 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.2, 2.4, 3.4, et 3.6 g/L). En revanche, une diminution de la masse déposée et de l'épaisseur ont été observée au-delà de ces concentrations (2.6, 2.8, 3, 3.2 g/L), indiquant que ces paramètres atteignent une valeur maximale puis diminuent. Cela pourrait être dû soit à



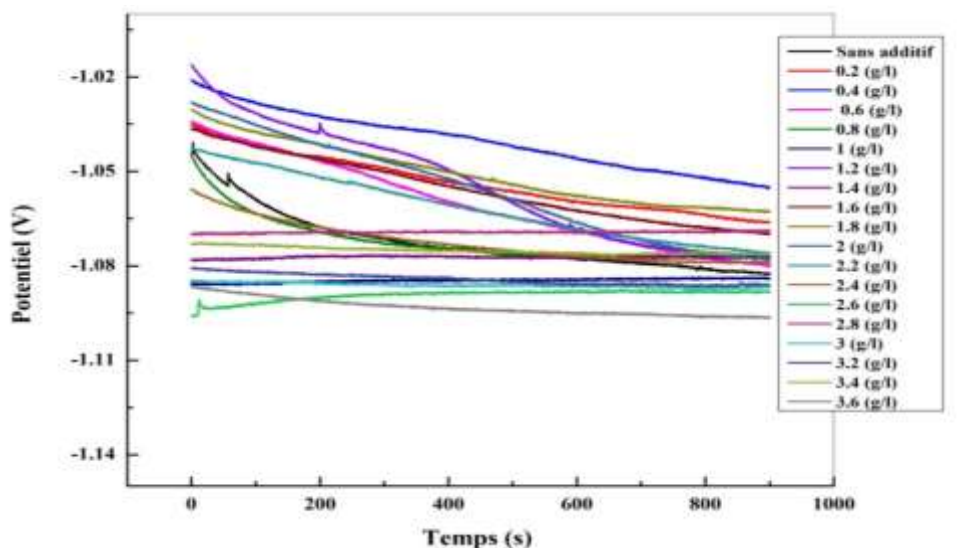
la saturation des sites d'adsorption à la surface de la cathode par les additifs, ce qui ralentit la vitesse de nucléation, soit à la complexation des additifs en solution.

Les valeurs de brillance des surfaces revêtus étaient conformes aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530 [16, 17]. Une semi-brillance argentée a été observée pour la majorité des substrats recouverts dans le bain électrolytique pour les NPs-ZnO. En revanche, les dépôts présentaient une faible couleur dorée, principalement pour les NPs-ZnO, à des concentrations de 0.2, 0.4, 2 et 1.8 g/L.

## VI. ÉTUDES ÉLECTROCHIMIQUES

### VI. 1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Le suivi du potentiel de corrosion permet d'obtenir un potentiel relativement stable (potentiel à circuit ouvert,  $E_{ocp}$ ), et est essentiel pour tracer les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique, ainsi que pour déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire. Pour cela, les plaques revêtues, en absence et en présence de différentes concentrations d'additifs, sont immergées dans l'eau de mer sans agitation pendant 15 minutes. Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO sont illustrées dans la figure III.11.



**Figure III.11** : Evolution du potentiel d'abandon pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO.

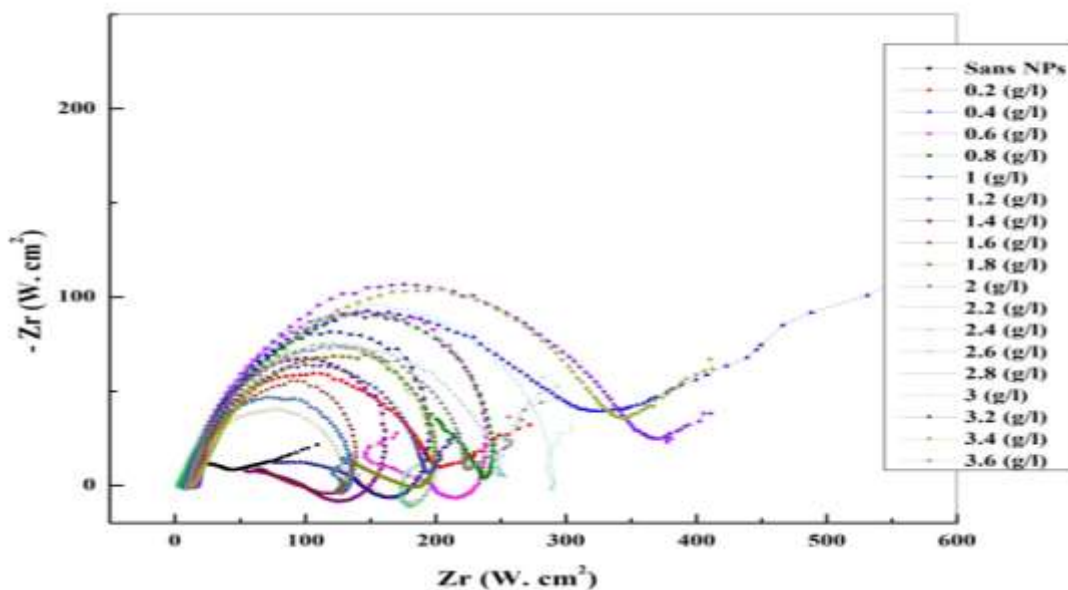
L'analyse de la figure III.11 montre tout d'abord une diminution du potentiel, traduisant la dissolution du métal et rendant le potentiel de moins en moins noble, suivie d'une stabilité probablement due à la formation de produits de corrosion. De plus, on remarque que le potentiel des échantillons revêtus en présence de différentes concentrations de NPs-ZnO devient plus cathodique que celui de la plaque revêtue sans additifs, sauf pour les concentrations de 3.6, 3.2, 3, et 2.6 g/L.

## VI. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.12 présente les spectres d'impédance de Nyquist obtenus pour les échantillons revêtus, tant en l'absence qu'en présence de différentes concentrations de nanoparticules de ZnO ajoutées au bain électrolytique en tant qu'additifs. Ces données fournissent une analyse de la résistance à la corrosion de ces échantillons dans une solution agressive d'eau de mer.

Ces spectres sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes :

- Gamme de fréquence : 100 KHz à 10 mHz.
- Température ambiante.
- Potentiel de mesure : potentiel de corrosion.



**Figure III.12 :** Courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique pour les substrats revêtus, sans et avec l'ajout des NPs-ZnO.

Une analyse approfondie de ces courbes révèle que le diamètre de la boucle capacitive pour les échantillons revêtus en présence de différentes concentrations de NPs-ZnO en tant qu'additifs est supérieur à celui observé pour les échantillons revêtus en leur absence. Cela indique que les plaques revêtues en présence de NPs-ZnO offrent une meilleure résistance à la corrosion [18].

D'après la figure III.12, on peut distinguer deux phénomènes :

- Pour les plaques revêtues en présence de (0, 0.2, 0.4, 1.2, 1.4, 1.8, 2.2, 2.4, 3.6g/L) de NPs-ZnO et pour la plaque revêtu en leur absence, le spectre présente une boucle capacitive à haute fréquence, associée au transfert de charge, et une ligne droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe horizontal pour les basses fréquences. Cette distorsion est due à l'impédance de Warburg, indiquant une corrosion significative du revêtement en raison de l'effet de diffusion [19].
- Pour les échantillons revêtus en présence de (0.1, 0.6, 0.8, 1, 1.6, 2, 2.6, 2.8, 3.2, 3.4g/L), les diagrammes montrent deux boucles : une boucle capacitive à haute fréquence, représentant le transfert de charge, et une boucle inductive à basse fréquence, qui pourrait être liée à la stabilité de la couche intermédiaire par des produits de réaction de dissolution adsorbés sur la surface de l'électrode.
- Il convient de noter que les profils des diagrammes de Nyquist observés en présence et en absence de différentes concentrations d'additifs ne sont pas identiques, ce qui indique que l'ajout de ces additifs modifie le mécanisme de dissolution du zinc dans l'eau de mer.

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [20] :

$$EI\% = \frac{R_{tc}^{add} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{add}} \times 100 \quad (I)$$

$R_{tc}^{add}$  : la résistance de corrosion en présence de NPs-ZnO.

$R_{tc}^0$  : la résistance de corrosion en absence de NPs-ZnO.

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues par EIS sont rassemblées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7** : Paramètres d'impédance électrochimique des aciers revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO.

	C (g/L)	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	C ( $\mu F/cm^2$ )	EI (%)
<b>Sans NPs-ZnO</b>	<b>0</b>	45.04	176.6	0
<b>Avec NPs-ZnO</b>	<b>0.2</b>	193	46.16	76.66
	<b>0.4</b>	319.9	44.56	85.92
	<b>0.6</b>	242.1	18.4	81.39
	<b>0.8</b>	247.6	45.75	81.80
	<b>1</b>	199.9	17.38	77.46
	<b>1.2</b>	351.9	71.44	87.20
	<b>1.4</b>	158.5	14.05	71.58
	<b>1.6</b>	139.0	51.28	67.59
	<b>1.8</b>	201.0	22.16	77.59
	<b>2</b>	134.5	42.09	66.51
	<b>2.2</b>	245.8	51.79	81.76
	<b>2.4</b>	125	71.29	63.96
	<b>2.6</b>	203.1	43.88	77.82
	<b>2.8</b>	195.5	32.55	76.96
	<b>3</b>	288	34.92	84.36
	<b>3.2</b>	188.6	75.59	76.11
	<b>3.4</b>	343.1	92.74	86.87
<b>3.6</b>	221.6	71.81	79.67	

L'analyse des résultats du tableau III.7 montre que :

- Les variations des valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche et de la concentration d'additif dans le bain d'électrodéposition n'étaient pas linéaires. Cela s'explique probablement par l'existence, dans chaque procédé d'électrodéposition, d'une concentration optimale d'additifs qui permet d'obtenir la meilleure qualité de dépôt [20].

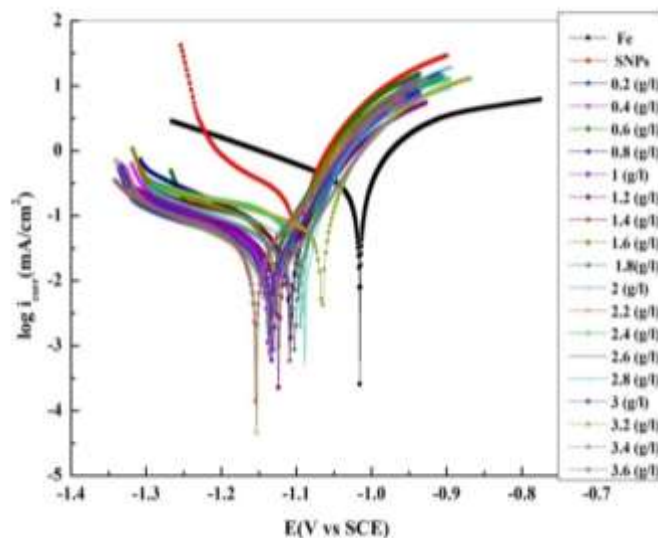
- Les valeurs de  $R_{tc}$  sont plus élevées pour les échantillons revêtus en présence d'additif par rapport à ceux revêtu en leur absences, indiquant ainsi une meilleure résistance à la corrosion.
- L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des NPs-ZnO était de 1,2 g/l.

### VI. 3. Mesures de polarisation potentiodynamiques

Les mesures de polarisation potentiodynamiques ont été réalisées dans l'eau de mer comme milieu corrosif en utilisant l'équipement précédemment mentionné, avec les échantillons revêtus comme électrode de travail. Ces mesures ont été appliquées dans les conditions expérimentales comme suit :

- La gamme de potentiel de  $\pm 250$  mv.
- A une vitesse de balayage de 1 mv/s.
- A température ambiante.

Avant de tracer les courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon ( $E_{ocp}$ ) pendant 30 minutes. La résistance à la corrosion de l'acier doux électrodéposés a été testée dans l'eau de mer à 298 K pour évaluer l'effet de l'ajout d'extraits dans les bains de chlorure. Les courbes de polarisation de Tafel de l'acier doux électrodéposés sans et avec l'ajout des différentes concentrations des NPs-ZnO sont illustrées dans la figure III.13.



**Figure III.13:** Courbes de polarisation potentiodynamiques pour les échantillons revêtus sans et avec l'ajout de différentes concentrations des NPs-ZnO immergés dans l'eau de mer.

Les paramètres électrochimiques tels que  $E_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $i_{corr}$ ,  $V_{corr}$ ,  $R_p$ , EI % et P sont regroupés dans le tableau 08. L'efficacité inhibitrice EI % est calculée en appliquant la relation suivante :

$$EI \% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{add}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (II)$$

$i_{corr}^0$  : la densité de courant de corrosion en absence des NPs-ZnO.

$i_{corr}^{add}$  : la densité de courant de corrosion en présence des NPs-ZnO.

La porosité a été calculée selon l'équation suivant :

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}} \quad (III)$$

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

Ou :

$R_{ps}$  : résistance de polarisation des substrats non revêtus ( $\Omega \cdot cm^2$ ).

$R_p$  : résistance de polarisation des substrats revêtus en présence des NPs-ZnO ( $\Omega \cdot cm^2$ ).

$\beta_a$  : coefficient de Tafel anodique ( $mVDec^{-1}$ ).

$\beta_c$  : coefficient de Tafel cathodique ( $mVDec^{-1}$ ).

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion (mm/y).

$E_{corr}$  : potentiel de corrosion des aciers revêtus avec et sans NPs-ZnO (V/SCE).

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

$i_{corr}$  : valeurs de résistances de polarisation obtenues avec additifs.

$i_{corr}^0$  : valeurs de résistances de polarisation obtenues sans additifs.

**Tableau III.8:** Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des NPs-ZnO.

	C (g/l)	$-E_{corr}$ (V/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> )	P (%)	EI (%)
<b>Fe</b>	/	1015.5	0.3235	95.4	264.8	3.783	62.2	/	/
<b>Sans NPs-ZnO</b>	<b>0</b>	1097.7	0.1414	63	130.8	1.654	91.32	0.0337	/
<b>Avec NPs-ZnO</b>	<b>0.2</b>	1133.3	0.0341	71.1	235.6	0.3982	733.6	0.0018	80
	<b>0.4</b>	1134.4	0.0251	63.9	173.6	0.2939	806.42	0.0010	85.27
	<b>0.6</b>	1134.1	0.0256	53.3	125.6	0.299	492.06	0.0007	84.98
	<b>0.8</b>	1107.6	0.0318	65.4	150.8	0.372	486.15	0.0049	81.34
	<b>1</b>	1130.4	0.0391	54.9	236.8	0.4571	717.2	0.0007	77.06
	<b>1.2</b>	1123.8	0.0232	69.3	172.6	0.2718	707.44	0.0024	86.39
	<b>1.4</b>	1108.9	0.0458	79.6	237	0.5356	459.48	0.0090	73.13
	<b>1.6</b>	1124.4	0.0559	59.8	224.3	0.6532	384.28	0.0024	67.21
	<b>1.8</b>	1102.7	0.0322	56.3	222.5	0.377	727.21	0.0024	81.11
	<b>2</b>	1091.1	0.0577	41.6	261.4	0.6744	274.73	0.0034	66.15
	<b>2.2</b>	1153	0.0314	74.3	226.6	0.3677	699.71	0.0012	81.58
	<b>2.4</b>	1095	0.0632	75.4	267.1	0.7393	283.5	0.0193	62.93
	<b>2.6</b>	1137.7	0.0434	59.3	245.7	0.5078	527.5	0.0010	74.54
	<b>2.8</b>	1089.7	0.0417	79.5	275.7	0.4874	492.22	0.0147	75.54
	<b>3</b>	1137	0.0259	61.7	239	0.3034	789.78	0.0008	84.80
<b>3.2</b>	1066.4	0.0491	35.8	273.7	0.574	324.55	0.0072	71.20	
<b>3.4</b>	1134.9	0.0237	75	273	0.2772	1260	0.0012	86.09	
<b>3.6</b>	1154.4	0.0378	78.8	243.7	1.00	437.62	0.0015	77.82	



Les courbes de la figure III13 et les valeurs du tableau 08 montrent que :

- L'addition des NPs-ZnO entraîne des diminutions importantes des densités de courant, de la vitesse de corrosion et de la porosité pour l'échantillon revêtu en présence d'additifs par rapport à l'échantillon obtenu sans additifs. Cela indique que les NPs-ZnO étudiés ont fortement modifié et améliorée la qualité du dépôt produisant des revêtements plus résistants à la corrosion notamment avec 1,2 g/L de NPs-ZnO.
- Les potentiels d'abandon des substrats revêtus obtenus en présence des NPs-ZnO étaient plus cathodiques, par rapport aux potentiels de dépôts obtenus en l'absence d'additif.
- Il est à noter que la corrélation entre la densité du courant de corrosion et la vitesse de corrosion avec la concentration d'additif dans le bain d'électrodéposition n'était pas linéaire, probablement du fait que dans chaque procédé d'électrodéposition, il existe une concentration d'additif optimale qui offre une meilleure qualité de dépôt [21].
- En l'absence d'additifs, la porosité était plus évidente, avec une valeur plus élevée, ce qui indique que ce dépôt était moins compact que ceux plaqués en présence des NPs-ZnO.
- L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration optimale des NPs-ZnO était de 86.39 % en présence de 1.2 g/L.

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus à partir des courbes d'impédance électrochimique, ce qui confirme les bienfaits de l'ajout des nanoparticules sur l'amélioration de la qualité des revêtements.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

1. Kouamé, T.K., Sorho, S., Amian, B.B.K., et Yaya, S., *Détermination des teneurs en polyphénols totaux, flavonoïdes totaux et tanins de jeunes feuilles non encore ouvertes de Piliostigma thonningii (Caesalpinaceae)*, 2021, International Journal of Biological and Chemical Sciences. **15(1)**: p. 97-105.
2. Aken, I.I., Musah, M., Dagaci, M.Z., Mohammed, S.H., Baba, H.F., Umar, M.T., et Usman, R.L., *Phytochemical screening, mineral determination and antimicrobial screening of the leaves extracts of Piliostigma thonningii (matured and young) leaves*, 2019, African Journal of Agriculture and Food Science. **2(1)**: p. 15-27
3. Nikam, S.A. et Chaudhari, S.P., *Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Polyphenolic Extract of Baliospermum solanifolium using Central Composite Design*, 2022, Pharmacognosy Research. **14(4)**.
4. Antunes Filho, S., Mayara, S., Otávio, A.L., Bianca, P., Maria, L.S., Ocsana, O., Ildiko, L., Adina, S., et Mohamed, B., *Biosynthesis of nanoparticles using plant extracts and essential oils*, 2023, Molecules. **28(7)**: p. 3060.
5. Deniz, F.S.S., Orhan, I.E., et Duman, H., *Profiling cosmeceutical effects of various herbal extracts through elastase, collagenase, tyrosinase inhibitory and antioxidant assays*, 2021, Phytochemistry Letters. **45**: p. 171-183.
6. Abd El-Baky, H.H., El Baz, F.K., et El-Baroty, G., *Evaluation of marine alga Ulva lactuca L. as a source of natural preservative ingredient*, 2008, Am Eurasian J Agric Environ Sci. **3(3)**: p. 434-44.
7. Ben Abdallah, F., Goffart, J.P., et Philippe, W., *Utilisation de la fluorescence chlorophyllienne pour l'évaluation du statut azoté des cultures (synthèse bibliographique)*, 2016, Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement. **20(1)**.
8. Getie, S., Belay, A., Chandra, R.A.R., et Belay, Z., *Synthesis and characterizations of zinc oxide nanoparticles for antibacterial applications*, 2017, J Nanomed Nanotechno S. **8(004)**.
9. Mohammad, A.A., Mahadevamurthy, M., Alzohairy, M.A., Ahmad, A., Mohammad, N.A., Arakere, C.U., Sudarshana, B.S., Sarah, M.M.A., Bagepalli, S.A., Hittanahallikoppal, G.G., Nataraj, K., Kestur, N.A., Thimappa, R.L., Ramachandrappa, N., *Cinnamomum verum bark extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles and their antibacterial potentiality*, 2020, Biomolecules. **10(2)**: p. 336.
10. Mahboub, S., *Biosynthèse et application des nanoparticules (Ag, CuO et ZnO) à partir des plantes sahariennes*, 2023, Université Kasdi Merbah Ouargla. Thèse (doctorat).

11. Khaoula, S., *Development and characterization of pure and doped ZnO nanopowder with Ga and Bi via the sol-gel method*, 2023, Université Mohamed Khider-Biskra. Thèse (doctorat).
12. Moghazy, M., *Effect of stirring time on ZnO nanoparticles properties and morphology*, 2021, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
13. Djouadi, D., Aksas, A. et Chelouche, A., *Elaboration et Caractérisations structurales et optique de Nanocristallites toriques de ZnO*, 2010, Annales de Chimie-Science des Matériaux. **35(5)** : pp. 255-260.
14. Vázquez, R.C., La Garza, M.D., Gaona, C.T., Maldonado, B.E., Baltazar-Zamora, M.A., Garza, C.R., García, R.O., Garza-Montes, N.F., Ramirez, R.J.L., et Almeraya-Calderón, F., *Characterization of Corrosion Behavior of Painted Galvanized Steel under Accelerated Conditions*, 2015, International Journal of Electrochemical Science. **10(6)**: p. 4654-4665.
15. Paul, T., et Srinivasan, R., *Reaction Mechanism Analysis of Zn Electrodeposition Process in Acidic Sulphate Bath Using Potentiodynamic Polarization Technique*, 2019, Electrochemical Society Meeting Abstracts.
16. Astm, D., *Standard Test Method for Specular Gloss*. ASTM International, 1999: 523-89.
17. Gurleyen, L., Ayata, U., Esteves, B., et Cakicier, N., *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*, 2017, Maderas Cienciay tecnología. **19(2)**: p. 213-224.
18. Soltani, H., Hanini, K., Benahmed, M., Boudiba, S., Boudiba, L., Alfred, N.T., Amar, Z., et Salah, A., *Investigating centaurea napifolia extracts for zinc electroplating efficiency and corrosion prevention: experimental and surface analysis*, 2024, Research Square.
19. Rout, T.K., *Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets*, 2007, Corrosion Science. **49(2)**: p. 794-817.
20. 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, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Thèse (doctorat).
21. Muresan, L.M., et Varvara, S.C., *Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition*, 2005, Metal electrodeposition. p. 1-45.

# Conclusion



Ce manuscrit rapporte les travaux effectués visant la biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc et l'étude de leurs propriétés structurales, optiques et morphologiques. L'objectif a été d'évaluer leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion lorsqu'ils sont utilisés comme additifs dans le bain électrolytique de revêtement métallique de l'acier doux E24-2 par du zinc.

Dans le premier volet, les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs-ZnO) ont été biosynthétisées avec succès à partir de l'extrait de *Suaeda corniculata* en utilisant une méthode peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Leur caractérisation par UV-Vis et IR a montré l'apparition des bandes caractéristiques de ZnO, respectivement à 375 nm et 438  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé une morphologie hexagonale pour ces nanoparticules.

Dans le deuxième volet et à travers les études effectuées combinant les méthodes électrochimiques approfondies (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance EIS), appuyées par les méthodes de caractérisation de la surface, on engendre ce qui suit :

- L'addition des nanoparticules d'oxyde de zinc dans le bain électrolytique comme additif a considérablement amélioré les paramètres de dépôt, tels que la résistance à la corrosion, la porosité, la dureté et l'adhérence de la couche déposée, et diminuerait significativement la vitesse de corrosion de l'acier étudié.
- La polarisation potentiodynamique, représentée par les courbes de Tafel, a révélé une efficacité inhibitrice de la corrosion de 86,39 % sans optimisation pour une concentration de 1,2 g/L, et la spectroscopie d'impédance, illustrée par les courbes EIS, a montré une efficacité de 87,20 % pour la même concentration.

En plus d'être mouillants et nivelants, les NPs-ZnO peuvent être considérés comme des agents brillants, en particulier pour la concentration de 0,2 et 1,8 g/L qui a généré une couleur dorée semi-brillante de la surface revêtue.

Les NPs-ZnO se sont révélées être de bons additifs pour le zingage électrochimique, offrant ainsi une protection efficace contre la corrosion de l'acier doux. De plus, leur obtention, grâce à des produits naturels biodégradables, contribue à la préservation de l'environnement. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles applications potentielles dans l'industrie des revêtements métalliques.