

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Mathématiques, de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière



Thèse

Présentée par:

Mme. HADRI - BELBAH Hayet

En vue d'obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité: **Chimie**

**Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.*
sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel**

Soutenue devant le jury composé de:

Nemamcha Abderrafik	Prof.	Université de Guelma	Président
Amira-Guebailia Habiba	Prof.	Université de Guelma	Encadreur
Affoune Abed Mohamed	Prof.	Université de Guelma	Co-encadreur
Benahmed Merzoug	Prof.	Université de Tébessa	Examineur
Smara Abdelaziz	M.C.A	Université de Annaba	Examineur

DEDICACES

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici ma plus profonde gratitude et tout mon amour pour leur soutien constant tout au long de mes études

A mon Mari,

Tu as été présent chaque jour, pour m'écouter, m'encourager, me soutenir, pour écarter les doutes et partager les joies. Je ne compte plus le nombre de fois où une simple discussion avec toi a relancé ma motivation pour continuer. Merci Djamel, cette thèse est également la tienne.

A mes enfants,

Manar, Mouadh et Ranim

Remerciements

Louange à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux qui m'a donné la volonté et le courage d'accomplir ce travail de recherche.

Une partie du travail rapporté dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) et une autre au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), tous deux instaurés à l'université 8 Mai 1945 de Guelma. Je remercie Messieurs les directeurs de laboratoires de recherche, Professeurs, *Rachid Merdes, Mohamed ElHoucine. Benhamza et Mohamed Abdaoui* (ex-directeur du laboratoire LCA), de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires et pour tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à ma directrice de thèse Mme. *Habiba Amira-Guebailia*, Professeur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, qui m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Son optimisme contagieux m'a été très précieux tout au long de ce travail. Je remercie également Mr. *Abed Mohamed Affoune*, Professeur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, Co-directeur de thèse. Ses qualités scientifiques et humaines ont rendu cette période très enrichissante. Je tiens aussi à témoigner de la disponibilité et de l'enthousiasme de mon encadreur et co-encadreur et les remercier de la confiance qu'ils m'ont accordés pendant ces années, ce fut pour moi un contentement de travailler à leurs côtés.

Je remercie Mr. *Abderrafik. Nemamcha*, Professeur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.. *Abdelaziz. Smara*, M.C.A à l'université d'Annaba, et à Mr. *Merzoug. Benahmed*, Professeur à l'université de Tébessa, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté la participation au jury de ma soutenance.

Je remercie en mon nom et aux noms de mes encadreurs Mr. *Omar Houache*, enseignant chercheur à l'université de Mascate (Sultanat de Oman) et ses collaborateurs pour nous avoir généreusement analysés les échantillons par MEB et EDS

Mes remerciements spéciales sont adressés à mes collègues et amies de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, en l'occurrence *Soraya Nigri, Mouna Nacef, Aida Rebaia Nadj, Nadjat Bengourna, Yamina Belmoukh et Karima Belghidoum* qui ont toujours été d'un soutien indéfectible. Nos nombreuses interactions scientifiques ont toujours été riches et m'ont souvent redonné confiance en moi. Merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années d'enseignement.

Je voudrais remercier également Mr. *Mohamed Lyamine Chelaghmia et Mr. Achour Siridi* , Maîtres de Conférence à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté.

Enfin, comme il n'est pas possible de citer toutes les personnes qui ont de près ou de loin collaboré à la réalisation de ce travail, je lance un remerciement général à toutes celles qui se reconnaîtront dans la réalisation de ce travail.

Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations.....	vii
Liste des notations.....	vii
Introduction	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition de nickel	5
I.1. Aspects généraux de l'électrodéposition	6
I.1.1. Principe de l'électrodéposition	6
I.1.2. Mécanismes et cinétique de l'électrodéposition.....	9
I.1.2.1. Transfert de masse.....	9
I.1.2.2. Transfert de charge.....	9
I.1.2.3. Cinétique de l'électrodéposition.....	10
I.1.3. Principe de l'électrocristallisation	10
I.2. Conditions de formation des dépôts électrolytiques	11
I.2.1. Composition de l'électrolyte	11
I.2.1.1. Espèces électro-actives.....	11
<i>A) Espèces électro-réductibles</i>	11
<i>B) Espèces électro-oxydables</i>	12
I.2.1.2. Espèces non électro-actives.....	12
I.2.1.3. Sels conducteurs.....	12
I.2.1.4. Sels tampons.....	12
I.2.1.5. Additifs.....	12
I.2.2. Agitation de l'électrolyte.....	13
I.2.3. pH du bain.....	13
I.2.4. Température.....	13
I.2.5. Densité de courant.....	13
I.2.6. Concentration.....	13
I.2.7. Nature du dépôt.....	14
I.2.8. Nature du substrat.....	14
I.2.9. Influence des additifs.....	14
I.2.9.1. Mécanisme des actions des additifs.....	15
<i>A) Blocage de surface</i>	15
<i>B) Adsorption réactive</i>	15
<i>C) Complexation en solution</i>	16
I.2.9.2. Classification des additifs	16
<i>A) Agents mouillants</i>	16
<i>B) Affineurs-brillanteurs</i>	16

<i>C) Nivelants</i>	17
I.2.9.3. Effet synergique des additifs.....	17
I.2.10. Utilisation des substances naturelles en électrochimie	17
I.3. Nickelage électrolytique	20
I.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du nickel.....	20
I.3.1.1. Propriétés physiques.....	20
I.3.1.2. Propriétés électrochimiques.....	21
I.4. Caractéristiques des bains de nickelage	21
I.4.1. Composition des bains.....	21
I.4.2. Bains de Watts.....	22
I.4.2.1. Sulfate de nickel.....	23
I.4.2. 2. Chlorure de nickel.....	23
I.4.2. 3. Acide borique.....	23
I.4.3. Additifs utilisés dans le bain de Watts.....	23
I.4.3.1. Mouillants.....	24
I.4.3. 2. Nivelants.....	24
I.4.3. 3. Brillanteurs primaires.....	24
I.4.3. 4. Brillanteurs secondaires.....	25
I.5. Conclusion et objectif du travail	26
Références bibliographiques	28
Chapitre II: L'espèce végétale <i>Daphne gnidium L.</i>	
II.1. Sélection des plantes	35
II.1.1. Introduction.....	35
II.1.2. Critères de sélection du matériel végétal.....	35
II.1.2.1. Utilisation traditionnelle.....	36
II.1.2.2. Observation des plantes dans leur environnement naturel.....	36
II.1.2. 3. Aspect botanique et chimiotaxonomique	36
II.1.2.4. Travaux scientifiques antérieurs.....	37
II.1.2.5. Récolte aléatoire et hasard.....	37
II.2. La famille des Thymelaeaceae	37
II.2.1. Composés polyphénoliques.....	38
II.2.1.1. Coumarines.....	38
II.2.1.2. Flavonoïdes.....	40
II.3. Identification botanique de l'espèce végétale <i>Daphne gnidium L.</i>	41
II.3.1. Noms vernaculaires.....	41
II.3.2. Présentation et description botanique.....	42
II.3.3. Composition et propriétés biologiques.....	42

II.4. Travaux antérieurs relatifs à l'utilisation du <i>Daphne gnidium L.</i>	43
II.5. Conclusion	44
Références bibliographiques	45
Chapitre III: Matériels et Techniques expérimentales	
III.1. Techniques des études chimiques	50
III.1.1. Préparation des échantillons	50
III.1.1.1. Récolte et séchage	50
III.1.1.2. Broyage et macération	50
III.1.1.3. Extraction liquide -liquide	51
III.1.2. Chromatographie liquide haute performance(HPLC)	52
III.1.2.1. Principe	52
III.1.2.2. Appareillage	53
III.1.2.3. Analyse	53
III.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	54
III.1.3.1. Principe	54
III.1.3.2. Appareillage	55
III.1.3.3. Analyse	55
III.1.5. Spectrométrie de masse	56
III.2. Techniques électrochimiques	57
III.2.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts	57
III.2.1.1. Élaboration des revêtements en présence de différents additifs	57
III.2.1.2. Caractéristiques et préparation du substrat	59
III.2.2. Montage expérimental pour l'étude cinétique	59
III.2.2.1. Cellule électrochimique	60
III.2.2.2. Électrodes	60
A) <i>Électrode de travail</i>	60
B) <i>Électrode de référence</i>	60
C) <i>Contre électrode</i>	60
III.2.3. Montage expérimental pour les tests de corrosion	61
III.2.4. Méthodes électrochimiques	61
III.2.4.1. Électrodéposition	61
III.2.4.2. Voltampérométrie cyclique	61
III.2.4.3. <i>Droites de Tafel</i>	62
III.3. Analyses de surface	63
III.3.1. Mesure de la brillance	63
III.3.2. Examen morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	64
III.4. Conclusion	65

Références bibliographiques	66
	68
Chapitre IV: Résultats et discussion	
IV.1. Étude par voltampérométrie cyclique de la cinétique d'électrodéposition du nickel en présence de différents additifs	69
IV.1.1 Comportement électrochimique du bain de Watts	69
IV.1.2. Effet des additifs organiques synthétiques sur la cinétique d'électrodéposition du nickel.....	72
IV.1.3 Effet des additifs naturels <i>issus du Daphne gnidium L.</i> sur la cinétique d'électrodéposition de nickel.	73
IV.1.3.1 Effet des extraits DGLS.....	74
IV.1.3.2 Effet des DGLA et DGLD.....	76
IV.1.3.3. Effet des DGLE et DGLP.....	79
IV.2. Étude de l'effet de l'additif naturel DGLP sur les propriétés des dépôts de nickel	83
IV.2.1. Effet sur la résistance à la corrosion	83
IV.2.2.Effet sur la brillance.....	84
IV.2.3. Effet sur la morphologie des dépôts.....	85
IV.3. Études phytochimique de DGL.	87
IV.3.1. Analyse par HPLC des extraits.....	87
IV.3.1.1. Extrait hydro-alcoolique.....	87
IV.3.1.2. Phase d'éther diéthylique.....	87
IV.3.1.3. Phase d'acétate d'éthyle.....	88
IV.3.2. Caractéristiques du produit extrait par l'acétate d'éthyle(DGLA)	89
IV.3.2.1. Spectre IR.....	89
IV.3.2.2. Spectre de masse.....	90
IV.3.2.3. Spectre RMN du proton.....	91
IV.3.2.4. Propriétés physico-chimiques de <i>Daphnin (7-Glucosido-8- hydroxycoumarin)</i> .	91
IV.3.3. Caractéristiques du produit extrait par l'éther diéthylique	92
IV.3.3.1. Spectre IR du produit extrait par l'éther diéthylique (DGLD)	92
IV.4 Discussion et conclusion	93
Références bibliographiques	95
Conclusion générale	98

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	6
Figure I.2	Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse	8
Figure I.3	Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse	10
Figure I.4	Processus de germination / croissance et coalescence des grains	11
Figure I.5	Adsorption de l'additif sur la surface du substrat	15
Figure II.1	Daphne gnidium L un arbuste de la famille des Thyméléacées avec des fleurs blanches caduques, des fruits rouge orangé et des feuilles persistantes ou caduques, lancéolées-linéaires.	42
Figure III.1	Évaporateur rotatif (LABOROTA 4000-Efficient Heidolph).	50
Figure III.2	Extraction dans une ampoule à décanter.	51
Figure III.3	Lyophilisateur (CHRIST)ALPHA 1-2 LD plus	52
Figure III.4	(a) Appareil HPLC Agilent 1260 Infinity (b) Composantes d'un appareil HPLC	54
Figure III.5	Spectrophotomètre IRTF	55
Figure III.6	Schéma de la structure d'un spectromètre de masse	56
Figure III.7	Montage expérimental utilisée pour l'électrodéposition du nickel	57
Figure III.8	Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique chimique	59
Figure III.9	Cellule électrochimique	60
Figure III.10	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.	62
Figure III.11	Variation linéaire du potentiel en fonction du temps.	62
Figure III.12	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre	63
Figure III.13	Brillance-mètre PICOGLOSS 560 MC ERICHSEN.	64
Figure III.14	Microscope électronique à balayage MEB (JEOL JSM-5600LV).	65
Figure IV.1	Courbes voltampérométriques cycliques du bain de Watts et de l'acide borique obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	70
Figure IV.2	Courbes voltampérométriques obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	73
Figure IV.3	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	75
Figure IV.4	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	75
Figure IV.5	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLA et DGLD sans et avec MeOH en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	76
Figure IV.6	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLA et DGLD sans et avec MeOH en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	77
Figure IV.7	Histogramme des valeurs absolues des densités de courant cathodiques enregistrées à -1,2 V sur les courbes des figures IV.3, IV. 4, IV.5 et IV.6.	78
Figure IV.8	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLE et DGLP en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	79
Figure IV.9	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLE et DGLP en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .	80

Figure IV.10	Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS, DGLA, DGLD, DGLE et DGLP en tant que brillanté primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs ⁻¹ .	81
Figure IV.11	Courbes voltampérométriques obtenus avec DGLS, DGLA, DGLD, DGLE et DGLP en tant que brillanté secondaire sur une électrode de cuivre, à une vitesse de balayage de 20 mVs ⁻¹	81
Figure IV.12	Courbes voltampérométriques obtenus avec DGLP en tant que brillanté primaire et secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs ⁻¹ .	82
Figure IV.13	Courbes de polarisation dynamique des dépôts de nickel dans une solution de NaCl 3 % à température ambiante et une vitesse de balayage de 10 mV s ⁻¹ .	83
Figure IV.14	Diagrammes EDS des revêtements de nickel obtenus dans les bains : (a)W, (b) W + SDS + Gly + FA et (c) W + SDS + Gly + DGLP.	85
Figure IV.15:	Micrographies MEB (100 µm et 5 µm) des revêtements de nickel obtenus dans les bains: (a)W, (b) W + SDS + Gly + FA et (c) W + SDS + Gly + DGLP .	86
Figure IV.16	Profil chromatographique de l'extrait hydro-alcoolique à 320 nm (Agilent, DAD, colonne C18).	87
Figure IV.17	Profil chromatographique de l'extrait d'éther diéthylique à 320 nm (Agilent, DAD, colonne C18).	88
Figure IV.18	Profil chromatographique de l'extrait acétate d'éthyle à 320 nm (Agilent, DAD, colonne C18)	88
Figure IV.19	Spectre IR du composé DGLA.	89
Figure IV.20	Spectre de masse du composé DGLA.	90
Figure IV.21	Spectre RMN du composé DGLA.	91
Figure IV.22	Spectre IR du composé DGLD.	92

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.	20
Tableau I.2	Composition des quatre principaux bains de nickelage.	22
Tableau I.3	Brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique.	25
Tableau I.4	Brillanteurs secondaire utilisés dans les bains de nickelage électrolytique	26
Tableau II.1	Structures de quelques coumarines.	39
Tableau II.2	Structures de quelques bicoumarines.	40
Tableau II.3	Structures de quelques flavonoïdes.	41
Tableau III.1	Gradient d'éluion pour l'analyse par HPLC.	54
Tableau III.2	Bain de Watts et additifs utilisés.	58
Tableau III.3	Différents bains utilisés pour l'électrodéposition du nickel.	58
Tableau III.4	Paramètres d'électrolyse utilisés lors de l'électrodéposition du nickel.	58
Tableau IV.1	Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation de la fig. IV.13.	84
Tableau IV.2	Évaluation visuelle de la brillance des dépôts réalisés dans différents bains	84

	électrolytiques.	
Tableau IV.3	Attribution des bandes IR du produit DGLA	89
Tableau IV.4	Attribution des bandes IR du produit DGLD	92

Liste des abréviations

VC	Voltampérométrie cyclique
MEB	Microscope électronique à balayage
W	Watts
BP	Brillianceur primaire
BS	Brillianceur secondaire
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
Gly	Glycérol
FA	Formaldéhyde
DGL	Daphne gnidium L.
DGLP	Daphne gnidium L. poudre des feuilles séchées
DGLE	Daphne gnidium L.extrait évaporé lyophilisé
DGLS	Daphne gnidium L.extrait avec son propre solvant
DGLA	Daphne gnidium L.pur isolé avec acétate d'éthyle
DGLD	Daphne gnidium L. pur isolé avec l'éther diéthylique
DGLA/MeOH	Daphne gnidium L.pur isolé avec acétate d'éthyle dissout dans le MeOH
DGLD/MeOH	Daphne gnidium L.pur isolé avec éther diéthylique dissout dans le MeOH
SOS	Reactive Oxygen Species
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
CLHP	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance
UV	Ultra- Violet
IRTF	Infra -Rouge à Transformé de Fourier
ET	L'électrode de travail
EA /CE	Electrode auxiliaire /contre electrode
ER	Electrode de référence
ECS	Electrode au calomel saturé
Ag/AgCl	Electrode(Ag/ AgCl (saturé))
GU	Gloss Unit (unité de brillance)

Liste des notations

E_{λ}	Potentiel d'inversion
I_f	Le courant faradique
I_c	Courant capacitif
η	La surtension
η_{mes}	Surtension mesurée expérimentalement
A	Ampère
R_s	La résistance de la solution
I_{ca}	courant cathodique
I_{an}	Courant anodique
j	Densité du courant $A\ cm^{-2}$
J	Courant A

Introduction

L'électrodéposition du nickel a été largement développée, notamment à travers les dernières décennies, et ceci rendre possible une production efficace d'une large gamme de revêtements industriels pour des applications décoratives et fonctionnelles. En modifiant la composition de l'électrolyte et les conditions de fonctionnement, les propriétés et l'aspect du nickel peuvent être personnalisés pour répondre à des besoins spécifiques, ceci est l'une des caractéristiques de l'électrodéposition. Dans de nombreuses applications importantes, les dépôts de nickel jouent un double rôle, le premier est de fournir un revêtement décoratif brillant et le second est de conférer une meilleure résistance à la corrosion ou améliorer d'autres propriétés fonctionnelles [1,2].

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrodéposition, conduit à des changements plus ou moins importants des dépôts élaborés (dépôt lisse, compacte et adhérent). La quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique, pour un bain donné [3]. Il existe différentes classes d'additifs organiques, ils peuvent agir soit comme mouillants, affineurs, nivelants, brillanters primaires et secondaires. Il est connu que les additifs organiques sont ajoutés aux bains électrolytiques pour modifier la structure, la morphologie et les propriétés des dépôts [4,5]. L'étude des effets des additifs sur les dépôts électrolytiques des métaux les plus couramment utilisés dans la finition tels que le zinc, le cuivre et le nickel a conduit à de nouvelles perspectives. La recherche de nouveaux additifs est donc d'un grand intérêt.

Au cours des dernières années, il y a eu une prise de conscience croissante de la toxicité des produits chimiques tant sur l'environnement que sur la santé humaine. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées dans le but de trouver un moyen de remplacer les produits chimiques synthétiques nocifs utilisés comme inhibiteurs de corrosion, par des substances naturelles, facilement disponibles et respectueuses de l'environnement. Une lecture attentive de la littérature révèle clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé. Les propriétés inhibitrices de corrosion, en milieux acides, des différents extraits de plantes (extraits aqueux, alcooliques, huiles essentielles...) ont été reportées [6-13]. D'autre part, en plus des activités biologiques et anticorrosives des plantes, au cours des dernières années, l'attention des chercheurs s'est focalisée sur la substitution des additifs organiques dans les bains électrolytiques par des substances d'origine végétales moins chers, moins polluants et plus performants pour l'électrodéposition [14-17].

Les plantes représentent une source peu chère et renouvelable de composés ayant un grand intérêt dans divers domaines et ont l'avantage d'être respectueux de l'environnement. Ainsi, le but de la présente étude est la substitution des additifs synthétiques du bain de Watts par une plante riche en polyphénols, principalement les coumarines, *Daphne gnidium L.* [18-20]. Il est intéressant de noter que nous nous sommes intéressés à évaluer l'effet de cette plante sur la cinétique et les propriétés des dépôts de nickel électrolytique. Les effets de l'addition au bain de Watts, d'une quantité précise de feuilles de la plante, séchées et pulvérisées (DGLP) sans traitement supplémentaire, ou des extraits de cette plante, comme brillanteurs primaire et secondaire, ont été comparés à ceux obtenus en utilisant le glycérol et le formaldéhyde comme brillanteurs primaire et secondaire, respectivement.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

La synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition du nickel est présentée au chapitre I. Elle comprend deux parties ; dans la première partie, les aspects généraux de l'électrodéposition; son mécanisme, son principe d'élaboration ainsi que l'effet des conditions d'élaboration, l'influence des additifs sur la cinétique et les propriétés électrochimiques seront abordés. La deuxième partie, est consacrée au nickelage électrolytique, à savoir, les propriétés du nickel, les bains de nickelage électrolytique et les additifs utilisés.

Le deuxième chapitre, est consacré à une étude phytochimique à travers laquelle nous avons abordé les critères de sélection du matériel végétal, la famille des Thymelaeaceae dont fait partie la substance *Daphne gnidium L.*, les principales classes de composés polyphénoliques et l'identification botanique de cette plante.

Le chapitre trois se rapportera à la description des techniques d'études chimiques permettant de détailler les étapes de préparation des échantillons et les méthodes d'extraction. Les principes d'électrodéposition, les caractéristiques du montage et les techniques électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique, sont à leurs tours présentées. Nous décrirons succinctement les principes et points forts des techniques retenues au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude comparative entre les effets de l'additif naturel *Daphne gnidium L.* sous différentes formes, et les additifs synthétiques, glycérol et formaldéhyde. La cinétique de l'électrodéposition et les propriétés des dépôts électrolytiques (résistance à la corrosion, morphologie et brillance) du nickel ont été examinés. Chaque chapitre est achevé par une conclusion et les références bibliographiques utilisées.

Enfin une conclusion générale sera présentée rappelant les résultats que nous avons obtenus, les limites de nos travaux et les perspectives qui sont envisagées.

Références bibliographiques

- [1] I. Rose, C. Whittington, Nickel plating handbook : Nickel institute (knowledge for a brighter future) 2014 .
- [2] E. ROY, Élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or, thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée (2002)
- [3] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, thèse de doctorat, Université de Sétif-1, (2013).
- [4] H.Chen, Y.-M. Yeh, C.-P. Chen, Effects of Saccharin Addition on Surface Morphology and Microstructure of Electrodeposited Cu-In Alloy, Proceedings of the World Congress on Engineering 2015 Vol I WCE 2015, July 1 - 3, 2015, London, U.K.
- [5] E. M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5978–5985
- [6] A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, Journal of Colloid and Interface Science 314 (2007) 578–583.
- [7] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium).., J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) (2013) 855-866
- [8] M. Benabdellah , M. Benkaddour , B. Hammouti ,M. Bendahhou , A. Aouniti Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by Artemisia oil, Applied Surface Science 252 (2006) 6212–6217.
- [9] A. Bouyanzer, B. Hammouti,, L. Majidi, Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, Materials Letters 60 (2006) 2840–2843.
- [10] M. Abdallah, A.Y. El-Etre, M.F. Moustafa, Amidopoly Ethylamines as Corrosion Inhibitors for Zinc Dissolution in Different Acidic Electrolytes, Portugaliae Electrochimica Acta, 27(2009) 615-630
- [11] A.Y. El-Etre, Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, Materials Chemistry and Physics 108 (2008) 278–282.
- [12] A.Y. El-Etre , M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, Corrosion Science 47 (2005) 385tals.
- [13] A.Y. El-Etre, Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel, Applied Surface Science 252 (2006) 8521–8525.
- [14] C.A. Loto Synergism of *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel, Res Chem Intermed., 39, (2013) .

- [15] C. A. Loto , A. Olofinjana, R.T. Loto, Synergism of *Saccharum Officinarum*, *Nicotiana Tobaccum* and *Ananas Comusus* Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 3746
- [16] C. A. Loto , A. Olofinjana , A.P.I. Popoola, Effect of *Saccharum officinarum* Juice Extract Additive on the Electrodeposition of Zinc on Mild Steel in Acid Chloride Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9795 – 9811.
- [17] C. A. Loto, Influence of *Ananas comosus* Juice Extract as Additive on the Electrodeposition of Zinc on Mild Steel in Acid Chloride Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10748 – 10762.
- [18] M. Deiana, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglia, L. Bonsignore, M.A. Dessì, Chemical Composition and Antioxidant Activity of Extracts from *Daphne gnidium* L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 (2003) 65
- [19] R. Marques, M. M. Sousa, M. C. Oliveira, M. J. Melo, Characterization of weld (*Reseda luteola* L.) and spurge flax (*Daphne gnidium* L.) by high-performance liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry in Arraiolos historical textiles, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 1395–1402.
- [20] M. M.Dif, F.B. Toumi, M. Benyahia, N. Mekhfi, F. Moumen, M. Rahmani, H. Rahmani, W.Tehami, First determination of phenolic content and antioxidant activity of *Daphne gnidium* L. flower extracts, *Global Journal of Medicinal Plant Research* 3 (2015) 1-4.

Chapitre I

Synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition de nickel

L'objectif de ce chapitre est de définir le principe de d'électrodéposition et de faire référence à différents travaux issus de la littérature.

Dans une première partie, les aspects généraux d'électrodéposition, les conditions de formation des dépôts électrolytiques ainsi que l'effet des additifs sur la formation des dépôts électrolytique, seront abordés. L'utilisation des substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion et en tant qu'additifs pour l'électrodéposition (a pris à son tour, une part non négligeable dans cette partie) sera présentée.

On s'est focalisé dans la deuxième partie, sur le nickelage électrolytique, en passant en revue les propriétés du nickel, les principaux bains de nickelage électrolytique utilisés ainsi que la composition du bain de watts et ces additifs.

I.1. Aspects généraux de l'électrodéposition

I.1.1. Principe de l'électrodéposition

Un système électrochimique est constitué de deux électrodes (conducteur électronique), d'un électrolyte (conducteur ionique) contenant un couple redox (espèces électroactives) assurant une transformation chimique avec un transfert d'électrons [1].

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution, afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé au niveau de la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [2, 3].

L'électrodéposition a plusieurs avantages, entre autres sa simplicité de mise en œuvre, son coût peu élevé, la gamme de températures étendue utilisée et les possibilités de géométries complexes qu'elle offre. Les revêtements issus de l'électrodéposition sont destinés souvent à conférer de nouvelles propriétés au substrat, telle que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés, etc. Le choix du métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude. Le schéma de principe (fig.I .1), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

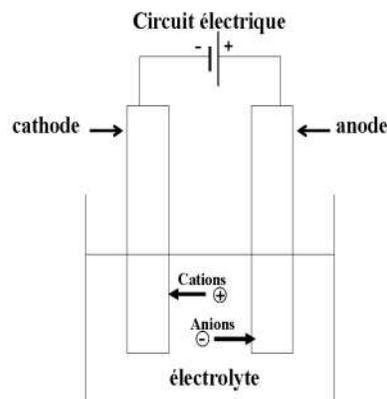


Figure I.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [2].

A la cathode, des ions de la solution sont réduits sous la forme d'adatoms (atomes adsorbés). Autrement dit, un pseudo-équilibre s'établit à l'interface métal-solution selon la réaction suivante [4, 5]:



Les deux réactions opposées, sont contrôlées par la différence de potentiel à l'interface métal-solution. Le potentiel spécifique auquel l'électrode d'un métal est en équilibre avec ses ions s'appelle le *potentiel d'équilibre, réversible, ou statique*. Ce potentiel peut être calculé selon l'équation de Nernst (I.2) [4-6]:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (I.2)$$

Avec:

E^0 : Potentiel standard

$[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+}

$[M]$: Concentration du métal, par convention $[M]=1$

n : Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

T : Température absolue (°K)

R : Constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹)

Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension η correspond à la différence entre le potentiel appliqué E , à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité du courant cathodique et le métal déposé. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant traversant la cellule, celle-ci est fonction de la surtension.

On définit alors la surtension de l'électrode η :

$$\eta_{mes} = \eta + IR_s \quad (I.3)$$

$$\eta = E - E_{eq} \quad (I.4)$$

Avec:

η_{mes} : Surtension calculée expérimentalement

I : Courant de l'électrolyte

R_s : Résistance de la solution

Par convention, le courant associé à une réaction de réduction est négatif ($I_{ca} < 0$) et celui associé à une réaction d'oxydation est positif ($I_{an} > 0$) (fig.I .2).

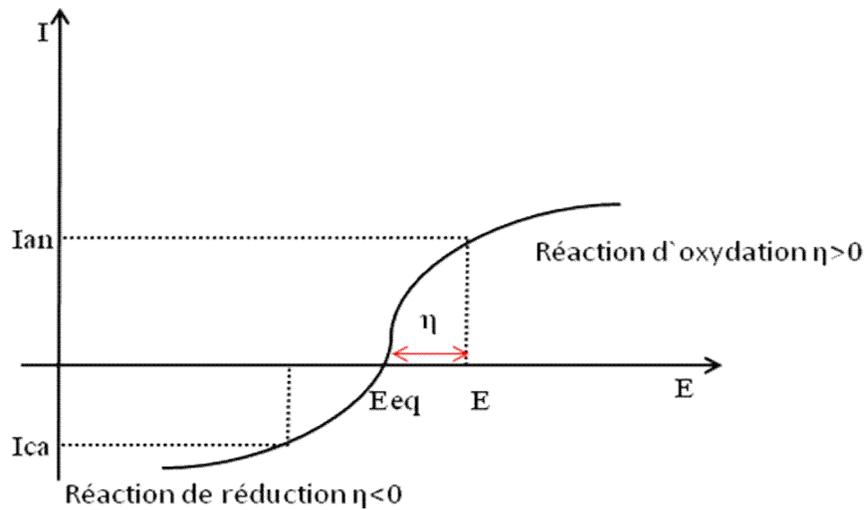


Figure I.2 : Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse [1].

Deux types de processus peuvent se produire au niveau de l'électrode. Le premier décrit les réactions au cours desquelles les électrons sont transférés à travers l'interface métal-solution. Ce transfert résulte de l'oxydation ou de la réduction. Ces réactions suivent la loi de Faraday Eq. (I.4). Cependant, les phénomènes d'adsorption et de désorption, appelés non Faradiques peuvent se produire. La structure de l'interface électrode/solution peut être modifiée lors des balayages de potentiels par exemple [7-10].

$$m_{\text{métal déposé}} = Q/n f = I t/n F \quad (\text{I.5})$$

Q : Quantité d'électricité (C)

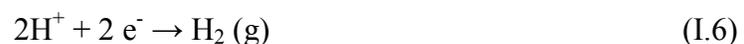
F: Constante de Faraday (C.mol^{-1})

n: Nombre d'électrons échangés

I: Courant imposé (A)

t: Temps de dépôt (s)

L'électrodéposition est souvent accompagnée de la réduction des protons, selon la réaction :



En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles, afin de limiter l'influence de cette réaction [11, 12].

I.1.2. Mécanismes et cinétique de l'électrodéposition

Si l'électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors possible, à un potentiel donné de déposer ce métal. Il est généralement admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires, dont les principales sont décrites ci-dessous [1, 2, 5].

I.1.2.1. Transfert de masse

Il s'agit du transfert des ions hydratés depuis la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène [11, 13]:

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement des espèces, est due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode;
3. La convection ou déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu (agitations mécanique, thermique...).

I.1.2.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un processus qui se produit à l'interface électrode /solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique.

Dans ce contexte, plusieurs théories ont été mises en œuvre pour décrire un tel processus. Selon la théorie la plus ancienne de Lorenz [14], les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes. L'adotome ainsi obtenu, diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [14,15]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface et diffuse alors superficiellement, sous la forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se neutralise pour former un atome.

En résumé, les anciennes théories admettent que le transfert de charges et la cristallisation s'accomplissent simultanément: l'ion se décharge sur une imperfection du métal. Les théories actuelles admettent deux réactions séparées: transfert et cristallisation; l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin (fig.I. 3).

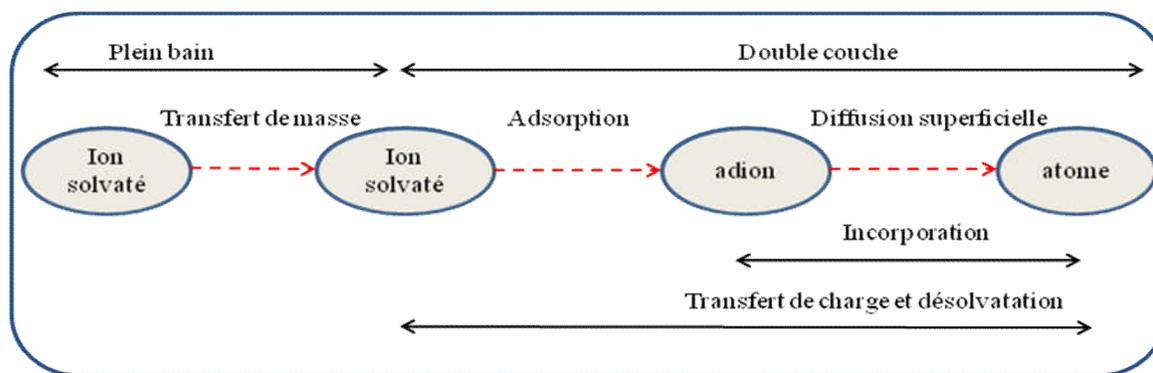


Figure I.3: Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [1, 14].

I.1.2.3. Cinétique de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse de l'électrodéposition est la densité du courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante [2, 3].

I.1.3. Principe de l'électrocristallisation

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance. La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence. L'électrocristallisation, est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins [11, 16].

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition; c'est la première étape du dépôt qui consiste en la formation des germes. Les adions adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables, dès leur stabilité augmente en formant des clusters, après diffusion à la surface de l'électrode [17]. La forme des germes est déterminée par l'arrangement le plus favorable, énergétiquement. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres; le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Lorsque la surface de la cathode présente des défauts (marche, cran, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés). L'obtention d'une surface idéale est favorisée par l'élimination de ces défauts

Une fois les germes formés, la deuxième étape commence, c'est la croissance. Elle peut se faire sur la surface du substrat selon deux directions, c'est la nucléation bidimensionnelle (2D) ou dans toutes les directions, jusqu'au recouvrement des grains; c'est la nucléation tridimensionnelle (3D) (fig.I.4).

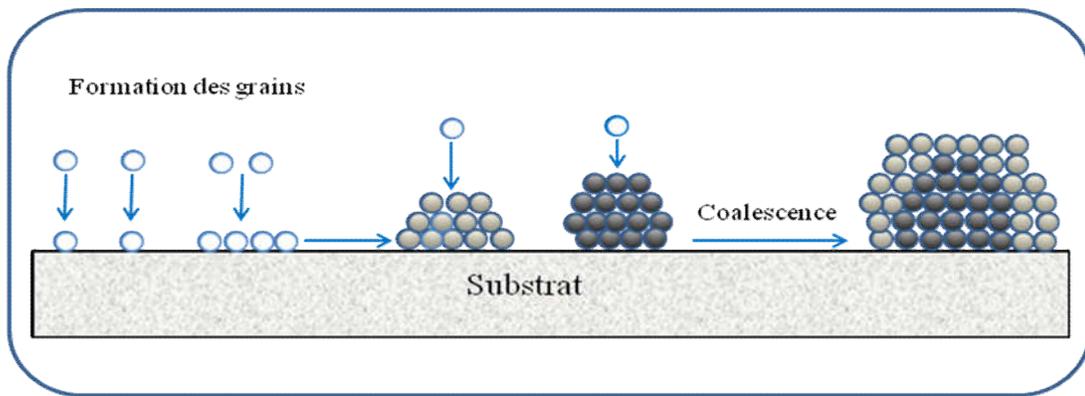


Figure I.4 : Processus de germination / croissance et coalescence des grains [2].

I.2. Conditions de formation des dépôts électrolytiques

I.2.1. Composition de l'électrolyte

L'utilisation des sels complexes, donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse des sels complexes, donne lieu à des dépôts d'une qualité meilleure que ceux obtenus avec les sels simples [18-20].

La structure du dépôt dépend de la composition du bain et plus précisément, de la nature et de la concentration des éléments constitutifs suivants:

I.2.1.1. Espèces électro-actives

Il existe deux catégories d'espèces:

A) Espèces électro-réductibles

L'espèce électro-réductible est le constituant principal des bains électrolytiques, elle intervient dans la réaction de transfert de charge au niveau de la cathode, d'où sa déposition par voie électrochimique sur la surface du substrat. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu à utiliser

des bains qui ont des concentrations élevées en ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues.

B) Espèces électro-oxydables

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charge à l'anode. On considère deux cas:

1. Dans les anodes insolubles, elles participent uniquement au transfert de charge.
2. Dans les anodes solubles qui s'oxydent et passent à l'état ionique, elles participent aux transferts de charge et de masse.

I.2.1.2. Espèces non électro-actives

Les espèces non électro-actives (anions et cations) présentes dans le bain, jouent aussi un rôle important lors de l'électrodéposition.

I.2.1.3. Sels conducteurs

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, ils ne prennent pas part au processus électrolytique, mais ils ont pour rôle d'augmenter la conductivité de la solution. Ces composés permettent de diminuer la résistance de l'électrolyte. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite et de ce fait, l'énergie consommée est plus faible.

I.2.1.4. Sels tampons

Le pH a une influence majeure sur le pouvoir oxydant ou réducteur, la solubilité de certains sels et la stabilité des complexes. Le pH des solutions tampons reste sensiblement constant malgré l'apport ou la formation des ions H^+ ou OH^- et la dilution. L'effet tampon dépend de la nature, de la concentration des constituants de la solution et de la gamme du pH. Il est maximal lorsque la solution renferme en parties égales l'acide faible et son sel [18-21].

I.2.1.5. Additifs

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélanges de substances organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant, en général, il favorise ou inhibe la réduction des espèces électro-actives, ce qui permet de maîtriser le procédé d'électrodéposition et donc les propriétés finales des dépôts [22, 23].

I.2.2. Agitation de l'électrolyte

L'agitation est un facteur favorisant les échanges entre le catholyte et la solution, elle permet de faciliter la diffusion au niveau des électrodes, d'assurer l'égalité des concentrations et dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant. En outre, lors de l'électrolyse, l'agitation provoque l'élimination des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et sont source de piqûres [24].

I.2.3. pH du bain

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH [25], il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. De ce fait, il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant [26].

I.2.4. Température

L'augmentation de la température agit directement sur la vitesse de formation et la croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Ce facteur exerce en outre, une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité [18, 19]. L'élévation de la température, permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de formation du dépôt tout en diminuant considérablement les contraintes internes. Cette variation des contraintes, pourrait être reliée à une modification de la morphologie et/ou de la texture des dépôts [26, 27].

I.2.5. Densité de courant

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille de grain, est la densité de courant. En général, aux faibles densités de courant, la vitesse de germination est faible, le dépôt présente de ce fait, une structure ordonnée; la croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique le fait que, dans de nombreux cas, l'augmentation de la densité de courant conduit à un affinement de la taille de grains [26, 28].

I.2.6. Concentration

En général, le bain doit avoir une composition simple, des produits faciles à analyser et de bons conducteurs de courant. La structure d'un dépôt est une caractéristique

particulièrement importante, car elle conditionne ses propriétés, elle varie avec la concentration en sel à électrolyser, les anions et leur nature, les complexes et les cations étrangers. Une augmentation de la concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent pas grossir et le dépôt devient pulvérulent [19, 29, 30].

I.2.7. Nature du dépôt

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi, à partir de sels simples ou fortement dissociés (électrolyte fort) on peut considérer trois groupes [29]:

- ✓ les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers: Ag, Pb, Sn...
- ✓ les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte: Cu, Zn, Cd...
- ✓ le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fins, lisses et semi-brillants: Fe, Co, Ni...

I.2.8. Nature du substrat

L'état de surface du substrat et sa rugosité, conditionnent dans une large mesure, la tenue à la corrosion. Généralement, à protection identique, plus une surface est rugueuse, plus elle nécessite un dépôt épais [30].

I.2.9. Influence des additifs

L'élaboration des revêtements nécessite, en courant continu, l'ajout en faible quantité, de certains additifs de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs créant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille du grain [30]. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface, l'augmentation de la dureté, l'amélioration de la brillance du dépôt, la modification de la structure et la morphologie des dépôts [31-34], le raffinement de la taille des grains [35, 36] et la réduction des contraintes résiduelles [37-39].

Cependant, nous ne pouvons pas établir un mode d'action général des additifs, chacun a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption réactive ou par complexation [40, 41].

I.2.9.1. Mécanisme d'action des additifs

Une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes:

A) Blocage de surface

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant, la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électro-actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ , de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface, du pH, du potentiel imposé, de la température... etc [41-43].

B) Adsorption réactive

L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de la réaction sur certains sites. Outre la réduction de la constante cinétique k , l'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction (fig. I.5) en modifiant k' qui est une seconde constante de vitesse. La constante cinétique globale est donnée par:

$$k_t = k'(\theta) + k(1 - \theta) \quad (I.7)$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique, selon les cas, par modification du potentiel, par effet de pontage (catalyse) et par modification de la tension interfaciale.

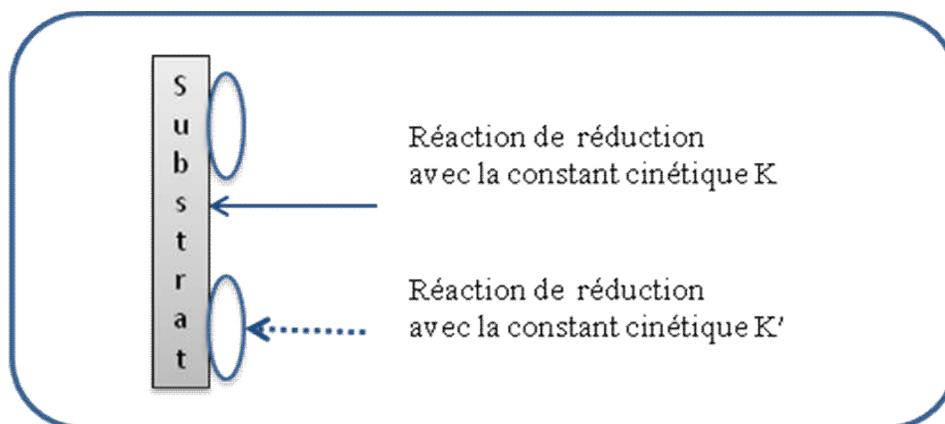


Figure I. 5: Adsorption de l'additif sur la surface du substrat [3].

C) Complexation en solution

L'additif complexe l'espèce électro-active en solution, dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adotome [41-43].

I.2.9.2. Classification des additifs

Les additifs peuvent être classés en fonction de leurs effets sur les dépôts. Dans ce cas, ils peuvent être classés en trois catégories d'additifs: agents mouillants, affineurs-brillateurs et agents nivelants.

A) Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de celle-ci, en supprimant les espèces bloquantes (espèces organiques contaminantes, bulles de H₂). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûres et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt, le laurylsulfate de sodium ou de l'acide polyfluorosulfonique, peuvent être utilisés à cet effet [22]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [41]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

B) Affineurs-brillateurs

L'une des qualités les plus importantes d'un dépôt électrolytique est la brillance, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs. La plupart des additifs se manifestent par une interaction avec la surface cathodique (adsorption). Surtout pour les métaux de transition, pour lesquels les composés actifs sont presque toujours des molécules organiques insaturées [44-47].

Dans d'autres cas, ces affineurs-brillateurs sont des agents complexants qui forment un complexe avec l'ion métallique, diminuant ainsi, la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc d'augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [22].

Les additifs complexants peuvent, dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [30, 41].

Pour le nickelage, on distingue les brillateurs primaires qui donnent des dépôts semi-brillants, tels que: la saccharine, le trinaphtalène sulfonate de sodium et le paratoluène sulfonamide.

Les brillanturs secondaires tels que le butyne-diol, la coumarine, la nicotine, la pyridine, etc confèrent la brillance véritable aux dépôts ces molécules possèdent des groupements non saturés dans leurs structures; ils fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes [22].

C) Nivelants

L'élimination des irrégularités de surface, est l'un des effets macroscopiques les plus importants apportés par les additifs, qui permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode, et en particulier les points hauts de celle-ci. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités, car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Ainsi la vitesse de cristallisation augmente dans les trous (surface concave) et diminue sur les bosses (surface convexe). Il s'ensuit alors un certain nivellement du dépôt. Les brillanturs secondaires sont souvent de bons nivelants. Ainsi la coumarine est l'agent nivelant type, des bains de nickelage ; mais elle présente l'inconvénient de donner des produits de décomposition, qui nécessitent des traitements fréquents au charbon actif [48-51].

I.2.9.3. Effet synergique des additifs

En général, l'emploi de molécules isolées conduit à un dépôt de qualité insuffisante. Par contre en présence d'une autre molécule, l'effet sur le dépôt peut devenir remarquable par effet de synergie entre les additifs.

L'utilisation d'un surfactant seul, dans le bain électrolytique, bloque le processus de réduction des espèces électro-actives, en formant un film sur la surface cathodique. La formation d'un dépôt devient alors impossible, sauf si on augmente la surtension cathodique. Or, le simple ajout d'une petite quantité de brillantur, permet d'activer le processus de réduction. La présence du brillantur fortement lié à la surface du substrat, empêche le surfactant de recouvrir la totalité de la surface; l'apparition de ces distorsions permet aux ions de pénétrer sous le film et de se réduire. Le mécanisme de croissance du dépôt n'est alors plus contrôlé par les paramètres classiques de l'électrocristallisation, mais par l'action combinée des deux additifs [52].

I.2.10. Utilisation des substances naturelles en électrochimie

De nombreux additifs sont utilisés aujourd'hui dans les traitements anti-corrosion ainsi que dans les bains électrolytiques. Cependant, la plupart de ces substances sont toxiques pour l'être humain et néfastes pour l'environnement. La toxicité de ces composés, se manifeste durant la synthèse ou l'application. Ces additifs n'étant pas biodégradables, causent également des problèmes de pollution. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées dans le but de trouver un moyen

de remplacer les produits chimiques synthétiques par des substances naturelles peu coûteuses et qui préservent l'environnement.

Dans la littérature des dix dernières années, l'utilisation de différents inhibiteurs de corrosion extraits de plantes sous forme d'huiles ou extraits liquides, ont permis aux chercheurs d'atteindre des taux d'inhibition élevés pour différents types de métaux utilisés dans l'industrie surtout ceux qui sont en contact avec les acides. Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties des plantes: des feuilles, des graines, des écorces, des racines. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... Plusieurs chercheurs (El-Etre, Hammouti, Majidi, Benkaddour, Bendahhou; etc...), ont focalisé leur efforts sur le comportement des milieux électrochimiques en présence de produits naturels ce qui a permis de classer ces derniers en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion.

Une étude portant sur l'inhibition de corrosion de l'acier C38 en milieu acide (HCl 1M) par les extraits alcaloïdiques issus de 2 plantes : *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*, a révélé que l'alcaloïde majoritaire des extraits est responsable de l'inhibition [53]. La protection du zinc contre la corrosion dans un milieu corrosif (NaCl 3%), par des molécules actives des plantes de la forêt amazonienne a été effectuée par Suedile [54]. Une autre étude a porté sur l'application de l'extrait aqueux de la plante *Anacyclus pyrethrum L.* à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans l'acide sulfurique (H₂SO₄ 0,5M). Les résultats obtenus ont montré que ces extraits se comportent comme des inhibiteurs de corrosion mixtes et que leur efficacité croît quand leur concentration augmente [55]. L'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide phosphorique (H₃PO₄) par une huile d'*Artemisia* a été reportée par Benabdellah et al. [56]. L'effet de la température sur le processus de corrosion de l'acier, indique que l'efficacité d'inhibition des substances naturelles diminue avec l'élévation de température. EL-Etre et al. [57-60]. ont appliqué avec succès de nombreux extraits de plantes, en l'occurrence khillah (*Ammi visnaga*), olive leaves, henna (*lawsonia*), el zallouh (*Ferula harmonis*), à l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu acide .

Benmessaoud et al. citent dans leur revue bibliographique [61], plusieurs autres études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les extraits de plantes pour différents métaux et alliages

dans le milieu d'acide. Cependant, peu de recherches sur l'utilisation de substances naturelles comme additifs pour l'électrodéposition métallique sont disponibles.

Parmi ces recherches on trouve, l'étude menée sur l'influence de l'extrait de jus d'*Ananas comosus* (Ananas) en tant qu'additif sur l'électrodéposition du zinc sur l'acier doux dans le bain de chlorure d'acide ($ZnCl_2$, KCl et H_3BO_3) [62]. Le processus d'électrodéposition a produit un dépôt très clair. Les structures de surface obtenues indiquent que le revêtement pourrait être utilisé de manières technologiquement et économiquement viables. Loto et *al.* ont étudié les effets des extraits de *Saccharum officinarum* (canne à sucre) [63] et de *Nicotiana tabacum* [64], comme additifs à différentes concentrations dans le bain électrolytique de chlorure d'acide. Des caractéristiques de surface différentes, ont été obtenues en fonction de la concentration de l'additif et du temps de revêtement. La résistance à la corrosion des dépôts de zinc a également été déterminée par une méthode gravimétrique, les échantillons ont présenté une meilleure résistance à la corrosion dans le test de l'eau de mer que celle des échantillons non recouverts, confirmant ainsi la capacité de protection des extraits. La qualité du zinc électrodéposé était bonne, comme l'indique la morphologie microstructurale des dépôts obtenus, à l'exception de quelques porosités observées. Le processus d'électrodéposition était sensible aux changements de la concentration d'additif et du temps de revêtement.

La synergie des extraits de *Saccharum officinarum* (canne à sucre) et *Ananas comosus* (Ananas) utilisés en tant qu'additifs dans le bain électrolytique du zinc a été étudiée expérimentalement, à température ambiante [65]. La combinaison des deux extraits a donné lieu à un dépôt de zinc avec des grains de cristal fins, denses et étroitement déposés sur une surface d'acier doux, dans la solution de chlorure d'acide. La combinaison des trois extraits de canne à sucre (*Saccharum officinarum*), du tabac (*Nicotiana tabacum*) et de l'ananas (*Ananas comosus*) [66] en tant qu'agents d'addition dans le bain électrolytique de zinc, a donné un dépôt lumineux plus brillant. Le processus d'électrodéposition était moins sensible aux variations de la concentration d'additif et du temps de dépôt par rapport à l'utilisation des additifs séparément, indiquant ainsi une qualité de revêtement efficace due à la synergie entre les molécules des différents extraits.

I.3. Nickelage électrolytique

Le recouvrement des métaux et même des matières non conductrices de courant, par le nickel est très couramment utilisé depuis fort longtemps. C'est sans aucun doute le métal le plus employé, en galvanoplastie, à côté du cuivre. De ce fait, il existe des formules et de nombreux procédés pour déposer le nickel aussi bien sur les métaux que sur les matières inertes telles que les résines synthétiques. L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince, pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant et nivelant en usage industriel [67].

I.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du nickel

I.3.1.1. Propriétés physiques

Le nickel métallique a été découvert pour la première fois en 1751 au Canada, par le Baron Axel Frederik Cronstedt. Le nickel pur, est un métal gris-blanc, brillant, dur et à cassure fibreuse. Il est malléable (présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage), ductile (étirable en fils ou en barres, sans se rompre) et magnétique jusqu'à 353°C environ [68]. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées [69]. Le nickel absorbe facilement l'hydrogène qui le rend fragile, son affinité pour l'oxygène n'est pas très grande, en revanche il fixe plus énergiquement le soufre que le fer et le cobalt. Ses principales caractéristiques physiques et mécaniques sont résumées dans le tableau ci-après [18]:

Tableau I.1: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.

Symbole	Ni
Masse atomique	58,71 uma
Masse volumique	8,907 gcm ⁻³
Densité	8,8
Température de fusion	1453°C
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Conductivité thermique	74 à 95 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ cm à 20 °C
Résistance à la rupture R _m	Supérieure ou égale à 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Allongement A	30 à 40%
Dureté Vickers	150 HV
Température de Curie	359°C

I.3.1.2. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. C'est un métal presque noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors qu'il est inactif dans l'eau pure. Le potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni (- 0,250 V/E.H.N.) le rend plus noble que le fer (- 0,44 V/E.H.N), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction ci-dessous et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel; il ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexants [70].



Les solutions oxydantes neutres ou légèrement alcalines, le couvriraient d'une couche d'oxyde. Le nickel reste stable et presque incorrodable dans les milieux dilués d'acide sulfurique et chlorhydrique, alors qu'en présence d'acide phosphorique ou nitrique, l'attaque est accentuée et sa dissolution est remarquable [71].

I.4. Caractéristiques des bains de nickelage

I.4.1. Composition des bains

Les procédés de nickelage électrolytiques utilisent, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Cette spécificité est fonction des caractéristiques que l'on veut conférer au dépôt. La formulation de ces bains, constitue un intérêt croissant tant pour des industriels que pour les chercheurs. Pour les premiers, le rendement d'un procédé est directement lié à la composition du bain. Donc, l'élaboration d'un bain performant constitue en soi un enjeu économique et les compositions de nombreux bains font l'objet de brevets [72-75].

Des bains électrolytiques de composition diverses ont été mis au point, afin d'obtenir des dépôts de nickel répondant aux exigences des applicateurs. On peut distinguer quatre bains principaux: bain au sulfate de nickel (bain de Watts), bain au nickel sulfamate, bain au chlorure et bain au fluoborate. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire. La composition de ces bains est donnée pour information dans le tableau I.2 [22, 26]. L'électrolyte qui va être utilisé pour former le dépôt de nickel dans le cadre de notre étude est un bain au sulfate de nickel (Watts).

Tableau I.2: Composition des quatre principaux bains de nickelage.

Bain	Constituants	Formule chimique	Concentration
Bain de Watts	Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220 à 280 g/L
	Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35 à 65 g/L
	Acide borique	H_3BO_3	35 à 45 g/L
	Température		45 à 55 °C
	Densité de courant cathodique		2 à 10 A/dm ²
	pH		3 à 5
Bain au Nickel Sulfamate	Sulfamate de nickel	$\text{Ni}(\text{NH}_2 \text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250 à 450 g/L
	Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5 à 30 g/L
	Acide borique	H_3BO_3	30 à 40 g/L
	Température		40 à 60 °C
	Densité de courant cathodique		5 à 20 A/dm ²
	pH		3,5 à 4,5
Bain au Chlorure	Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280 à 300 g/L
	Acide borique	H_3BO_3	28 à 30 g/L
	Température		60 à 65 °C
	Densité de courant cathodique		3 à 8 A/dm ²
	pH		2 à 2,3
Bain au Fluoborate	Fluoborate de nickel	$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	200 à 480 g/L
	Acide fluoborique	HBF_4	5 à 40 g/L
	Acide Borique	H_3BO_3	30 à 40 g/L
	Température		40 à 80 °C
	Densité de courant cathodique		Jusqu'à 30 A/dm ²
	pH		2 à 3,5

I.4.2. Bains de Watts

Cet électrolyte est la base de la plupart des bains industriels modernes semi- brillants, brillants, multicouches, satinés et noirs. Il est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de Watts qui l'a découvert en 1916. Ce bain a des propriétés intéressantes, il est facilement disponible, d'une grande pureté des composants et moins coûteux que les bains de sulfamate et de fluoborate de nickel, moins agressif pour les équipements de travail par rapport au bain de chlorure; simple et facile pour l'emploi. Les dépôts de ces solutions sont moins fragiles et ont une tension interne inférieure à celle obtenue pour les électrolytes de chlorure de nickel [18].

Le bain de Watts est constitué principalement de sulfate de nickel, de chlorure de nickel et d'acide borique. Le rôle de ces trois principaux constituants est précisé ci-dessous [76-78].

I.4.2.1. Sulfate de nickel:

De formule brute $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, il est la source principale d'ions Ni^{2+} . Grâce à cette formulation, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Son coût est relativement modéré. Sa bonne solubilité, favorise son usage industriel. La teneur des ions Ni^{2+} augmente lorsque la densité de courant est élevée, ce qui permet d'obtenir une bonne conductivité, alors que la diminution de cette teneur provoque une chute du rendement cathodique.

I.4.2.2. Chlorure de nickel:

Le NiCl_2 , est une poudre cristalline verdâtre qui sert principalement à favoriser la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique et donc la limitation de la passivation du nickel [79, 80]. L'augmentation de la teneur en Cl^- , favorise la conductivité et améliore le pouvoir de répartition du courant. Alors que les quantités excessives de chlorure, augmentent la corrosivité de la solution ainsi que la tension interne des dépôts. L'effet des ions de chlorures sur l'électrodéposition du nickel dans un électrolyte de sulfate, a été évalué par Alfantazia et Shakshoukib [81] qui ont trouvé que la teneur adéquate d'ions de chlorures doit être de 1000 mg/l pour avoir des dépôts principalement compacts avec une dimension de cristaux, variant de quelques micromètres à approximativement 20 μm et des microstructures plus fines. Par ailleurs, la présence de chlorures dans l'électrolyte avait un petit effet sur l'orientation des dépôts du nickel et d'après les résultats obtenus par le MEB, deux orientations ont été observées (200) et (220) [81-83].

I.4.2.3. Acide borique:

Cet acide H_3BO_3 , permet de limiter les variations du pH, localement, lors de l'élaboration du dépôt [29]. Il libère les ions H^+ (eq I.9) dans le film cathodique au fur et à mesure de sa consommation et compense de ce fait, ceux consommés par la réaction secondaire qui accompagne toujours le dépôt et permet d'éviter la précipitation d'hydroxyde de nickel ; son effet est maximal autour du $\text{pH} = 4 \pm 1$.



Sans ce composé, la réduction des protons, qui s'accroît avec la densité de courant conduirait à une élévation de pH et à la formation d'hydroxyde de nickel, ce qui a un effet néfaste sur la qualité du dépôt.

I.4.3. Additifs utilisés dans le bain de Watts

Les bains de nickelage, utilisent des additifs organiques tels que les brillanters primaires, les brillanters secondaires, les nivelants et les agents mouillants (tensio-actifs ou surfactants).

La formulation de base du nickelage brillant = bain de Watts + des brillanteurs primaires et secondaires + agents nivelants + mouillants, ces derniers permettent d'éviter la piqûration [45].

I.4.3.1. Mouillants

L'inclusion de l'hydrogène provoque la formation de petites piqûres dans le revêtement du nickel. L'ajout d'un agent dit mouillant (tensio-actif), diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode, facilite l'évacuation du gaz d'hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite, diminue le risque de piqûration. Les tensio-actifs les plus courants sont : le lauryl sulfate de sodium (dodécyl sulfate de sodium), le polyvinylpyrrolidone, l'acide polyfluorosulfonique (stable en milieu acide) et l'acide polyfluoroalkylphosphorique (stable en milieu alcalin concentré).

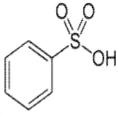
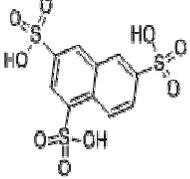
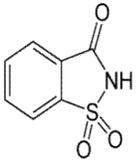
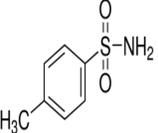
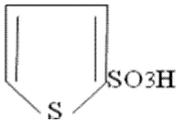
I.4.3.2. Nivelants

Ce sont des produits qui compensent les micro-inégalités du substrat lors de la croissance du dépôt. La coumarine par exemple, augmente nettement la nivelance. Le Butynediol.1.4, utilisé en tant que brillanteur, possède aussi un pouvoir nivelant; la thio-urée exerce également un effet de nivellement [45].

I.4.3.3. Brillanteurs primaires

On les nomme par ailleurs, brillanteurs de première classe ou support de brillanteurs. Ils procurent une semi-brillance variable selon l'état du substrat et favorisent parfois une action ductile; et ont par fois un effet nivelant. Leur principal intérêt est de permettre aux brillanteurs secondaires d'agir dans une gamme étendue de densités de courants, sans provoquer de contraintes internes excessives. Le tableau I.3, récapitule les brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique [29, 45].

Tableaux I.3: Brillanteurs primaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique.

Familles Chimiques	Exemples types
Acides aromatiques sulfonés	 Acide benzène monosulfonique
	 Acide naphthalène trisulfonique 1-3-6
Sulfinimides aromatiques	 Saccharine (Sulfimide orthobenzoïque)
Sulfonamides aromatiques	 para toluène sulfonamide
Acides sulfoniques hétérocyclique	 Acide thiophène 2-sulfonique
Acides éthyléniques sulfonés	Acide alkylsulfonique $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$

I.4.3.4. Brillanteurs secondaires

Appelés aussi brillanteurs de seconde classe, ils sont responsables de la vraie brillance. C'est -à-dire, celle qui se conserve, ou augmente avec l'épaisseur du dépôt. Utilisés seuls, ils agissent dans une plage de densités de courant trop restreinte et les dépôts sont très tendus. Les composés qui jouent ce rôle, possèdent des groupements fonctionnels dans leur structure tels que C=O, C=C, C≡C, C-OH, C=C-C-O, C=N, C≡N, N=N, N-C=S et -(CH₂-CH₂-O-) [29, 45]. Les brillanteurs secondaires utilisés dans les bains de nickelage figurent dans le tableau I.4.

Tableaux I.4: Brillanteurs secondaires utilisés dans les bains de nickelage électrolytique.

Familles chimiques	Exemples types
Aldéhydes	Formaldéhyde
Aldéhydes chloro substitués	Chloral hydraté
Aldéhydes aromatiques sulfonés	Benzaldéhyde <i>O</i> -sulfonique
Composés allyliques et vinyliques	Acide allyl-sulfonique
Benzopyrones	Coumarine
Acides carboxyliques insaturés et leurs esters	Acide <i>O</i> -hydroxy-cinnamique
Composés acétyléniques	
Acools	2-butyne-1,4 diol
Acides carboxyliques	Acide phényl -propiolique
Acides sulfoniques	Acide 2-butyne-1,4 disulfonique
Amines	3-diméthylamino-1-propyne
Nitriles	Ethyl-cyanhydrine
Thionitriles	Dinitrile succinique Béta- cynoéthyl-thioéther
Composés de la quinoléine quinaldine et pyridine	Iodure de N-méthyl-quinoléine
Amino-poly phénol-méthanes	Colorant du triphényl –méthane
Colorants azoïques	Para -amino azobenzène
Thio-urée et dérivées	Thio-urée Allyl- thio-urée

I.5. Conclusion et objectif du travail

A travers cette étude bibliographique, il ressort que les procédés de nickelage électrolytiques utilisent, en fonction des besoins, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Ces bains contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire, des sels minéraux et des additifs constitués de mélanges de substances organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, leur rôle est déterminant. Par ailleurs, l'utilisation d'espèces végétales est intéressante puisque les plantes représentent une source incroyablement riche en

composés n'ayant pas d'impact négatif sur l'environnement et apparaissent comme une ressource peu chère et renouvelable. Les substances naturelles ont été testées en particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Très peu de travaux ont été consacrés à leur utilisation en tant qu'additifs dans l'électrodéposition des métaux.

Dans le but de substituer les additifs organiques synthétiques, nous avons choisi de tester l'extrait d'une plante riche en coumarines en tant qu'additif dans les bains électrolytiques, c'est le *Daphne gnidium* L.

Des essais d'électrolyse, des études cinétiques et des analyses de caractérisation ont été réalisés pour étudier l'effet de cette substance naturelle sur la cinétique et les propriétés du nickel électrolytique.

Références bibliographiques

- [1] S. Boudinar, Électrodéposition du système manganèse-bismuth: cinétique du dépôt, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2015).
- [2] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique. Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2010).
- [3] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat, Université de Sétif-1, (2013).
- [4] N. Shakibinia, Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2014).
- [5] M. Paunovic, M. Schlesinger, D.-D. Snyder, Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, (2010).
- [6] A. M. El-Sherik, J. Page, Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits, *Surface and Coatings Technology*, 88, (1997) 70-78.
- [7] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. John Wiley & Sons: New York, (1998).
- [8] E. Gaffet, Elaboration des NanoMatériaux NanoMaterials Research Group / NRG UMR 5060, CNRS / UTBM..
- [9] M. Allemand, Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre - palladium, mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux, (2011).
- [10] C. Christophe, Intégration de microcapteur électrochimique en technologies 'silicium et polymères' pour l'étude de stress oxydant. Application à la biochimie cutanée, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [11] M. Moharana, A. Mallik, Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis. *Electrochimica Acta*, 98 (2013)1–10.
- [12] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier, p 697, (2004).
- [13] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles Processes and Practrice*, Elsevier, p 353, (2004).
- [14] E. ROY, Élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2002).
- [15] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York, p 27, (1967).
- [16] C. Savall, A. Godon, J. Creus, X. Feugas, Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath. *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 4394–4402.

- [17] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas (2006b) The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. *Acta Materialia*, 54 (2006)2157–2167.
- [18] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de *nickel*. Thèse de doctorat Université de Guelma, (2016).
- [19] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, mémoire de Magister Université de Guelma, (2006).
- [20] G. Millazo, *electrochimie*, dunod, p 352, (1969).
- [21] J. Y. Huot, L. Brossard, Activation in situ de la cathode de nickel par le molybdate de sodium. *Surface and Coatings Technology*, 34 (1988) 373–382.
- [22] P. Benaben et F. Durut, *Techniques de l'ingénieur, Traité de Matériaux métalliques M 1611*, (2003).
- [23] J. K. Dennis, T.E. Such, *Nickel and chromium plating*. 3rd ed. Cambridge: Woodhead Publ Ltd, (1993).
- [24] B. Nguyen, *Électrodéposition par courants pulsés, Techniques de l'Ingénieur M1627*, (1998).
- [25] J. m. Li, C. Cai, L. X Song, L. J. Feng, Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*, 23 (2013) 2300–2306.
- [26] G. A. Di Bari, M. Schlesinger, M. Paunovic, *Electrodeposition of nickel, Modern Electroplating, Fifth Edition*, John Wiley & Sons, (2010).
- [27] A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A.J. Somers, Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6037–6046.
- [28] J. Marchal, *Électroformage, Techniques de l'Ingénieur BM7590*, (2001).
- [29] L. Lacourcelle, *techniques de l'ingénieur, Revêtement métallique par voie électrolytique M1591*, (1973).
- [30] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 565–574.
- [31] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, Thèse de doctorat Université de Ferhat Abbas-Sétif, (2014).
- [32] K. R. Marikkannu, G. Paruthimal Kalaignan, T. Vasudevan, The role of additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloy from acetate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 438 (2007) 332–336.
- [33] S. Shivakumara, U. Manohar, Y. Arthoba naikan and T.V.Venkatesha, Influence of additives on electrodeposition of bright Zn–Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath, *Bulletin of Materials Science*, 30 (2007) 455–462.
- [34] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Bercot, J. Pagetti, Kinetic and morphological

- investigation of Co-Fe alloy electrodeposition in the presence of organic additives. *Surface and Coatings Technology*, 179 (2004) 314–323.
- [35] V.A. Vasko, I. Tabakovic, S.C. Riemer, M.T. Kief, Effect of organic additives on structure, resistivity, and room-temperature recrystallization of electrodeposited copper, *Microelectronic Engineering*, 75 (2004) 71–77 .
- [36] A. Sahari, A. Azizi, G. Schmerber and A. Dinia nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths. *Surface Review and Letters*, 15 (2008) 717–725.
- [37] J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645 (2010) 94–102.
- [38] I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, V. Venkatasamy, M. Kief, Stress evolution in $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.33\text{--}0.87$) electrodeposited films. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 9035–9041
- [39] S. Riemer, J. Gong, M. Sun, I. Tabakovic. Influence of Solution pH and Concentration of Saccharin on Electrodeposition and Properties of 2.4 T Co-Fe Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2009) 439–447.
- [40] S. R. Brankovic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov, M. Paunovic, M. Schlesinger, Applications to Magnetic Recording and Microelectronic Technologies, *Modern Electroplating V*, John Willey and Sons. 573, (2010).
- [41] T. C. Franklin, Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes. *Plating and Surface Finishing*, 81 (1994) 62–67.
- [42] L. Muresan, L. Oniciu, On the kinetics of lead electrodeposition in fluorosilicate electrolyte Part I: Inhibiting effect of sodium lignin sulphonate. *Journal of applied electrochemistry*, 23 (1993) 66–71.
- [43] T. Mimani and S. M. Mayanna, Thermodynamics of Adsorption of Polymers on Nickel from Watts Bath Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 140 (1993) 984–988.
- [44] T. Mimani, S. M. Mayanna, N. Munichandraiah, Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993) 339–345.
- [45] L. N. Mendome, surfaces nanostructures de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt: étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [46] E. M. Oliveira, G. A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology. *Surface & Coatings Technology*, 200, (2006) 5978–5985.
- [47] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak , Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004) 127–133.

- [48] G. T. Rogers, K. J. Taylor, the effects of coumarin on the electrodeposition of nickel *Electrochimica Acta*, 8, (1963) 857–904.
- [49] Y.L. Zhua,b, Y. Katayamab, T. Miurab, Effects of coumarin and saccharin on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 123 (2014) 303–308.
- [50] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouveletb, P. Berçot, Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 7143–7148.
- [51] A. T. Vagramyan, *Technology of Electrodeposition*, Robert Draper Ltd., Teddington., 120, (1961).
- [52] D. H. Nam, K. S. Hong, J. S; Kim, J.L. Lee, G.E. Kim, H. S. Kwon, Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1,4-diol on high speed electrodeposition of nickel, *Surface & Coatings Technology*, 248 (2014) 30–37.
- [53] M. Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (*Apocynacées*), Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [54] F.Suedile, Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion. Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2014).
- [55] C. Selles, Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacyclus pyrethrum* L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H₂SO₄ 0,5M, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2012).
- [56] M. Benabdellah, M. Benkaddour , B. Hammouti ,M. Bendahhou, A. Aouniti Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by Artemisia oil. *Applied Surface Science*, 252 (2006) 6212–6217.
- [57] A.Y. El-Etre, Khillah, Extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. *Applied Surface Science*, 252 (2006)8521–8525.
- [58] A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2007) 578–583.
- [59] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion Science*, 47 (2005) 385–395.
- [60] A.Y. El-Etre, Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2008) 278–282.
- [61] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for

- different metals and alloys in hydrochloric acid medium). *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2013) 855–866.
- [62] C. A. Loto, Influence of *Ananas comosus* Juice Extract as Additive on the Electrodeposition of Zinc on Mild Steel in Acid Chloride Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 10748–10762.
- [63] C. A. Loto, A. Olofinjana, A.P.I. Popoola, Effect of *Saccharum officinarum* Juice Extract Additive on the Electrodeposition of Zinc on Mild Steel in Acid Chloride Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 9795–9811.
- [64] C. A. Loto, R.T. Loto, Effects of *Nicotiana tobaccum* extract additive on the quality of electroplating of zinc on mild steel. *Polish Journal of Chemical Technology*, 15 (2013) 38–45.
- [65] C. A. Loto, Synergism of *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. *Research on Chemical Intermediates*, 39, (2013).
- [66] C. A. Loto, A.P.I. Popoola, Y.N. Allanah, Synergism of *Saccharum Officinarum*, *Nicotiana Tobaccum* and *Ananas Comusus* Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 11371–11385.
- [67] R. H. Rousselot, *Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes*, Dunod, (1959).
- [68] Société Eramet Métallurgie du nickel - Domaines d'application du nickel. *Technique de l'ingénieur M2250*, (1996).
- [69] J. P. Caruana D. Gartner, *Rapport de recherche documentaire*, Ecole des Mines d'Albi, France, (2002) 3–33.
- [70] Y. Badé, *Revêtements Métalliques par Voie Électrolytique*, Nickelage, M 1610, *Technique de l'Ingénieur*, (2000).
- [71] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, (1963) 333-334.
- [72] F. Passal, Detroit, Mich. Electroplating processes and compositions, United States Patent, (1976).
- [73] J. L. Allan, G. Rock; K. V. Srinivasan, S. Brook; P. D. Readio, Electroplating baths for nickel and brightener-leveler compositions therefor, United States Patent, (1976).
- [74] C. H. Lai, Copper electroplating composition, United States Patent. Application publication, (2012).
- [75] M. S. Hussain, Nickel direct-plating, United States Patent. Application Publication (2015).

- [76] G. Di Bari, Nickel Plating, Surface Engineering, ASM International. Materials Park, 5 (1994) 201–212, .
- [77] D. Baudrand. Nickel sulfamate plating, Its mystique and practicality. Metal Finishing, 94 (1996) 15–18.
- [78] J. Marchal, Electroformage, Techniques de l'Ingénieur BM7590, (2001).
- [79] J. Postlethwaite, L. B. Freese, Effect of Halide Additions on Anodic Behavior of Nickel in Sulfuric Acid Solutions. Corrosion, 23 (1967) 109–114.
- [80] I. A. Ammar, S. Darwish, Effect of halogens on passivity of nickel—I. Chloride ions. Electrochimica Acta, 13, (1968) 781–796.
- [81] A. M. Alfantazi and A. Shakshouki, The Effects of Chloride Ions on the Electrowinning of Nickel from Sulfate Electrolytes. Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) 506–510.
- [82] Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, Effects of chloride, bromide and iodide ions on internal stress in films deposited during high speed nickel electroplating from a nickel sulfamate bath. Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 231–238.
- [83] H. He, H. Liu, F. Liu, K. Zhou, Structures and electrochemical properties of amorphous nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam substrate as hydrogen evolution reaction cathodes. Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 958–964.

Chapitre II

L'espèce végétale *Daphne gnidium* L.

Ce chapitre est consacré à l'étude phytochimique de la plante, *Daphne gnidium* L. On présentera les critères de sélection du matériel végétal, la famille des Thymelaeaceae à laquelle elle appartient et les principales classes des composés polyphénoliques qu'elle renferme. Nous présenterons également une identification botanique du *Daphne gnidium* L. ainsi que les différents travaux antérieurs relatifs à son utilisation.

II.1. Sélection des plantes

II.1.1. Introduction

Les plantes représentent une source incroyablement riche en composés phytochimiques, ayant un grand intérêt pharmaceutique et n'ayant pas d'impact négatif sur l'environnement. Elles apparaissent comme une ressource peu chère et renouvelable [1-3].

En biologie végétale, les composés produits par les plantes sont subdivisés en deux groupes de molécules: Les métabolites primaires qui jouent un rôle essentiel pour le fonctionnement et le développement des plantes, ce sont les protéines, les lipides, les glucides, les acides aminés, les acides nucléiques... etc et les métabolites secondaires dont l'action est déterminante pour l'adaptation de la plante au milieu naturel (agents protecteurs contre les agents de stress, défense contre les agressions extérieures, ...). Les métabolites secondaires comportent les alcaloïdes, les terpènes, les composés phénoliques...etc. Chacune de ces classes renferme une très grande diversité de composés qui possèdent une très large gamme d'activités biologiques [4, 5]. Les polyphénols sont des métabolites secondaires représentant les composés phytochimiques essentiels des légumes, des fruits et d'autres plantes et sont associés, non seulement aux effets bénéfiques de la santé humaine, mais aussi aux propriétés colorantes et sensorielles des boissons [6]. Ces substances présentent des propriétés antioxydantes, anticancéreuses, antimutagènes et antibactériennes, non négligeables [7, 8].

II.1.2. Critères de sélection du matériel végétal

La sélection du matériel végétal est la première étape d'une étude phytochimique. Le succès du travail entrepris par la suite, dépend en grande partie du soin avec lequel la sélection sera réalisée [9, 10]. Les critères suivants peuvent guider le phytochimiste lors de la récolte des plantes:

- ✓ utilisation traditionnelle des plantes par la population locale;
- ✓ observation des plantes dans leur environnement naturel;
- ✓ aspect botanique et chimiotaxonomique;
- ✓ travaux scientifiques antérieurs;
- ✓ hasard.

Cependant, le chercheur peut également décider de procéder à une récolte aléatoire. Avant d'entreprendre l'étude phytochimique à proprement parler, le chercheur devra encore se renseigner sur d'éventuels travaux scientifiques antérieurs [1].

II.1.2.1. Utilisation traditionnelle

Bien que les aspects traditionnels et scientifiques semblent souvent s'opposer dans notre culture, il peut être très profitable, de tirer des enseignements des utilisations traditionnelles de certaines plantes aussi bien comme médicament que comme poison. Cependant, il existe des cas pour lesquels une utilisation traditionnelle peut révéler un potentiel intéressant à exploiter en médecine occidentale. Il s'agit des usages des plantes comme antibiotiques, antiseptiques, laxatifs, anticancéreux, analgésiques, psychotropes,...etc, pour lesquels une preuve scientifique peut être apportée à travers des tests sur une cible appropriée (microorganisme, animal, organe, culture cellulaire, système enzymatique). Notons encore que les poisons de chasse, peuvent être une source non négligeable de composés utiles dans la recherche sur le cancer, comme le montre l'exemple des *Thymelaeaceae*. Cette famille a également des usages variés dans les diverses médecines traditionnelles africaines [9, 10].

II.1.2.2. Observation des plantes dans leur environnement naturel

Les végétaux ont la particularité de présenter un important métabolisme secondaire: Ils synthétisent un grand nombre de substances chimiques, appelées métabolites secondaires, qui trouvent leur origine dans les produits du métabolisme primaire. Leur rôle n'est pas bien établi, mais il semblerait que certaines de ces molécules possèdent des fonctions précises comme pigments ou substance de signal (attraction d'insectes pollinisateurs), phytohormones, substances de défense (insectes, herbivores, stress oxydatif) ou précurseurs de synthèse [11].

Lorsque le phytochimiste est sur le terrain, l'observation du milieu dans lequel vit et évolue un organisme végétal, peut donc lui donner des indices sur la constitution de son métabolisme secondaire. Par exemple, une plante qui pousse dans un milieu chaud et humide, devra faire face à de nombreuses attaques par des microorganismes (bactéries, champignons microscopiques) et des insectes herbivores. Le fait que le végétal ait une apparence intacte dans un tel environnement, pourra laisser penser qu'il a trouvé un moyen de se défendre. L'approche décrite ci-dessus est particulièrement utile dans la recherche de substances à propriétés antifongiques, antibactériennes, antivirales, insecticides, antioxydantes, attractives, répulsives... etc [9, 10].

II.1.2. 3. Aspect botanique et chimiotaxonomique

Les plantes appartenant aux mêmes familles ou à des familles voisines et qui poussent dans le même biotope, sont susceptibles de synthétiser des molécules chimiques voisines du point de vue structural. De plus, si ces substances sont particulièrement connues pour leur pouvoir thérapeutique,

la prise en compte de critères chimiotaxonomiques pour étudier une espèce faisant partie de telles ou telles familles, aura de fortes chances d'aboutir à l'isolement d'au moins un composé susceptible de nous intéresser. L'endémicité des espèces est aussi à prendre en considération. Sachant que la distribution géographique de telles espèces est restreinte et que des études phytochimiques antérieures effectuées sur ces espèces sont rares, la probabilité d'obtenir de nouvelles molécules serait grande. L'étude d'une même plante poussant dans des milieux (sols, climats, saisons) différents, peut également amener à constater des variations dans le métabolisme secondaire [9-11].

II.1.2.4. Travaux scientifiques antérieurs

Dans l'optique d'augmenter ses chances d'isoler de nouveaux produits naturels issus des plantes, le chercheur sera souvent tenté de s'intéresser aux espèces qui n'ont pas, ou très peu, été étudiées jusque-là. Cependant, le scientifique averti pourra également faire des découvertes dignes d'intérêt en investiguant une plante largement étudiée sous un angle nouveau: autre organe ou extrait, technique analytique nouvelle, cible biologique différente, etc. Avant d'entreprendre une investigation phytochimique d'une espèce végétale donnée et dans le but d'isoler de nouvelles substances, il est nécessaire de faire une recherche approfondie de la littérature [11, 12].

II.1.2. 5. Récolte aléatoire et hasard

Comme le réservoir des végétaux supérieurs est immense, avec une estimation d'environ 500 000 espèces dont à peine la moitié est connue et une petite fraction a été étudiée, il y a de fortes chances pour aboutir à l'isolement de produits nouveaux. Lorsqu'on connaît l'immense potentiel créatif de la nature en termes chimiques et le très grand nombre de molécules synthétisées par un organisme végétal entier, on se rend vite compte que la statistique est du côté du chercheur ! De ce fait, le hasard doublé d'une bonne intuition, augmente fortement les chances d'aboutir à de nouveaux composés [10, 13].

II.2. Famille des Thymelaeaceae

Les Thymelaeaceae, sont une petite famille de dicotylédones composée de quelques 1200 espèces réparties en 67 genres. Les membres de cette famille sont répandus dans les zones tropicales et tempérées de la planète, particulièrement en Afrique et sont absents des régions aux climats les plus froids. Les Thymelaeaceae ont des utilisations très variées, leur conférant une importance économique non négligeable dans les régions où elles poussent .

Les genres *Daphne*, *Dais*, *Dirca* et *Pimelea* sont, par exemple cultivés comme arbustes décoratifs aux fleurs parfois persistantes et généralement parfumées. L'écorce de plusieurs genres particulièrement *Wikstroemia*, *Daphne*, *Edgeworthia* et *Thymelaea*, est utilisée pour la fabrication de papier. Dans certaines régions méditerranéennes, l'écorce du genre *Daphne* est utilisée pour étourdir chimiquement les poissons [9, 14].

Nous allons dans ce qui suit donner un aperçu sur les métabolites secondaires, produits par les Thymelaeaceae. Il ne s'agit donc pas d'une liste exhaustive, car seuls les composés polyphénoliques les plus représentatifs sont répertoriés.

II.2.1. Composés polyphénoliques

Le terme « *polyphénols* » est fréquemment utilisé dans le langage courant et même dans des articles scientifiques ou de vulgarisation, pour désigner l'ensemble des composés phénoliques des végétaux. En fait, il devrait être réservé aux seules molécules présentant plusieurs fonctions phénols. Ce qui exclurait alors les monophénols, pourtant abondants et importants chez les végétaux. Donc la désignation générale « composés phénoliques » concerne à la fois les mono, les di et les polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques.

Les polyphénols possèdent plusieurs groupement phénoliques, avec ou non d'autres fonctions (alcoolique (OH), carboxylique (COOH),...). Ils sont probablement les composés naturels les plus répandus dans la nature [15]. Les composés polyphénoliques (coumarines, acide *p*-coumarique, flavonoïdes simples et pro-anthocyanidines) forment le groupe des composés phytochimiques le plus important des plantes [16].

II.2.1.1. Coumarines

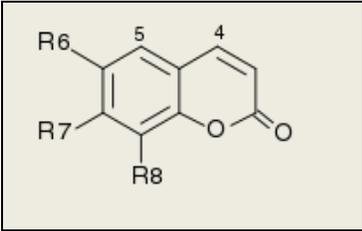
Les coumarines constituent une classe importante de produits naturels. Ces composés sont les constituants caractéristiques du règne végétal chlorophyllien. Les familles les plus riches en coumarines sont: les Thymelaeaceae, Apiécieae, Légumineuses, les Fabaceae et les Rutaceae. Elles se trouvent dans toutes les parties de la plante [17-19].

Les coumarines ont des effets différents sur le développement des plantes, suivant leur concentration et aussi selon l'espèce. Dans la cellule végétale, elles sont principalement présentes sous forme glycosylée [16,20]. Cette glycosylation est une forme de stockage permettant d'éviter les effets toxiques de ces molécules. En plus d'être très largement distribuées dans le règne végétal; les coumarines peuvent également se trouver dans le règne animal (glandes à sécrétion odoriférante du castor) et chez certains microorganismes [4, 20].

Dans la famille des Thymelaeaceae, on les trouve sous forme de coumarines simples, de di- et trimères de coumarines, avec une liaison C-C ou éther ou à structure dibenzofuranique, ou de coumarinolignanes. Parmi les coumarines simples caractéristiques des Thymelaeaceae, on trouve la daphnétine (Tableau.II.1a) [9, 21] et ses dérivés; la 7- β -D- et la 8- β -D-glucosides de daphnétine ; [9, 22]. L'étude de *Thymelaea hirsuta* Endl. par Rizk et al. [9, 23] a permis de mettre en évidence des coumarines très répandues chez les végétaux supérieurs: l'esculétine (TableauII.1b), la scopolétine (TableauII.1c) et l'ombelliférone (TableauII.1d). En 1980, Wang et Gaugaz ont isolé les 7-méthoxy et 7,8-diméthoxydaphnétines, à partir de l'arbuste chinois, *Daphne giraldi* Nitsche [24].

Bhandari et al. [25] ont isolé à partir du *Lasiosiphon eriocephalus* Decne; une coumarine glucosylée de structure proche de la daphnin: l'érioside (TableauII.1e). Plus tard, Zhuang et al.[26] ont décrit dans le *Daphne tangutica* Maxim.; un arbuste ornemental de Chine, la 8-méthoxydaphnétine (hydrangetine). Bien qu'ils aient été isolés initialement de différentes espèces de *Daphne*, on en retrouve également dans de nombreux autres genres de la famille, dont *Ovidia*, *Thymelea* et *Wikstroemia* [27,28]. Deiana et al. [29] ont isolé d'autres coumarines simples; la daphnin et l'acétylumbelliférone (Tableau II.1f, g) à partir du *Daphne gnidium*L.

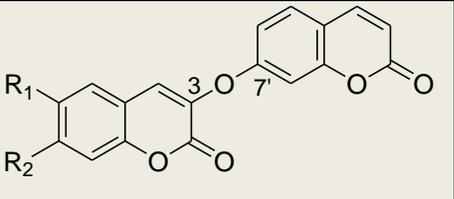
Tableau II.1: Structures de quelques coumarines.

	R6	R7	R8
a- daphnétine	H	OH	OH
b- esculétine	OH	OH	H
c- scopolétine	OCH ₃	OH	H
d- ombelliférone	H	OH	H
e- erioside	OH	<i>O</i> - glucosyl	OH
f- daphnine	H	<i>O</i> - glucosyl	OH
g- acétylumbelliférone	H	OCOCH ₃	H

Alors que les coumarines sont largement répandues dans la nature, avec plus de 1000 représentants, moins d'une quarantaine de bicoumarines ont été répertoriées à ce jour; principalement chez certaines Fabaceae, Rutaceae et Thymelaeaceae [30]. Leur présence dans la famille des Thymelaeaceae en fait donc un marqueur chimiotaxonomique de valeur.

Historiquement, la première bicoumarine des Thymelaeaceae, est la daphnorétine (Tableau.II.2a), un 3,7'-dicoumarylester isolé en 1963 à raison de 0,08 % en poids sec des baies de *Daphne mezereum* et des feuilles de *Daphnopsis racemosa*. L'écorce de *mezereum* n'en contient par contre que des traces [9]. Le même groupe de chercheurs, a isolé le 6-glucoside de la daphnorétine, appelé daphnorine (Tableau.II.2b), de *Daphne mezereum* [9]. L'edgeworthine (Tableau.II.2c), un dérivé proche, a été mis en évidence dans l'écorce du tronc d'*Edgeworthia gardneri* [9, 31]. Chakrabarti et al. [32] ont isolé à partir de la même plante, l'acétyldaphnorétine (Tableau.II.2d), alors que Ulubelen et al. [33] ont identifié la diméthyl daphnorétine (Tableau.II.2e) extraite de *Daphne gnidioides Szovits ex Meissn.*

Tableau II.2: Structures de quelques bicoumarines.

	R ₁	R ₂
a- daphnorétine	OCH ₃	OH
b- daphnorine	OCH ₃	O-glucosyl
c- edgeworthine	OH	OH
d- acétyldaphnorétine	OCH ₃	OCOCH ₃
e- diméthyl daphnorétine	OH	OH

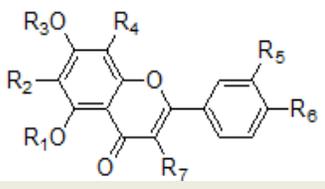
II.2.1.2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes, représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal. Ce sont des pigments quasiment universels des végétaux qui sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles, ils constituent un groupe de plus de 6000 composés [15, 16, 34].

Les flavonoïdes les plus courants chez les Thymelaeaceae sont les dérivés *O*-glycosylés et méthylés de l'apigénine, de la genkwanine, du kaempférol et de la lutéoline (Tableau.II.3).

Les C-glycosylflavones; orientine, vitexine et isovitexine (Tableau.II.3) ont également été mis en évidence chez certains *Daphne* et *Thymelaea* [9, 24]. Les flavonoïdes tels que, la quercétine, l'isoorientine, la lutéoline 7-O- glucoside, l'apigénine 7-O-glucoside et la 5-O-β-D-primeverosyl genkwanine, ont été isolées du *Daphne gnidium L.* (Tableau.II.3).

Tableau II.3: Structures de quelques flavonoïdes [9, 16, 18, 29].

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
a- Kaempferol	H	H	H	H	H	OH	OH
b- Vitexine	H	H	glucosyl	H	H	OH	H
c- Isovitexine	H	H	H	H	H	OH	glucosyl
d- apigénine	H	H	H	H	H	OH	H
e- lutéoline	H	H	H	H	OH	OH	H
f- quercétine	H	H	H	H	OH	OH	OH
g- orientine	H	H	H	glucosyl	OH	OH	H
k-isoorientine	H	glucosyl	H	H	OH	OH	H
l- lutéoline 7-O-glucoside	H	H	glucosyl	H	OH	OH	H
f- apigénine 7-O-glucoside	H	H	glucosyl	H	H	OH	H
h- genkwanine	H	H	CH ₃	H	H	OH	H
i- 5-O-β-D-primeverosylgenkwanine	xyloglucosyl	H	CH ₃	H	H	OH	H

II.3. Identification botanique de l'espèce végétale *Daphne gnidium L.*

II.3.1. Noms vernaculaires

Nom français :	<i>Garou, Daphné Garou, Thymèle, Saint Bois</i>
Nom anglais :	<i>Flax-leaved (Spurge Flax) Daphné</i>
Nom scientifique:	<i>Daphne gnidium L.</i>
Nom arabe :	<i>Lazzaz</i>
Règne:	<i>Végétal</i>
Famille:	<i>Thymelaeaceae</i>
Genre:	<i>Daphné</i>

II.3.2. Présentation et description botanique

Le *Daphne gnidium* L. (DGL) est une plante appartenant à la famille des Thymeleacea, elle est originaire de la péninsule ibérique, la France, la péninsule des Apennins, la péninsule des Balkans les îles Canaries et l'Afrique du Nord [35].

C'est un arbuste des garrigues méditerranéennes et des sables atlantiques; il existe dans tout le Tell de l'Algérie (figure II.1), de 60 cm à 2 m de haut ou plus, à feuilles persistantes ou caduques à rameaux minces très feuillés, lisses, cylindriques, pubérulents au sommet. Les feuilles se trouvent sur toute la longueur de la tige, larges de 5-7 mm au plus, cuspides, très denses. Les fleurs blanches petites et tubulaires, poilues sur le calice, souvent odorantes sont groupées en panicules terminales. Le fruit est une drupe ovoïde, rouge orangé. La floraison va d'octobre à mars, c'est une plante entomogame [36].



Figure II.1: *Daphne gnidium* L. un arbuste de la famille des Thymeleacea avec des fleurs blanches caduques, des fruits rouge orangé et des feuilles persistantes ou caduques, lancéolées-linéaires.

II.3.3. Composition et propriétés biologiques

Selon les données publiées, le *Daphne gnidium* L. contient des coumarines (Daphnéline, daphnine, acétylimbellifénone, daphnorétine) et des flavonoïdes (lutéolin-3',7-di-*O*-glucoside lutéoline, orientine, isoorientine, quercétine, apigénine-7-*O*-glucoside, genkwanine, 5-*O*- β -D-primeverosyl genkwanine, 2,5,7,4'-tétrahydroxyisoflavanol). Les graines et les écorces des différentes espèces du *Daphné*, renferment des diterpènes toxiques, la daphnétoxine (écorce) et la mézéréine graines [18, 29, 36, 37].

La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc....

Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules qui contiennent une huile ou un extrait.

II.4. Travaux antérieurs relatifs à l'utilisation du *Daphne gnidium L.*

Anciennement, l'écorce des plantes du genre *Daphne* et plus particulièrement du *Daphne gnidium* était utilisée sous forme de pommade aux propriétés épispastiques [38]. En phytothérapie, la plante est indiquée dans le traitement des leucémies et des lésions. Dans la pharmacopée traditionnelle, le DGL était utilisé pour ses propriétés antiseptique, insecticide, dépurative, cicatrisante, sudorifique et abortive.

Les feuilles du DGL ont été utilisées dans la teinture de tissus traditionnels [39]. Cette plante est également importante pour ses propriétés antioxydantes et antibactériennes [40]. En médecine traditionnelle, l'infusion des feuilles est utilisée comme agent hypoglycémiant [41].

Une étude a été menée pour mettre en évidence l'activité antioxydante du DGL en utilisant les extraits méthanoliques des feuilles, des tiges et de leurs constituants principaux qui sont la lutéoline, la daphnétine, l' α -tocophérol, et la daphnorétine. La capacité du *Daphne gnidium L.* à inhiber la peroxydation lipidique *in vitro*, a été testée en employant les systèmes d'auto-oxydation et de l'oxydation de l'acide linoléique, par le fer ou l'EDTA. Il a été conclu que l'apigénine n'était active dans aucun des tests réalisés, mais les extraits et les autres molécules testés ont montré une activité dans l'ordre suivant: lutéoline > daphnétine > α -tocophérol > extrait des feuilles > extrait des tiges > daphnorétine [28, 40].

Une autre étude a été réalisée en vue d'évaluer la tolérance des lapins à l'application topique des extraits méthanoliques de l'écorce et des feuilles du *Daphne gnidium L.* Les résultats de l'irritation aiguë, de la phototoxicité et du test de sensibilité, ont montré que l'extrait des feuilles a une bonne tolérabilité en plus d'une bonne activité antibactérienne et antimycotique, alors que l'extrait de l'écorce a provoqué une irritation aiguë de la peau et ne peut donc pas être utilisé [42].

L'activité antimicrobienne des tiges du DGL a été évaluée par Cottigli et al. [43], qui ont testé l'extrait méthanolique des tiges sur des bactéries et des champignons. L'extrait a présenté une activité antibactérienne contre le *Bacillus lentus* et l'*Escherichia coli* mais il était inactif contre les champignons. Les flavonoïdes et les coumarines extraits de la plante, ont aussi été testés pour leur

pouvoir antibactérien, la daphnéatine, la genkwanine et la 2,5,7,4'-tétrahydroxyisoflavonol étaient les plus actifs [43].

Une recherche a été menée pour évaluer sur l'effet du DGL sur la croissance du coléoptère des feuilles d'orme, *Xanthogaleruca Luteola* Muller (XLM); l'un des défoliants ravageur des forêts urbaines. L'extrait éthanolique des feuilles du DGL à différentes concentrations a été ajouté au régime alimentaire naturel de XLM. Les effets induits sur la vitalité et la croissance ont été évalués et ont révélé que l'extrait des feuilles de *Daphne gnidium* a entraîné une activité inhibitrice significative de la croissance de XLM [44].

L'étude de l'activité anti-HIV de l'extrait du dichlorométhane des parties aériennes du DGL. a montré que ce dernier a un pouvoir antirétroviral important avec absence de cytotoxicité. Quatre dérivés du daphnane, à savoir, la daphnétoxine, la gnidicine, la gniditrine et l'excoécariatoxine, ont manifesté une bonne activité antivirale. Les résultats de cette étude, ont montré que ces composés étaient actifs contre des virus résistants à plusieurs médicaments [45].

D'autres études ont évalué les effets antioxydants et antigénotoxiques des polyphénols, surtout les flavonoïdes du *Daphne gnidium* L.[46], l'inhibition des réactions prophylactiques des macrophages et de la prolifération des lymphocytes, *in vitro*, par l'extrait d'acétate d'éthyle des feuilles du *Daphne gnidium* L. a été évaluée [47]. L'étude de l'activité antileucémique *in vitro*, des extraits de feuilles du *Daphne gnidium* L. contre les cellules K562 / R7, sensibles et multirésistantes aux médicaments, a révélé que cette plante peut être utilisée avec succès à cet effet [48].

Les activités biologiques étudiées sur le DGL incluent, les activités antiseptique, insecticide, dépurative, cicatrisante, sudorifique et abortive, antibactérienne, antioxydante, génotoxique, antigénotoxique et antirétrovirale.

II.5. Conclusion

Au terme de la lecture des travaux antérieurs sur l'espèce végétale DGL, on a pu constater qu'elle a été bien étudiée sur le plan phytochimique et phyto-pharmaceutique; ce qui n'est pas le cas pour le domaine de l'électrochimie. Pour cela, nous avons choisi de tester l'extrait de cette plante riche en polyphénols, principalement les coumarines et les flavonoïdes comme additif naturel dans le bain de Watts, dans le but d'étudier son effet sur la cinétique et les propriétés des dépôts du nickel en remplacement des additifs synthétiques conventionnellement utilisés.

Références bibliographiques

- [1] H. M. Djaalab, Evaluation chimique et activité antidermatophyte de quelques plantes médicinales d'Algérie, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1(2014).
- [2] C. Selles, Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacyclus pyrethrum* L. Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2012).
- [3] F.N. Muanda, Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2010).
- [4] S. Rouaiguia, Métabolites secondaires du figuier *Ficus Carica* L. Isolement, identification structurale, dosage par HPLC couplée à la spectrométrie de masse et activités biologiques. Thèse de doctorat, Université de Guelma (2013).
- [5] L. Messai, Étude phytochimique d'une plante médicinale de l'Est Algérien (*artemisia herba alba*). Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2011).
- [6] G. M. König, A. D.Wright, S. G. Franzblau, Assessment of antimycobacterial activity of a series of mainly marine derived natural products, *Planta Medica*, 66 (2000) 337-342.
- [7] M. Wessels, G. M. Konig, A. D. Wright, New natural product isolation and comparison of the secondary metabolite content of three distinct samples of the sea hare *Aplysia dactylomela* from Tenerife, *Journal of Natural Products*, 63 (2000) 920–928.
- [8] Y. Pan, K.Wang, S. Huang, H.Wang, X. Mu, C. He, X. Ji, J. Zhang, F. Huang, , Antioxydantactivity of microwave-assisted extract of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.) peel, *Food Chemistry*,106, (2008) 1264-1270.
- [9] J. Ferrari, Contribution à la connaissance du métabolisme secondaire des Thymelaeaceae et investigation phytochimique de l'une d'elles: *Gnidia involucrata* Steud. ex A. Rich. Thèse de doctorat, Université de Lausanne (2002).
- [10] D. E. Boutine. Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne d'une plante endémique algérienne *ampelodesma mauritanica*, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2011).
- [11] G. Richter, Métabolisme des Végétaux – Physiologie et Biochimie. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, p. viii. (1993).
- [12] A. Boudjelal, Extraction, identification et détermination des activités biologiques de quelques extraits actifs de plantes spontanées (*Ajuga iva*, *Artemisia herba alba* et *Marrubium vulgare*) de la région de M'Sila, Algérie, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2013).
- [13] M. P. Coulerie, Étude phytochimique et pharmacologique de plantes de Nouvelle-Calédonie à potentialités anti-dengue , Thèse de doctorat, Université de la Nouvelle-Calédonie (2012).

- [14] J. Bruneton, Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales. 3^e édition, Technique & Documentation, Paris, pp. 274 (1999) 654-655.
- [15] F.N. Muanda, Identification de polyphenols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz (2010).
- [16] F. Kholkhal, Etude Phytochimique et Activité Antioxydante des extraits des composés phénoliques de *Thymus ciliatus* ssp *coloratus* et ssp *euciliatus*. Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2014).
- [17] J. L. Guignard, Abrégé botanique. 2^eme Edition Masson. Paris, 199. (1998).
- [18] R. Marques, M.M. Sousa, M. C. Oliveira, M. J. Melo, Characterization of weld (*Reseda luteola* L.) and spurge flax (*Daphne Gnidium* L.) by high-performance liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry in Arraiolos historical textiles, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 1395–1402.
- [19] I. Kostova, I. Manolov, I. Nicolova, S. Konstantinov, M. Karaivanova, New lanthanide complexes of 4-methyl-7-hydroxycoumarin and their pharmacological activity, *Journal of Medicinal Chemistry*, 36 (2001) 339 – 347.
- [20] L. Hoffman, Étude du métabolisme des phénylpropanoïdes, analyse de l'interaction de la caféoyl-coenzyme A3-0-méthyltransférase (CCoAOMT) avec son substrat et caractérisation fonctionnelle d'une nouvelle acyltransférase, l'Hydroxycinnamoyl-CoA : shikimate/quinate hydroxycinnamoyl Transférase (HCT), Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg. (2003).
- [21] R. J. Grubešić, D. Kremer, M. Z. Končić, J. V. Rodríguez, M. Randić, Quantitative analysis of polyphenols and antioxidant activity in four *Daphne* L. Species, *Central European Journal of Biology*, 7 (2012) 1092-1100.
- [22] T. Nakabayashi, Coumarin derivatives – V. Constituents of the bark of *Daphne kiusiana* Miquel and others (Thymelaeaceae), *The Pharmaceutical Society of Japan*, 74 (1954) 192-193.
- [23] A.M. Rizk, F.M. Hammouda, S.I. Ismail, Phytochemical investigation of *Thymelea hirsuta* –III. Coumarins, *Acta Chimica Hungarica*, 85 (1975) 107-115.
- [24] W-X. Sun, Q. Zhang, J-Q.Jiang, Chemical Constituents of *Daphne giraldii* Nitsche, *Journal of Integrative Plant Biology*, 48 (2006)1498-1501.
- [25] P. Bhandari, R. P. Rastogi, A novel type of bicoumarin rhamnoside from *Lasiosiphon eriocephalus*. *Phytochemistry*, 20 (1981) 2044-2047.
- [26] L. Pan, X. F. Zhang, Y. Deng, Y. Zhou, H. Wang, L. S. Ding, Chemical constituents investigation of *Daphne tangutica*, *Fitoterapia*, 81 (2010) 38–41.
- [27] R. P. Borris, G. Blaskó, G.A. Cordell, Ethnopharmacologic and phytochemical studies of the Thymelaeaceae, *Journal of Ethnopharmacology*. 24 (1988) 41-91.

- [28] L.I.Kosheleva, G.K. Nikonov, Phytochemical study of *Daphne mezereum*, Farmatsiya 17 (1968) 40-47.
- [29] M. Deian, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglia, L. Bonsignore, and M.A. Dessia Chemical Composition and Antioxidant Activity of Extracts from *Daphne gnidium* L. Journal of the American Oil Chemistry Society, 80 (2003) 65-70.
- [30] H. Hussain, J. Hussain, A. Al-Harrasi, K. Krohn, The chemistry and biology of bicoumarins, Tetrahedron, 68, (2012) 2553–2578.
- [31] P. L. Majumder, G.C. Sengupta, B.N. Dinda, , A. Chatterjee, Edgeworthin, a new biscoumarin from *Edgeworthia gardneri*, Phytochemistry, 13 (1974) 1929-1931.
- [32] R. Chakrabarti, B.Das, J.Banerji, Bis-coumarins from *Edgeworthia gardneri*, Phytochemistry, 25 (1986) 557-558.
- [33] A.Ulubelen, B.Terem, E.Tuzlaci, Coumarins and flavonoids from *Daphne gnidioides*, Journal of Natural Products, 49 (1986) 692-694.
- [34] K. Ghedira, Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique. Phytothérapie, 3 (2005) 162-169.
- [35] P. Quézel, S. Santa, Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, (1963) P.631.
- [36] Z. Mohammedi, Etude Phytochimique et Activités Biologiques de quelques Plantes médicinales de la Région Nord et Sud Ouest de l'Algérie, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2013).
- [37] W. Nowik, , HPLC-PDA characterisation of *Daphne gnidium* L. (Thymeleaceae) dyeing extracts using two different C-18 stationary phases, Journal of Separation Science, 28 (2005) 1595-1600.
- [38] J. Bellakhdar, R. Claisse, J. Fleurentin, C. Younos, Repertory of standard herbal drugs in the Moroccan pharmacopoeia, Journal of Ethnopharmacology, 35 (1991) 123-243.
- [39] D. Cardon, C. Andary, "New historical and chemical information on a wild mediterranean dye-plant, *Daphne gnidium*", Dyes in History and Archaeology, 16-17, Archetype Publications, London, P.9. (2001).
- [40] A. Didi, Etude de l'activité antioxydante des flavonoïdes de *Arbutus unedo* et du *Daphne gnidium* L. de la région de Tlemcen, Mémoire de magister Université AbouBekr Belkaïd Tlemcen (2009).
- [41] A. Ziyat, A. Legssyer, H. Mekhfi, A. Dassouli, M. Serhrouchni, W. Benjelloun, Phytotherapy of hypertension and diabetes in oriental Morocco, Journal of Ethnopharmacology, 58 (1997) 45-54.
- [42] A. Rapisarda, M. P. Germanà, L. Iauk, La Rosa, M., Sanogo, R., Ragusa, S. *Daphne gnidium* L. Bark and Leaf Extracts: Skin Damage by Topical Application, Phytotherapy Research, 12 (1998) 49-51.

- [43] F. Cottigli, G. Loy, D. Garau, C. Floris, M. Casu, R. Pompei, L. Bonsignore, Antimicrobial evaluation of coumarins and flavonoids from the stems of *Daphne gnidium* L. *Phytomedicine*, 8 (2001) 302-305.
- [44] L. Maistrello, M. A. Lopez, F. J. Soria², R. Ocete, Growth inhibitory activity of *Daphne gnidium* L. (Thymelaeaceae) extracts on the elm leaf beetle (Col., Chrysomelidae), *Journal of Applied Entomology*, 8 (2005) 418(200).
- [45] V. Vidal, O. Potterat, S. Louvel, F. Hamy, M. Mojarrab, J. J. Sanglier, T Klimkait, M. Hamburger, Library-based discovery and characterization of Daphnane diterpenes as potent and selective HIV inhibitors in *Daphne gnidium* L, *Journal of Natural Products*, 75 (2012) 414-419.
- [46] F. Chaabane, J. Boubaker, A. Loussaif, A. Neffati, S. Kilani-Jaziri, K. Ghedira L. Chekir-Ghedira, Antioxidant, genotoxic and antigenotoxic activities of *Daphne gnidium* leaf extracts, *Journal of the International Society for Complementary Medicine Research*, 12 (2012) 153.
- [47] H. Harizi, F. Chaabane, K. Ghedira, L. Chekir-Ghedira, Inhibition of proinflammatory macrophage responses and lymphocyte proliferation *in vitro* by ethyl acetate leaf extract from *Daphne gnidium* L., *Cellular Immunology*, 267 (2011) 94.
- [48] F. Chaabane, M. Krifa, E. Matera, A. Loussaief. M.Geneviève, D.Franca, K.Ghedira,C. Dumontet, L. C. Ghedira, In vitro antileukaemic activity of extracts from *Daphne gnidium* leaves against sensitive and multidrug resistant K562/R7 cells, *Tumor Biology*, 35 (2014) 8991-8998.

Chapitre III

Matériels et Techniques expérimentales

Ce chapitre présente une description générale des différentes techniques et conditions expérimentales employées dans le cadre de cette étude:

- Les techniques d'études chimiques permettent de détailler les étapes de préparation des échantillons, les méthodes d'extraction et les techniques employées pour identifier les coumarines et les flavonoïdes dans la plante *Daphne gnidium L.*;
 - Les principes d'électrodéposition et les caractéristiques du montage, développé dans cette étude sont à leurs tours présentés, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition des métaux;
 - Entre autres techniques électrochimiques, la voltampérométrie cyclique, est utilisée pour évaluer le comportement électrochimique du bain électrolytique en présence de l'additif naturel, *Daphne gnidium L.*
 - Les analyses de surface sont utilisées pour déterminer la morphologie et l'aspect des dépôts; elles permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques chimiques et électrochimiques.
-
-

III.1. Techniques des études chimiques

III.1.1. Préparation des échantillons

III.1.1.1. Récolte et séchage

Pour cette étude, les feuilles de *Daphne gnidium L. (DGL)* ont été recueillies à la banlieue de la ville de Guelma (Est de l'Algérie). La récolte a été faite en une fois et en quantité suffisante pour pouvoir étudier un échantillon unique non soumis aux variations de saisons. Après récolte, les plantes ont été mises à sécher durant une semaine à l'ombre (l'air libre) à température ambiante. Les feuilles, branches et autres parties des plantes ont été séparées. Durant cette période, les différentes parties ont été retournées régulièrement pour aérer le stock et obtenir un séchage uniforme.

III.1.1.2. Broyage et macération.

Les feuilles de DGL séchées ont été broyées à l'aide d'un moulin à café domestique. La poudre (DGLP) obtenue est conservée à température ambiante. Une quantité de poudre DGLP a été soumise à la macération (extraction solide -liquide utilisée pour l'extraction de composés sensibles à la chaleur) dans un mélange de solvants méthanol/eau (80/20 V/ V). La macération a duré environ 48 heures à température ambiante. Une fois filtré, le filtrat est concentré sous vide, en vue d'éliminer le méthanol. Le résidu est à nouveau laissé macérer deux fois pendant 24 heures dans les mêmes conditions. Enfin, les filtrats sont réunis et le méthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (fig.III.1) pour obtenir un extrait aqueux qui a subi par la suite des extractions liquide -liquide [1, 2].



Figure III.1: Évaporateur rotatif (LABOROTA 4000-Efficient Heidolph).

III.1.1.3. Extraction liquide -liquide

L'extraction est une étape très importante avant l'analyse qualitative proprement dite [3]. Le filtrat aqueux obtenu après macération et évaporation du méthanol (section III.1.1.2) subit des extractions liquide-liquide. Les phases et les résidus obtenus sont par la suite utilisés dans les bains d'électrodéposition de nickel.

1) Le filtrat aqueux obtenu précédemment est soumis à des extractions dans une ampoule à décanter avec six solvants organiques et dans un ordre croissant de polarité. Ces solvants sont: le n-hexane, l'éther de pétrole, l'éther diéthylique, l'heptane, le chloroforme et l'acétate d'éthyle (fig.III.2).



Figure III.2: Extraction dans une ampoule à décanter.

À la fin de cette étape d'extraction, six phases organiques et une phase aqueuse, ont été obtenues. Deux phases organiques seulement ont été utilisées directement comme additif dans le bain de Watts pour le test d'électrodéposition du nickel; celles des solvants (DGLS) acétate d'éthyle et éther diéthylique qui sont riches en composés phénoliques [3, 4]. Les quatre autres phases organiques ne sont pas utilisées pour les test d'électrodéposition puisque les solvant moins polaires (chloroforme, hexane, heptane éther de pétrole, benzène, dichlorométhane) sont utilisés pour éliminer les composés apolaires (cires, huiles, stérols, chlorophylle...) [3, 4].

2) Des étapes supplémentaires de purification des échantillons peuvent être nécessaires en vu d'éliminer des composés tels que les graisses, les terpènes

A partir des deux phases organiques, acétate d'éthyle et éther diéthylique, nous avons purifié les deux composés DGLA et DGLD qui ont été testés par la suite, pour leur rôle d'additif dans le bain de Watts, soit par ajout direct des deux produits purs sous forme de poudre, soit par dissolution dans du méthanol (DGLA/MeOH, DGLD/MeOH).

3) L'extrait aqueux obtenu par macération de la poudre des feuilles de DGL dans un mélange de solvants méthanol/eau (80/20, V/ V) et évaporation du méthanol, est soumis à la lyophilisation (fig.III.3) qui est une cryodessiccation à laquelle nous avons recours pour éliminer l'eau d'un extrait, à basse température, pour conserver au mieux les métabolites de la plante. Le résidu solide DGLE obtenu (extrait brut sec) est utilisé à différentes concentrations, directement comme additif dans le bain de watts.



Figure III.3: Lyophilisateur (CHRIST) ALPHA 1-2 LD PLUS.

4) Enfin la plante a été utilisée sous forme de poudre DGLP, sans aucune préparation ou procédure supplémentaire. Elle a été directement immergée dans le bain de Watts, où elle a été laissée macérer pendant 24 heures avant filtration du bain d'électrolyse pour être utilisée par la suite pour le dépôt électrolytique du nickel.

III.1.2. Chromatographie liquide haute performance(HPLC)

III.1.2.1. Principe

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) ou HPLC qui est l'abréviation anglaise de High Performance Liquid Chromatography, qu'on trouve plus fréquemment, est une technique de séparation analytique de molécules présentes dans un mélange. L'échantillon à analyser est poussé par un liquide (phase mobile) dans une colonne remplie d'une phase stationnaire de fine granulométrie. Le débit d'écoulement de la phase mobile est élevé ce qui entraîne une augmentation de la pression dans le système. Ce débit élevé, diminue le temps nécessaire pour séparer les composants, le long de la phase stationnaire. La fine granulométrie de la phase stationnaire, permet une meilleure séparation des composants.

En effet, pour un même volume de phase stationnaire, la surface d'échange augmente si les « grains » qui la composent sont de diamètre plus petit.

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il est entraîné par la phase mobile. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ayant des temps de rétentions différents sont séparés par élution. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur (ordinateur), permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme [3, 4].

III.1.2.2. Appareillage

La partie des analyses par HPLC, élaborée au Laboratoire de Chimie Appliquée de Guelma, a été réalisée en utilisant un appareil HPLC analytique du type HPLC-DAD de marque Agilent, série 1260 Infinity, muni d'une pompe quaternaire, d'un dégazeur (G1354A), d'un auto-échantillonneur (G1313A), d'un compartiment de colonne thermostatée (G1316A), d'une colonne de marque: Zorbax Eclipse plus C18 (Agilent) et de dimensions: 4,6 x 250mm 5-Micron et d'un détecteur à barrette de photodiodes (G1315B). Les données ont été analysées en utilisant le logiciel de chromatographie ChemStation (fig.III.4).

III.1.2.3. Analyse

Nous avons réussi à réaliser une analyse qualitative par HPLC des extraits (éther diéthylique, acétate d'éthyle) et l'extrait hydro-alcoolique (totum) du *Daphne gnidium L.* Nous avons voulu détecter la présence de composés polyphénoliques dans ces extraits en choisissant des longueurs d'onde caractéristiques.

Le solvant d'extraction est évaporé sous vide à 40 °C. Ensuite 1g du résidu obtenu est dissout dans 2 ml de méthanol de grade HPLC et placé dans des cupules de 1 ml. Le débit d'élution est de 1ml/ minute et le volume injecté est de 20µl. La détection a été réalisée à 320 nm. Les phases mobiles utilisées sont:

Solvant A: H₂O/(Acide méthanoïque (0,5%))

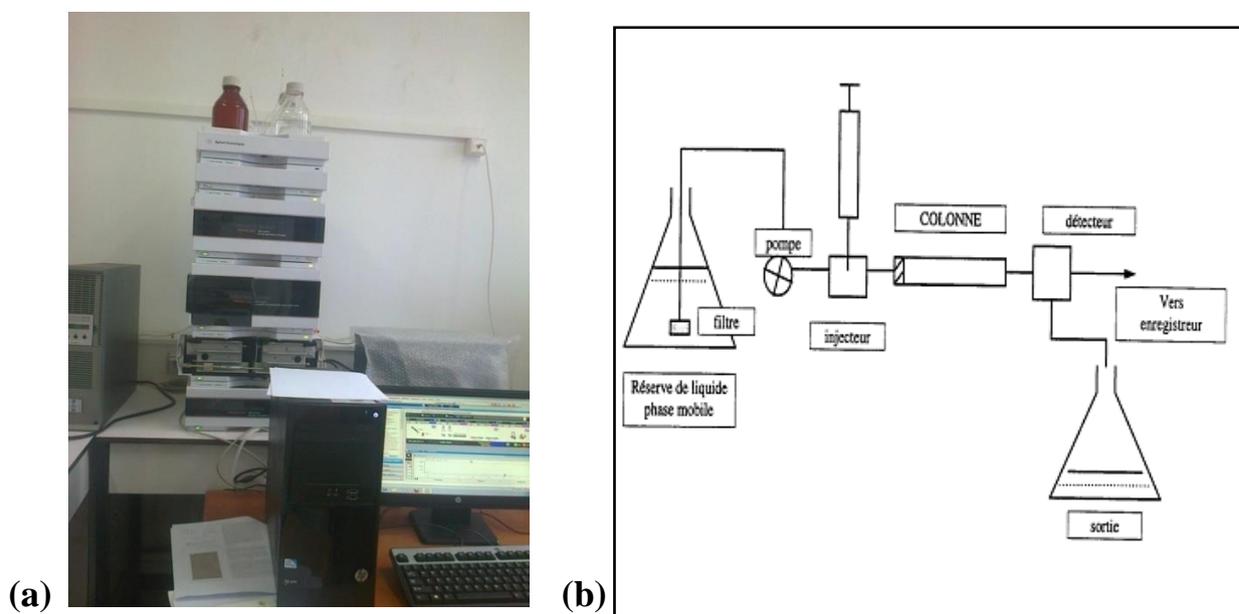
Solvant B: MeOH grade HPLC/ (Acide méthanoïque (0,5%)).

Le gradient HPLC utilisé pour l'analyse qualitative des polyphénols du *Daphne gnidiumL.* était comme suit:

25% B (0 min), 25-37% B (0-3 min), 37-50 % B (3-4 min 30sec), 50% B (4 min 30sec -5 min), 50-60% B (5-6 min), 60-25% B (6-10 min), 25% B (10 min).

Tableau III.1: Gradient d'éluion pour l'analyse par HPLC.

Temps (min: sec)	%A	%B	Débit (ml/min)
0:00	75	25	1
3:00	63	37	1
4:30	50	50	1
5:00	50	50	1
6:00	40	60	1
10:00	75	25	1
10:00	75	25	1

**Figure III.4:** (a) Appareil HPLC Agilent 1260 Infinity, (b) Composantes d'un appareil HPLC [3].

III.1.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

III.1.3.1. Principe

La spectroscopie infrarouge permet d'aider à l'identification de la structure des composés. Elle permet de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels caractéristiques. Elle peut être complétée par d'autres analyses spectroscopiques pour pouvoir donner la structure précise du composé. Un faisceau de lumière infrarouge, traverse l'échantillon de la matière à analyser, celle-ci en absorbe une partie et des modifications des liaisons interatomiques (vibrations, déformations) ont lieu. Ces changements sont perçus par le détecteur et l'examen de la lumière transmise, permet d'établir le spectre infrarouge en absorbance ($A = -\log T$) ou en

transmittance ($T = I/I_0$), représentant la quantité d'énergie absorbée ou transmise en fonction du nombre d'onde ($1/\lambda$) [5].

III.1.3.2. Appareillage

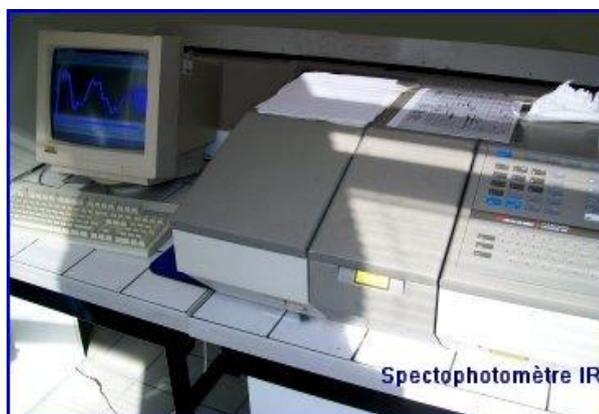


Figure III.5: Spectrophotomètre IRTF [4].

L'utilisation raisonnée de l'appareil, nécessite cependant de savoir ce qu'il comporte:

- Une source IR émettant un rayonnement polychromatique couvrant une gamme allant de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 25 \mu\text{m}$).
- Un dispositif optique qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- Un capteur qui enregistre la superposition des signaux (correspondant aux différentes fréquences) transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.

Le signal collecté par le spectrophotomètre, est ensuite converti (logiciel) en un spectre d'absorption par traitement mathématique (transformée de Fourier) [5].

III.1.3.3. Analyse

Les composés DGLA et DGLD isolés à partir des phases acétate d'éthyle et éther diéthylique sous forme de poudre, ont été analysés par IR à l'état solide en les incorporant à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, ici le bromure de potassium (KBr). Un mélange homogène à environ 1% de poudre DGP/poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. Le porte-échantillon contenant la pastille KBr/produit, est placé dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre sur le trajet du faisceau incident. Les spectres sont enregistrés en transmittance.

III.1.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse chimique permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse monoisotopique. De plus, la spectrométrie de masse permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques. Le spectromètre de masse, comporte une source d'ionisation suivie d'un ou de plusieurs analyseurs qui séparent les ions produits selon leur rapport m/z , d'un détecteur qui compte les ions et amplifie le signal et enfin d'un système informatique pour traiter le signal (fig. III.6). Le résultat obtenu est un spectre de masse représentant les rapports m/z des ions détectés selon l'axe des abscisses et l'abondance relative de ces ions selon l'axe des ordonnées [6].

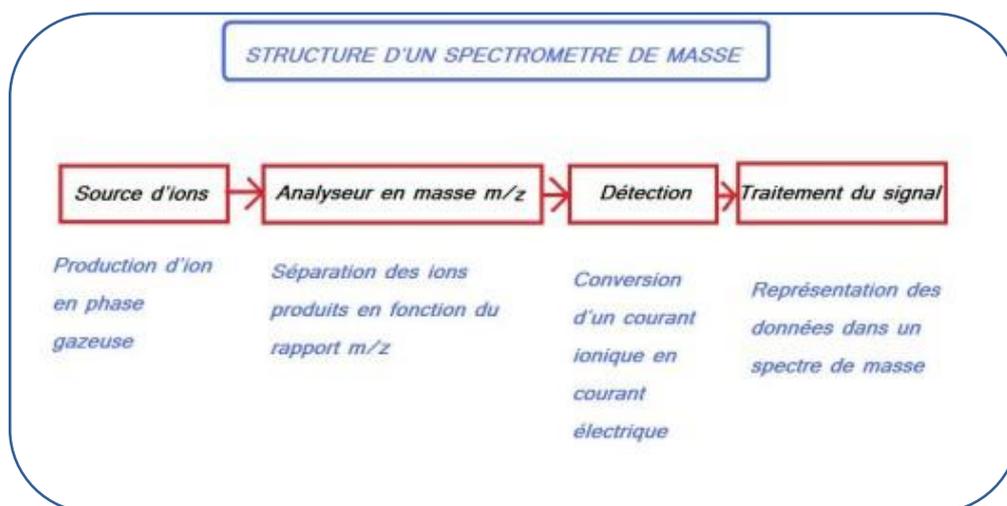


Figure III.6: Schéma de la structure d'un spectromètre de masse [6].

Pour notre étude, l'analyse par spectroscopie de masse a été réalisée sur le composé DGLA au niveau du laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie de Molécules d'Intérêt Biologique, SPCMIB, UMR 5068 Université Paul Sabatier Toulouse III.

- Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés sur un spectromètre de masse DSQ2 Thermofisher (ionisation chimique).
- Les spectres ^1H de résonance magnétique nucléaire (RMN), ont été enregistrés sur un Bruker Avance 300 MHz, au même laboratoire cité ci-dessus.

III.2. Techniques électrochimiques

III.2.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts

Dans cette partie, nous allons présenter la technique classique d'électrodéposition utilisée dans notre étude afin d'élaborer les dépôts de nickel. Le dispositif expérimental (fig.III.7) comprend :

- Un support mobile, utilisé pour l'ajustement de la surface immergée (1);
- Un agitateur magnétique (2);
- Un compartiment en verre contenant le bain de Watts, dans lequel est immergé un substrat en cuivre branché au pôle négatif et une tige de nickel (99% de pureté) branchée au pôle positif du générateur (3).
- Un bain marie rempli d'eau et chauffé à la température adéquate (4);
- Un chronomètre utilisé pour mesurer le temps d'obtention de dépôt (5);
- Une alimentation stabilisée (6).

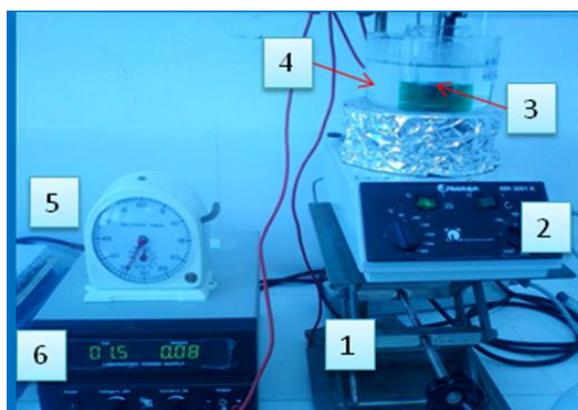


Figure III.7: Montage expérimental utilisé pour l'électrodéposition du nickel.

III.2.1.1. Élaboration des revêtements en présence de différents additifs

Dans notre étude, nous avons utilisé le bain de Watts avec différents additifs synthétiques et naturels. La valeur du pH initial du bain est aux alentours de 3-4, la température est de 58-60°C et la densité du courant est de l'ordre de 4 A cm⁻² ; le volume du bain varie entre 30 et 40 mL, suivant les dimensions de l'électrode de travail [7, 8].

La composition du bain de Watts ainsi que les additifs synthétiques et naturels utilisés, sont présentés dans le tableau III.2. Les électrodes de travail (cathode) sont des plaques de cuivre de 2 cm² de surface. Une tige de nickel (99% de pureté) ayant une surface approximative de 2 cm² a été utilisée comme anode. Les deux électrodes, distantes de 2 cm, sont fixées verticalement dans la cellule. Les différents bains utilisés pour l'électrodéposition du nickel ainsi que les valeurs des paramètres d'électrolyse sont présentés dans les tableaux III.3 et III.4 respectivement.

Tableau III. 2: Bain de Watts et additifs utilisés.

Bain de Watts	
Composé	Quantité
NiSO ₄ .6H ₂ O	250 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	45 g/L
H ₃ BO ₃	40 g/L
additifs synthétiques	
Composé	Quantité
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Mouillant	1 g/L
Glycérol (Gly), Brillanteur primaire	16 ml/L
Formaldéhyde (FA), Brillanteur secondaire	6 ml/L
additifs naturels	
Composé	Quantité
DGLS	6 ml/L
DGLA/MeOH	6 ml/L
DGLD/MeOH	6 ml/L
DGLA	1,5 g/L
DGLD	1,5 g/L
DGLE	(0,5, 2,5, 5, 7) g/L
DGLP	10 g/L

Tableau III.3: Différents bains utilisés pour l'électrodéposition du nickel

N° du bain	Composition du bain			
	Bain de Watts (W)	Agent mouillant	Brillanteur primaire	Brillanteur secondaire
1	W	/	/	/
2	W	SDS	Gly	/
3	W	SDS	DGLS acétate d'éthyle	/
4	W	SDS	DGLS éther diéthylique	/
5	W	SDS	DGLA	/
6	W	SDS	DGLD	/
7	W	SDS	DGLA/MeOH	/
8	W	SDS	DGLD/MeOH	/
9	W	SDS	DGLE	/
10	W	SDS	DGLP	/
11	W	SDS	Gly	FA
12	W	SDS	Gly	DGLS /acétate d'éthyle
13	W	SDS	Gly	DGLS /éther diéthylique
14	W	SDS	Gly	DGLA
15	W	SDS	Gly	DGLD
16	W	SDS	Gly	DGLA/MeOH
17	W	SDS	Gly	DGLD/MeOH
18	W	SDS	Gly	DGLE
19	W	SDS	Gly	DGLP

Tableau III.4: Paramètres d'électrolyse utilisés lors de l'électrodéposition du nickel.

Densité de courant, j	4 A dm ⁻²
Température, T	58 - 60 °C
Temps, t	120 s
pH	3- 4

III.2.1.2. Caractéristiques et préparation du substrat

Le substrat choisi est le cuivre sous forme de plaques de 2 cm². En cours d'étude, nous avons vérifié la composition des plaques de cuivre à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique. Il s'est avéré que ce matériau contient différentes impuretés qui font que la pureté du cuivre utilisé est de 94,97%. Avant l'électrodéposition, les surfaces des substrats sont polies mécaniquement avec du papier abrasif de granulométries décroissantes (800, 2000, 4000) puis dégraissées chimiquement avec de l'acide nitrique dilué et enfin rincées à l'eau distillée et soigneusement séchées au papier absorbant et conservées à l'abri de l'air [7, 9, 10].

III.2.2. Montage expérimental pour l'étude cinétique

Nous allons au cours de cette section, présenter la technique électrochimique utilisée pour la formation du dépôt de nickel ainsi que pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du processus d'électrodéposition. La méthode principalement utilisée est la voltampérométrie cyclique. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique chimique, est représenté sur la figure. III.8. Ce montage se compose essentiellement, d'une cellule d'électrolyse en pyrex dans laquelle sont immergées les trois électrodes; celle de travail, de référence et la contre-électrode (1), un électromètre (2) dont le rôle est de relier la cellule électrochimique au potentiostat/galvanostat (modèle 273A, Princeton Applied Research) (3). L'ensemble est piloté par un microordinateur (4). Un logiciel (Power-Suite) permet de contrôler les données selon la technique choisie [10].

Ce type de montage peut être utilisé dans les expériences à potentiel ou à courant contrôlés. Dans le premier cas, on utilise la fonction potentiostat du potentiostat/galvanostat. Elle va permettre d'ajuster la différence de potentiel U , imposée entre la contre électrode et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur. Dans le deuxième cas, on utilise la fonction galvanostat de l'appareil. On impose l'intensité du courant J , qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [11].

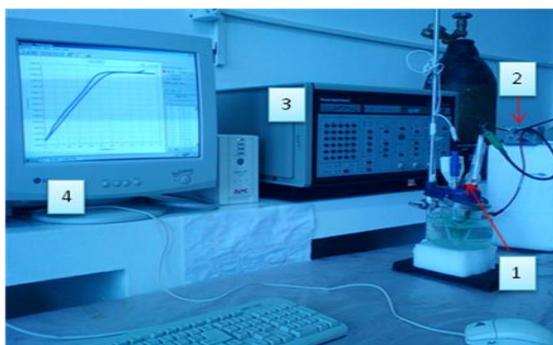


Figure III.8: Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique chimique.

III.2.2.1. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en pyrex d'une capacité de 75 ml (fig. III.9). Cette cellule est munie d'un couvercle permettant le passage des trois électrodes et deux entrées supplémentaire réservées à l'entrée et à la sortie du gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux de gaz inerte comme l'azote [9, 11].



Figure III.9: Cellule électrochimique.

III.2.2.2. Électrodes

A) *Électrode de travail*

L'électrode de travail, est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous les systèmes voltampérométriques. Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de celle-ci conditionnent ses réactions interfaciales. Pour toutes les manipulations réalisées, les électrodes de travail sont des plaques en cuivre. Avant chaque manipulation, les électrodes de travail sont nettoyées en respectant un protocole rigoureux [9, 12].

B) *Électrode de référence*

L'électrode de référence, est le deuxième composant-clé de toute cellule voltampérométrique. Elle possède un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode argent - chlorure d'argent saturée; elle est constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl (Ag/ AgCl (saturé), KCl (saturé)). Le potentiel de l'électrode de référence est $E_{\text{réf(Ag/AgCl)}}=0,222$ V. L'électrode de référence est située à proximité de l'électrode de travail dans le but est de minimiser la résistance de la solution [10, 13].

C) *Contre électrode*

L'électrode auxiliaire ou contre électrode peut être une lame en platine, en carbone ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. En raison de la formation d'oxydes sur

la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées, car elles sont inertes. La contre électrode de platine est plongée dans un compartiment contenant un électrolyte support, en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition, aussi homogène que possible, des lignes de courant. La jonction avec le bain complet est effectuée grâce à un verre fritté permettant le passage du courant [9, 12].

III.2.3. Montage expérimental pour les tests de corrosion

Les tests de corrosion ont été effectués dans la même cellule en pyrex utilisée pour l'étude cinétique. Les substrats recouverts de dépôts de nickel font office d'électrode de travail. La contre électrode et l'électrode de référence utilisées étaient là aussi en platine et en solution de Ag/ AgCl saturée, respectivement. Ces dernières sont reliées au potentiostat/galvanostat (Modèle 273A, Princeton Applied Research) pilotée par le logiciel Versa Studio. Les tests de corrosion ont été effectués à température ambiante, dans une solution de NaCl à 3 % [10].

III.2.4. Méthodes électrochimiques

III.2.4.1. Électrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode potentiostatique, intentiostatique, et ce, en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais le milieu aqueux est le plus couramment utilisé. L'électrolyte est par définition, le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un sel, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte [13].

L'électrodéposition des métaux est une technique appréciée dans l'industrie de traitement de surface, en raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût. Ces deux avantages la distinguent des autres méthodes concurrentes, comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase gazeuse connues par les termes anglais PVD; *Physical Vapor Deposition* ou CVD; *Chemical Vapor Deposition* [10,14].

III.2.4.2. Voltampérométrie cyclique

Une voltampérométrie cyclique, est un affichage du courant le long de l'axe des abscisses par rapport au potentiel, le long de l'axe des ordonnées (fig. III.10). Le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, est balayé en va-et-vient linéairement avec le temps dans une gamme variable du potentiel initial E_i au potentiel final E_f (fig.III.11). Lorsque le potentiel de l'électrode de travail est plus négatif que celui du couple redox présent dans l'électrolyte, les espèces

correspondantes peuvent être réduites, c'est-à-dire que les électrons s'écoulent loin de l'électrode et produisent un courant cathodique qui correspond à un pic cathodique. De même lorsque le potentiel de l'électrode de travail est plus positif que celui d'un couple redox, les espèces correspondantes peuvent être oxydées et produire un courant anodique qui correspond à un pic anodique. [15,16].

Les courbes $j = f(E)$ obtenues sont appelées voltampérogrammes, leurs allures générales dépendent de plusieurs paramètres tels que: la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques ultérieures et antérieures, les réactions électrochimiques, la température du bain et la nature du substrat [17].

Les voltampérogrammes obtenus au cours de cette étude, ont été enregistrés à partir du bain de Watts, avec des additifs synthétiques et naturels, en utilisant un potentiostat/galvanostat modèle 273A et en effectuant un balayage aller/retour entre le potentiel initial de 0,2V et le potentiel final de -1,2V avec une vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s et une température comprise entre 58 et 60°C [18].

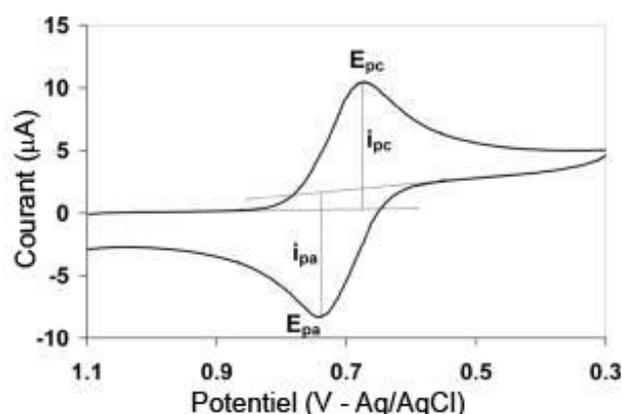


Figure III.10: Allure générale d'un voltampérogramme cyclique [19].

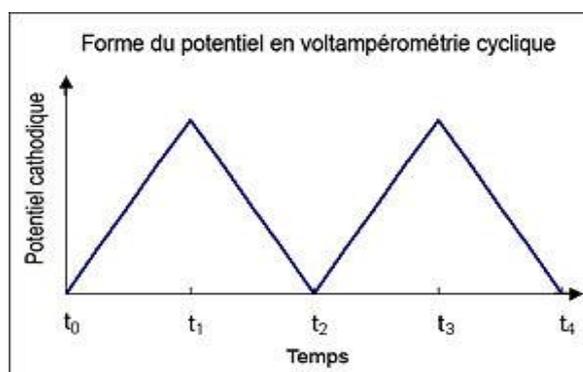


Figure III.11: Variation linéaire du potentiel en fonction du temps [19].

III.2.4.3 Droites de Tafel

Dans ce travail nous avons déterminé le potentiel de corrosion ainsi que le courant de corrosion en utilisant la méthode de droites de Tafel. Il s'agit d'abord d'une transformation

logarithmique des courbes de polarisation enregistrées à des faibles vitesses de balayage. Les coordonnées du point d'intersection des droites tracées dans le domaine des surtensions élevées, représentent le potentiel et le courant de corrosion comme il est indiqué sur la figure III.12.

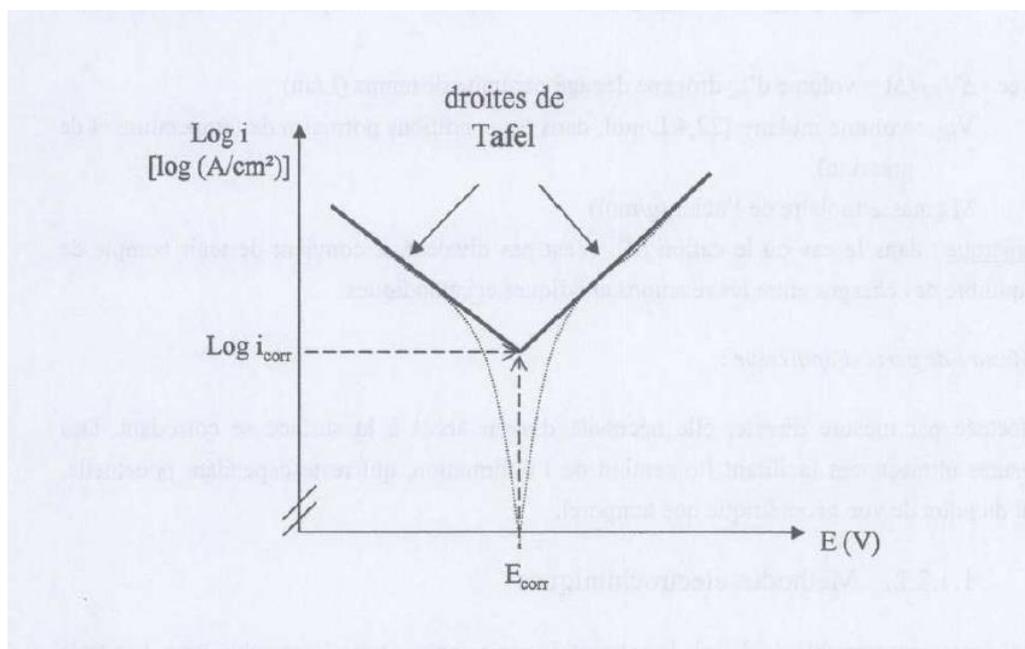


Figure III.12: Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [20].

III.3. Analyses de surface

III.3.1. Mesure de la brillance

La brillance est une perception visuelle d'une surface. C'est un élément important de l'apparence de cette surface; elle modifie notre perception des couleurs et des formes et influence notre vision. La brillance altère les objets par l'interaction entre la lumière incidente, la surface et l'observateur et dépend de variables telles que l'angle d'illumination, la structure de la surface, les caractéristiques physiques et les conditions d'observation. La brillance joue un rôle important dans l'acceptabilité visuelle de nombreux produits. Elle devrait, à des fins de qualité, être contrôlée à l'aide d'un instrument de précision, surtout lorsqu'elle varie au cours du processus de production.

L'apparence visuelle d'une surface, se quantifie suivant différents critères optiques, tels que la brillance, la couleur et la structure. La brillance des dépôts de nickel, dans notre étude a été mesurée par l'usage d'un brillance-mètre PICOGLOSS 560 MC ERICHSEN avec un faisceau de lumière blanche étendue et un angle de mesure de 60° (fig.III.13). L'étalonnage a été réalisé automatiquement au moyen d'un étalon noir hautement poli, intégré dans l'appareil de mesure de la brillance. La valeur finale de la brillance est la moyenne de trois mesures effectuées pour chaque revêtement [21, 22].



Figure III.13: Brilliance-mètre PICOGLOSS 560 MC ERICHSEN [23].

III.3.2. Examen morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les revêtements électrodéposés, peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes. La morphologie de surface, peut être influencée par un certain nombre de facteurs [7, 24]. Ces facteurs sont essentiellement:

1. la rugosité de la surface et l'orientation cristallographique du substrat,
2. le nombre de sites de nucléation sur le substrat,
3. la compétition entre la nucléation et la croissance,
4. l'adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, ...),
5. les conditions de dépôt (densité de courant...),
6. les défauts structuraux (taille de grains, macles,...).

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces, de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique à transmission (x500.000 ou plus).

L'examen morphologique des dépôts de nickel préparés lors de cette étude, a été effectué au niveau du laboratoire de pétrole et d'ingénierie chimique à l'université Sultan Qaboos, Mascate, Sultanat d'Oman. Cet examen a été effectué à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB JEOL JSM-5610LV SEM,. (fig.III.14). Ce dernier, est doté d'un filament de tungstène servant de source d'électrons et d'une camera pour prendre des microphotographies numériques de l'échantillon, avec possibilité de les stocker sur ordinateur.

L'analyse élémentaire des dépôts a été effectuée en utilisant une spectroscopie EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Trois modes peuvent être utilisés; l'analyse spectrale, l'analyse de point et la cartographie élémentaire.



Figure III.14: Microscope électronique à balayage MEB (JEOL JSM-5610LV) [25].

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques expérimentales ainsi que l'appareillage utilisé, tout en passant en revue les étapes de préparation de la poudre, des molécules isolées du *Daphne gnidium L.* ainsi que l'identification des substances majoritaires contenues dans cette espèce végétale.

Les principes d'électrodéposition et les caractéristiques du montage utilisés dans cette étude, ont été décrits. La voltampérométrie cyclique et les droites de Tafel ont été présentés. Les méthodes pour l'évaluation de l'état de surface des dépôts et leur étude morphologique (MEB, EDS) ainsi que la brillance ont été exposés.

Références bibliographiques

- [1] J. Ferrari, Contribution à la connaissance du métabolisme secondaire des *Thymelaeaceae* et investigation phytochimique de l'une d'elles: *Gnidia involucrata* Steud. ex A. Rich., Thèse de doctorat, Université de Lausanne, (2002).
- [2] S. Rouaiguia, Métabolites secondaires du figuier *Ficus Carica* L., Isolement, identification structurale, dosage par HPLC couplée à la spectrométrie de masse et activités biologiques, Thèse de doctorat, université de Guelma, (2013).
- [3] F. N. Muanda, Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2010).
- [4] H. M. Djaalab, Évaluation chimique et activité antidermatophyte de quelques plantes médicinales d'Algérie, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Institut des Sciences Vétérinaires, (2014).
- [5] <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/protocole.htm>. (consulter le 10 Mars 2017).
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse. (consulter le 10 Mars 2017).
- [7] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de doctorat, Université la Rochelle, (2010).
- [8] G. A. Di Bari, M. Schlesinger, M. Paunovic, Electrodeposition of nickel, Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, (2010).
- [9] S. Boudinar, Électrodéposition du système manganèse-bismuth: cinétique du dépôt, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).
- [10] I. Djaghout, *Etude de l'influence des additifs organiques* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de *nickel*. Thèse de doctorat, Université de Guelma, (2016).
- [11] L. Mentar, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif-1, (2013).
- [12] Y. Messaoudi, Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas-Sétif, (2014).
- [13] E. ROY, Élaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2002).
- [14] J. Picaut, Dépôts électrolytiques des métaux nobles, Techniques de l'ingénieur, M 1625, (1998).
- [15] R. Orináková, L. Trnková, M. Gálová, M. Šupicová, Application of elimination voltammetry in the study of electroplating processes on the graphite electrode. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3587–3594.
- [16] R. Orinakova, M. Streckova, L. Trnkova, R. Rozik, M. Galova, Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594 (2006) 152–159.

- [17] G. Picard, F. Chouaib, S. Sanchez, Chronopotentiométrie, Techniques de l'ingénieur, 2175, (2003).
- [18] N.Shakibinia, Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures, Thèse de doctorat, Université la Rochelle, (2014).
- [19] https://fr.wikipedia.org/wiki/Voltamp%C3%A9rom%C3%A9trie_cyclique. consulter le 15 février 2017)
- [20] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [21] V. Darrort, M. Troyon, J. Ebotht, C. Bissieux, C. Nicollin, Quantitative study by atomic force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives. *Thin Solid Films*, 265(1995) 52-57.
- [22] P. Calleja, J. Esteve. P. Cojocar, L. Magagnin, E. Vallés, E. Gómez, Developing plating baths for the production of reflective Ni–Cu films. *Electrochimica Acta*, 62 (2012) 381–389.
- [23] <http://www.directindustry.fr/prod/erichsen/product-20681-358631.html>.(consulter le 15 Mars 2017)
- [24] C. Bergenstorf Nielsen, A. Horsewell, On texture formation of nickel electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 839-845.
- [25] <https://gentechscientific.com/electron-microscopes/736-jeol-jsm-5610lv-scanning-electron-microscope.html>. (consulter le 15 Mars 2017)

Chapitre IV

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons en premier lieu discuter les résultats de l'étude de l'effet de différents additifs synthétiques et naturels sur la cinétique du processus de déposition du nickel. Ensuite ceux de l'effet de l'additif naturel DGLP sur les propriétés de ce dépôt. Enfin nous présenterons les résultats de l'étude phytochimique du *Daphne gnidium* L. et l'identification des composés isolés de cette plante.

IV.1. Étude par voltampérométrie cyclique de la cinétique d'électrodéposition du nickel en présence de différents additifs

La voltampérométrie consiste en un balayage de potentiels $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant $J(t)$. La courbe intensité-potential $J(E)$ ainsi obtenue est dite courbe de polarisation ou voltampérogramme [1]. Dans ce travail, le balayage du potentiel de l'électrode de travail est effectué généralement à partir du potentiel d'équilibre dans le sens cathodique. L'effet inhibiteur d'une substance se traduit par une diminution du courant sur le voltampérogramme, alors que l'effet accélérateur conduit à une élévation de ce dernier.

IV.1.1. Comportement électrochimique du bain de Watts

Les voltampérogrammes du bain de Watts et de la solution d'acide borique seul sur une électrode en cuivre obtenus avec une vitesse de 20 mVs^{-1} sont représentés sur la figure IV.1. L'inset de cette figure représente le voltampérogramme de l'acide borique dans le domaine de potentiel $(-0.2 \div -1.2)$.

Le voltammogramme relatif au bain du Watts a été initié à $-0,116 \text{ V}$, balayé dans le sens cathodique, puis inversé à $-1,2 \text{ V}$ et finalement arrêté à $-0,101 \text{ V}$, par rapport à Ag/AgCl . En inversant le sens de balayage, on remarque que le courant cathodique retour est supérieur à celui de l'aller. Ceci est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de l'électrodéposition d'un métal sur la surface d'un substrat étranger. Dans la présente étude, la courbe de Watts présente une allure similaire à celle rapportée dans la littérature. L'allure de la courbe cathodique peut correspondre selon le cas, au dépôt de nickel, à l'évolution de l'hydrogène ou aux deux processus réunis. Le pic anodique qui commence à apparaître à $-0,275 \text{ V}$, correspond à la dissolution de la couche du nickel déposée. L'épaulement du courant qui débute à $0,0114 \text{ V}$ représente l'oxydation du substrat en cuivre [2-6].

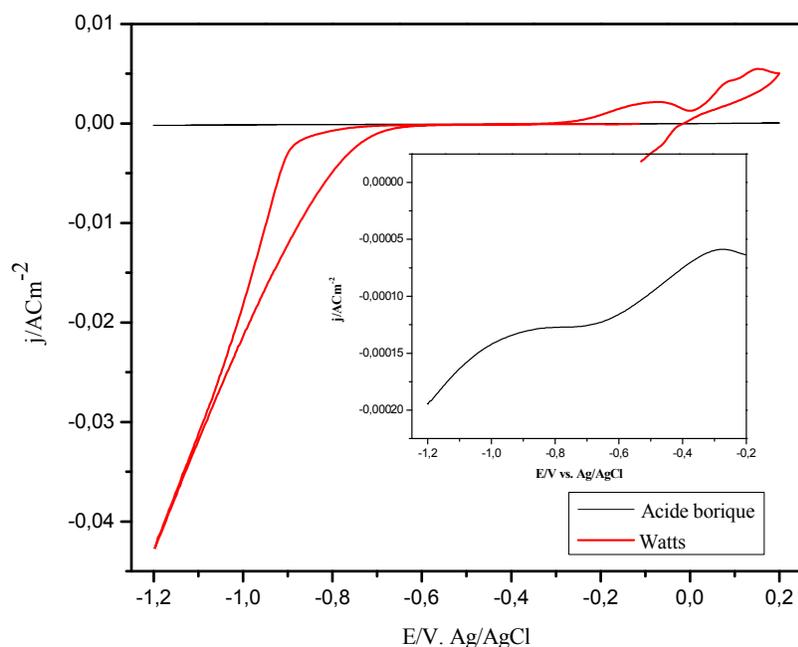


Figure IV.1: Courbes voltampérométriques cycliques du bain de watts et de l'acide borique obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

Inset: Voltampérogramme de l'acide borique dans le domaine de potentiel $(-0.2 \div -1.2)$.

Pendant l'électrodéposition cathodique du nickel, à partir d'une solution acide aqueuse, deux réactions, généralement simultanées, peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode:

(i) Le dépôt de nickel, est la réaction principale qui se produit à la surface de l'électrode:



(ii) Pendant le procédé d'électrodéposition, l'hydrogène moléculaire est produit à la cathode:



Dans la littérature [6- 8], on trouve les mécanismes détaillés relatifs à la réduction électrochimique des ions de nickel, à l'oxydation anodique du nickel métallique ainsi que la formation d'hydrogène. Nous avons jugé utile de récapituler ci-dessous ces différents mécanismes.

A) Mécanisme de réduction des ions de Ni^{2+} :

(i) Le monohydroxyde est formé dans la solution en tant que produit de la réaction suivante :



(ii) Ensuite, le NiOH^+ est adsorbé sur l'électrode:



(iii) Le NiOH^+ adsorbé est déchargé selon:



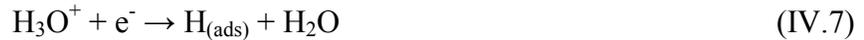
(iv) La dernière réaction est la formation du dépôt de Ni au niveau de l'électrode:



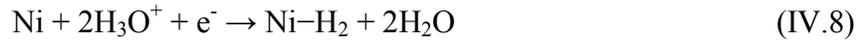
B) Mécanisme de formation de l'hydrogène moléculaire:

De même, lors de l'électrodéposition du Ni, il se produit une décharge, à plusieurs étapes, des ions d'hydronium.

(i) Désolvatation des cations hydrogénés (H_3O^+) avec une décharge partielle à la surface de l'électrode:



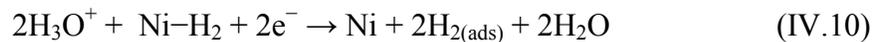
De plus, les couches de nickel fraîches agissent comme un catalyseur qui réagit avec les cations hydronium pour décharger les ions d'hydronium.



(ii) Ensuite, les atomes d'hydrogène obtenus dans l'étape (i) se combinent à l'état adsorbé pour former des molécules d'hydrogène adsorbées:



Des molécules d'hydrogène adsorbées peuvent également être formées par la réaction:



(iii) Enfin, la dernière étape est la désorption des molécules d'hydrogène adsorbées sous forme de bulles:

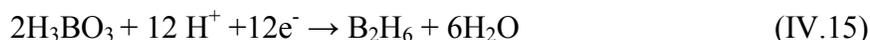


C) Mécanisme d'oxydation du nickel métallique:

Les étapes réactionnelles de la dissolution de la couche de nickel sont les suivantes:



Nous représentons dans la figure IV.1 le voltampérogramme d' une solution d'acide borique. En l'absence des ions métalliques dans la solution, deux réactions peuvent se produire à la surface de l'électrode ; notamment la réaction de réduction de l'acide borique, suivi du dégagement de l'hydrogène, réaction inévitable dans les solutions aqueuses. La variation du courant, relative à la réduction du H_3BO_3 en fonction du potentiel (courbe inset), correspond à la réduction des molécules d'acide borique en diborane selon la réaction suivante [9-12]:



IV.1.2 Effet des additifs synthétiques sur la cinétique d'électrodéposition du nickel

Dans cette section, nous allons présenter les résultats de l'étude de l'effet des additifs organiques synthétiques utilisés dans le bain de Watts :

- ✓ Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) comme mouillant,
- ✓ Glycerol (Gly) comme brillanteur primaire
- ✓ Formaldéhyde (FA) en tant que brillanteur secondaire

On a choisi de représenter les voltampérogrammes correspondant uniquement aux balayages aller, pour éviter l'encombrement des courbes.

La figure IV.2, illustre les réponses voltampérométriques des électrodes de cuivre immergées dans des bains différents, pour mettre en évidence l'effet du mouillant, SDS, du brillanteur primaire, Gly, et du brillanteur secondaire, FA, [13-16] sur la cinétique de l'électrodéposition du nickel à partir du bain de Watts.

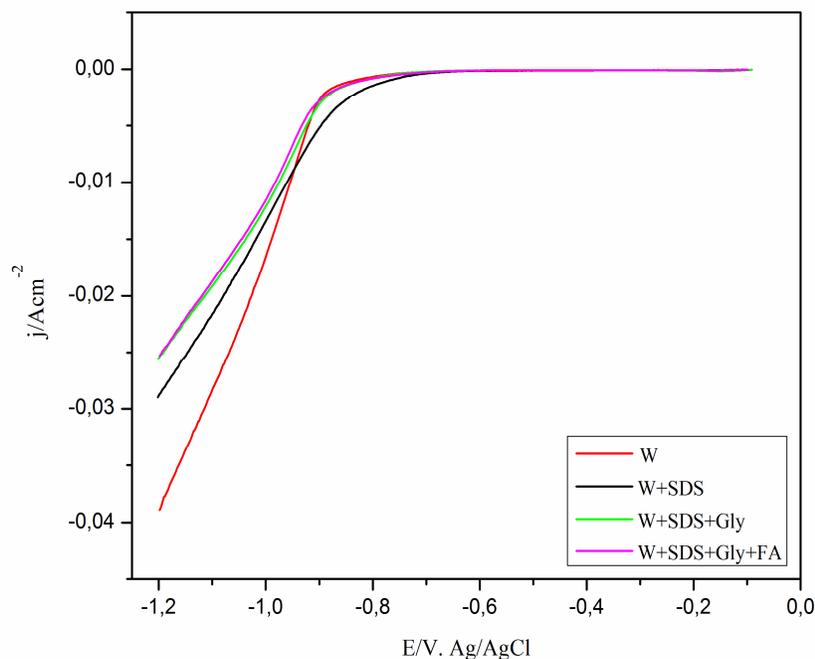


Figure IV.2: Courbes voltampérométriques obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

Les courbes de cette figure, montrent que le SDS, le Gly et le FA, exercent tous une inhibition de la réduction des ions de nickel à des courants cathodiques plus faibles. A des polarisations cathodiques faibles, le SDS accélère la réaction globale, probablement par son influence sur le dégagement d'hydrogène en facilitant le départ des molécules d'hydrogènes formés. A des potentiels inférieurs à $-0,952 \text{ V}$, il semble que l'adsorption du SDS devient significative, ce qui inhibe la réaction de dépôt de nickel. L'inhibition due au FA est presque pareille à celle donnée par le Gly. Cependant les dépôts obtenus en présence du FA présentent toujours une brillance nettement supérieure à celle des dépôts obtenus en présence du glycérol seul.

IV.1.3. Effet des additifs naturels issus du *Daphne gnidium L.* sur la cinétique d'électrodéposition du nickel

Dans cette partie, nous avons utilisé des extraits par solvant et deux produits purs isolés de la plante *Daphne gnidium L.* (DGL), comme substituants des additifs synthétiques dans le bain de watts. Les additifs synthétiques de références sont le SDS en tant que mouillant, le GLY en tant que brillanteur primaire (BP) et le FA comme brillanteur secondaire (BS). Les extraits par solvant et les

produits isolés de la plante DGL sont nommés ainsi: DGLS, DGLA, DGLD, DGLA/MeOH, DGLD/MeOH, DGLE et DGLP. (cf. chapitre III dans la section III.1.1.3).

Lors des tests préliminaires, les dérivés de DGL utilisés en tant que mouillant dans le bain de Watts n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Les dépôts de nickel présentaient toujours des piqures à la surface. Cependant, les résultats relatifs à l'ajout des dérivés de DGL comme brillanters primaire et secondaire sont variables, c-à-d la qualité des dépôts variait en fonction du dérivé utilisé. Pour ces raisons l'étude de l'effet des produits issus de DGL sur la cinétique d'électrodéposition de nickel a été restreinte sur la substitution des brillanters synthétiques primaire et secondaire du bain de watts par les dérivés de la plante tout en gardant à chaque fois le mouillant synthétique SDS.

IV.1.3.1 Effet des extraits DGLS¹

Les figures IV. 3 et IV. 4, illustrent les effets exercés par les DGLS comme brillanters primaire et secondaire, respectivement, sur la cinétique de l'électrodéposition du nickel. D'après les voltampérogrammes, le DGLS/éther diéthylique et le DGLS/acétate d'éthyle, causent une faible accélération de la réaction de réduction du nickel. Au delà de -1,083 V le DGLS/éther diéthylique commence à inhiber la réaction par rapport au bain de Watts seul. Il semble donc que les deux extraits ne sont pas des inhibiteurs de la réaction de réduction des ions Ni²⁺ comparativement au glycérol et au formaldéhyde. La présence du solvant, acétate d'éthyle ou éther diéthylique, dans le bain de Watts a peut-être celé l'effet réel du produit extrait de la plante.

¹ *Daphne gnidium L.* extrait avec son propre solvant

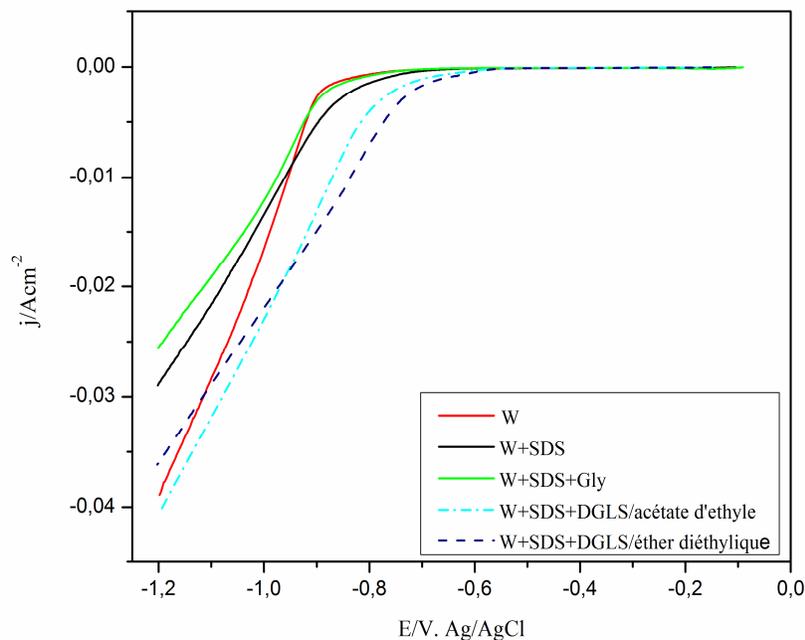


Figure IV.3: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

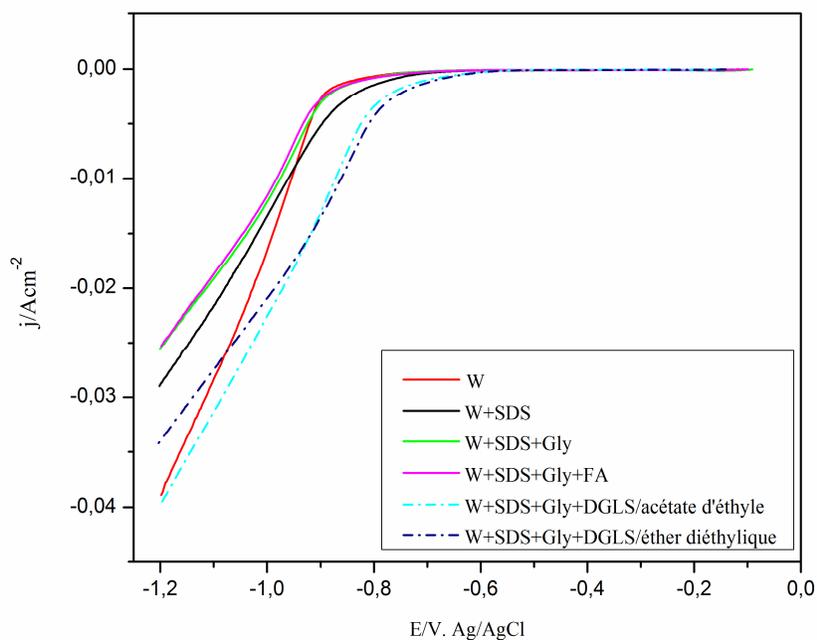


Figure IV.4: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

IV.1.3.2. Effet des DGLA² et DGLD³

Les courbes de la figure IV. 5, re présentent le comportement du bain de Watts en présence du DGLA et du DGLD, comme brillanteurs primaires, avec et sans méthanol. Les additifs DGLA, DGLD et DGLA/MeOH présentent des effets inhibiteurs moins importants que celui donné par le Gly. Cependant, le DGLD/MeOH s'est distingué par son effet inhibiteur plus marquant, dans le sens cathodique, au delà de -1,057 V.

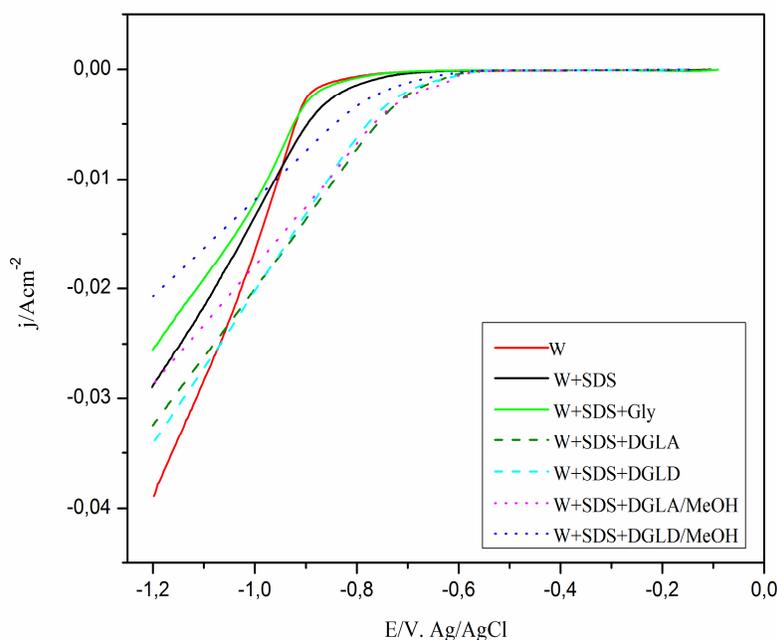


Figure IV.5: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLA et DGLD sans et avec MeOH en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de $20 mVs^{-1}$.

Le comportement du bain de Watts en présence de DGLA et DGLD sans et avec méthanol en tant que brillanteur secondaire est illustré par les voltampérogrammes de la figure IV.6. Aucun effet d'inhibition significatif des additifs n'a été enregistré, à l'exception du DGLA/MeOH qui a montré une inhibition mais à des surtensions très élevées.

² *Daphne gnidium L.* pur isolé avec acétate d'éthyle

³ *Daphne gnidium L.* pur isolé avec l'éther diéthylique

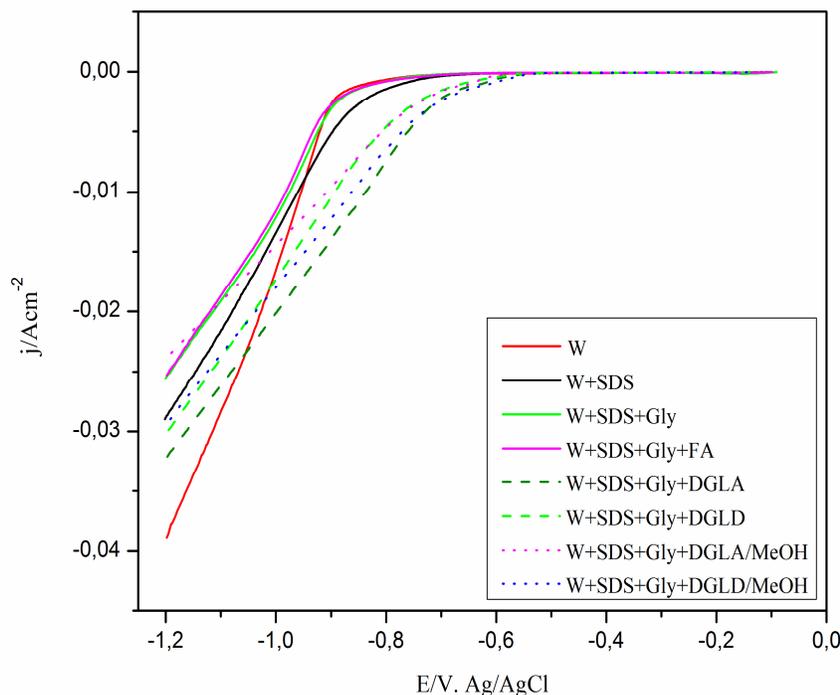


Figure IV.6: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLA et DGLD sans et avec MeOH en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

La comparaison des figures IV.5 et IV.6 montre que le DGLA/ MeOH et le DGLD / MeOH donnent des résultats plus marquants que ceux sans méthanol. De plus, le DGLA/MeOH a un rôle de brillanteur secondaire plus important que celui du DGLD/MeOH, qui lui par contre, joue un meilleur rôle de brillanteur primaire. Ces effets inhibiteurs de DGLA/MeOH sont probablement liés à la présence de glycérol qui semble influencer le comportement des additifs présents sur la surface de l'électrode puisqu'une variation marquée en concentration des additifs, peut modifier la vitesse des réactions [15-21].

L'histogramme de la figure IV.7, représente une comparaison entre les valeurs absolues des densités de courant cathodiques enregistrés à $-1,2 \text{ V}$ sur les courbes des figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 pour les différents bains utilisés. La lecture de l'histogramme montre que l'effet inhibiteur des additifs DGLS, en tant que brillanteurs primaire et secondaire, est faible par rapport à celui des DGLA et DGLD sans et avec méthanol. La présence des solvants d'extraction (acétate d'éthyle et éther diéthylique) dans les DGLS peut probablement dissimuler l'effet inhibiteur réel des produits

extraits par ces solvants. La faible action inhibitrice des produits purs DGLA et DGLD, est probablement due à la solubilité incomplète dans le bain de Watts. L'effet marqué des produits purs solubles dans le méthanol est éventuellement dû à la présence des produits purs en quantité relativement élevée, à la bonne solubilité des produits dans le méthanol, et à l'effet du méthanol comme inhibiteur, en-soi. L'analyse des résultats de l'histogramme montre que le DGLD dissous dans le MeOH est un brillanteur primaire ayant un effet inhibiteur plus important que celui du glycérol, alors que le DGLA dissous dans le MeOH est un brillanteur secondaire ayant un effet inhibiteur plus marqué que celui du formaldéhyde. Il semble que la présence du glycérol a permuté les effets du DGLA et DGLD dissous dans le MeOH.

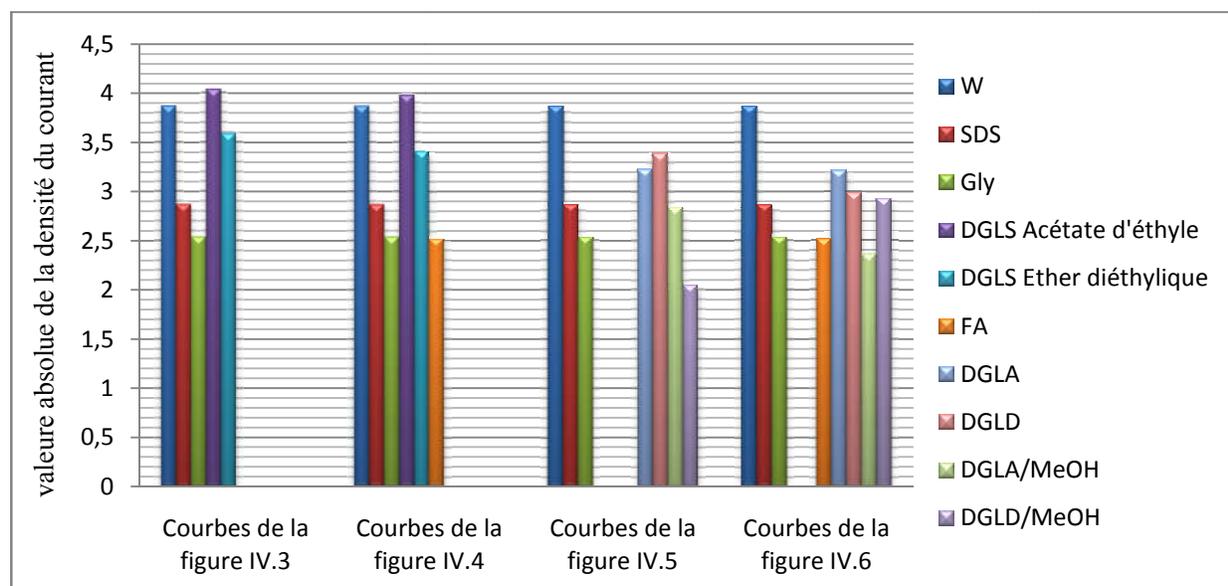


Figure IV.7: Histogramme des valeurs absolues des densités de courant cathodiques enregistrées à -1,2 V sur les courbes des figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6.

D'après ce qui a été conclu précédemment l'effet réel des molécules de la plante, qui peut être un effet inhibiteur ou un effet accélérateur, a été influencé soit par la présence des solvants d'extraction (acétate d'éthyle, éther diéthylique) dans le cas des DGLS, soit par la présence du méthanol dans le cas des produits purs DGLA/MeOH et DGLD/MeOH, soit par l'insolubilité des produits purs DGLA et DGLD dans le bain de Watts. Pour cela, nous avons pensé à tester la substance végétale DGL en tant que brillanteur primaire et secondaire dans le bain de Watts sous deux formes; la forme poudre DGLP et la forme extrait brut sec DGLE.

IV.1.3.3 Effet des DGLE⁴ et DGLP⁵

La figure IV.8 reflète les effets exercés par le Gly, le DGLP et le DGLE, à différentes concentrations, en tant que brillanteurs primaires sur la réaction de réduction du nickel. voir sur cette figure que le DGLP et les DGLE à des concentrations $\geq 2,5$ g/L, sont presque aussi efficaces l'une que l'autre. Ils réduisent significativement la densité du courant de dépôt, ce qui peut représenter une inhibition du processus de dépôt du nickel plus élevée que celle exercée par le glycérol.

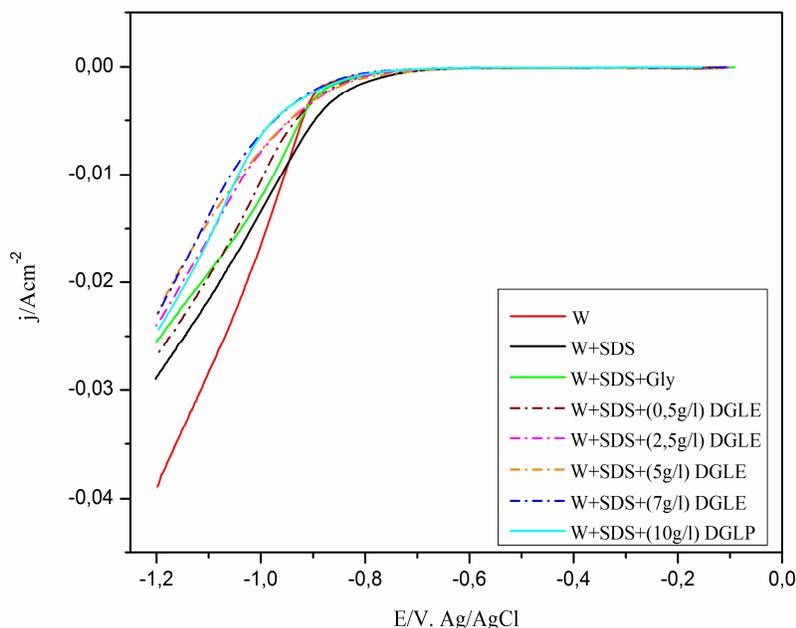


Figure IV.8: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLE et DGLP en tant que brillanteur primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs⁻¹.

⁴ *Daphne gnidium* L. extrait évaporé lyophilisé

⁵ *Daphne gnidium* L. poudre des feuilles séchées

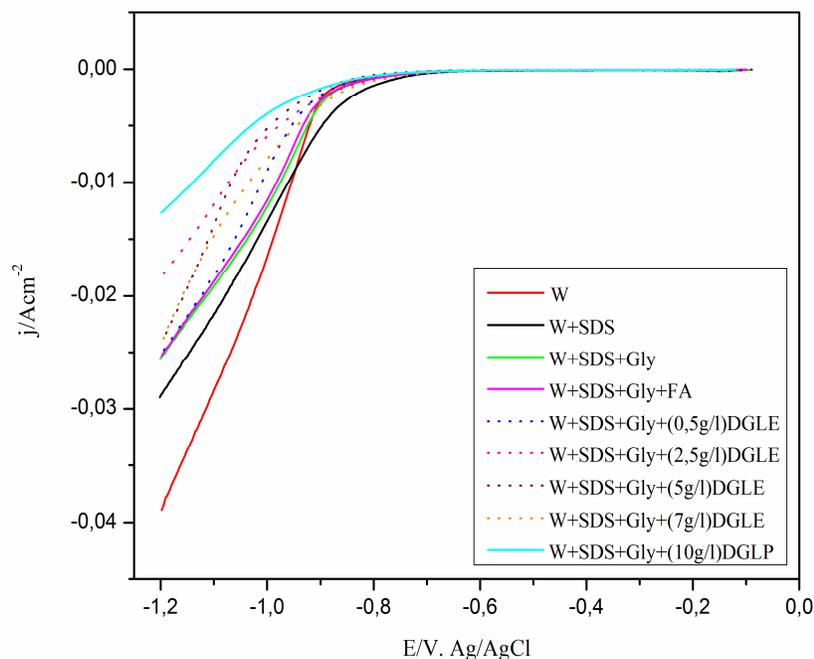


Figure IV. 9 Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLE et DGLP en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

Les voltampéromogrammes de la figure IV.9 illustrent le comportement du bain Watts en présence de DGLP et de DGLE, à différentes concentrations, en tant que brillanteurs secondaires. Les actions inhibitrices du DGLE et DGLP sont plus élevées comparées à celle du formaldéhyde, particulièrement aux potentiels très cathodiques pour le DGLP et le DGLE à la concentration 2,5g/L.

Afin de procéder à une sélection parmi tous les produits issus de la plante (extraits, produits purs, poudre) DGL utilisés dans ce travail, nous avons comparé leurs effets inhibiteurs en tant que brillanteurs primaires et secondaires avec les substances synthétiques (cf. figures IV.10 et IV.11). Pour le brillanteur primaire nous avons sélectionné les DGLE à des concentrations \geq à 2,5 g/L, le DGLD/MeOH et le DGLP. Pour le brillanteur secondaire on a sélectionné exclusivement le DGLE à 2,5 g/L et le DGLP.

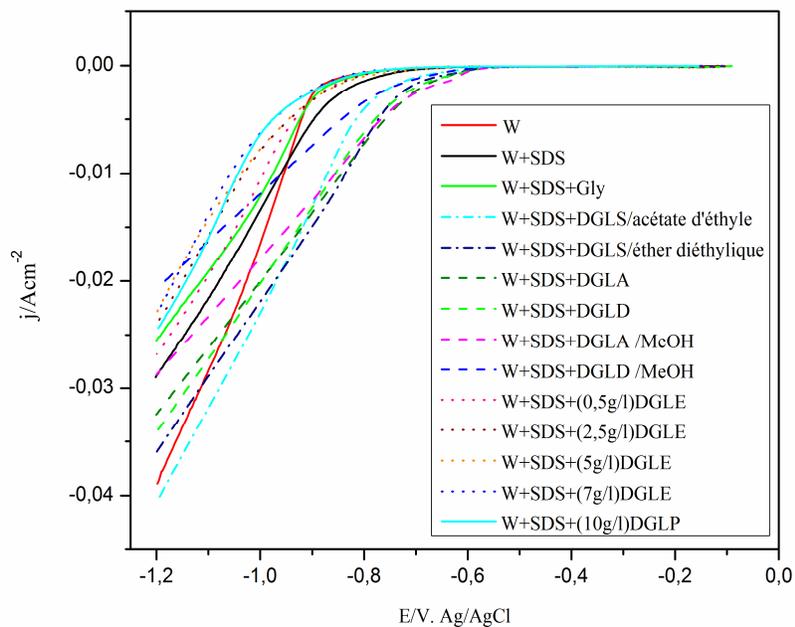


Figure IV. 10 Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS, DGLA, DGLD, DGLE et DGLP en tant que brillanture primaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1}

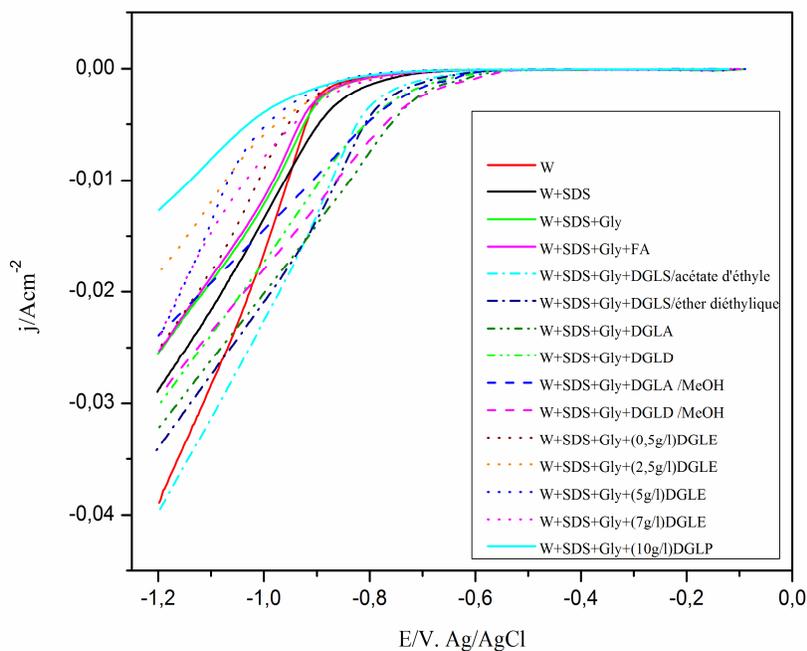


Figure IV. 11 Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLS, DGLA, DGLD, DGLE et DGLP en tant que brillanture secondaire sur une électrode de cuivre, à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1}

Puisqu'il n'y a pas une différence significative entre les effets d'inhibition de la réaction de réduction du nickel par addition de DGLP et DGLE, et comme la préparation de DGLP est bien plus facile que celle des DGLE, et pour des raisons économiques et environnementales, nous avons limité l'étude à l'effet de DGLP sur les propriétés du nickel électrolytique.

Sur la figure IV. 12, nous avons comparé les effets du DGLP sur le comportement du bain de Watts avec ceux obtenus en présence des additifs synthétiques; le glycérol (Gly) et le formaldéhyde (FA). On constate que le DGLP inhibe la réduction du nickel de manière plus significative que le Gly et le FA. Les voltampérogrammes de la figure IV. 12, montrent que la différence des densités de courant enregistrées à -1,2 V entre le DGLP et le Gly est égale à $\Delta j_1 = 0,00158 \text{ Acm}^{-2}$, cette différence s'élève à $\Delta j_2 = 0,01245 \text{ Acm}^{-2}$ entre le DGLP et le FA. Cela indique que l'inhibition de la réduction du nickel est meilleure dans le cas de l'utilisation du DGLP comme brillanteur secondaire que comme brillanteur primaire [22]. Cette augmentation de l'effet inhibiteur de DGLP en tant que brillanteur secondaire peut être attribuée à l'effet des molécules constitutives de DGLP en-soi ainsi qu'à l'effet synergique entre les deux espèces adsorbées; Gly et DGLP [23-26].

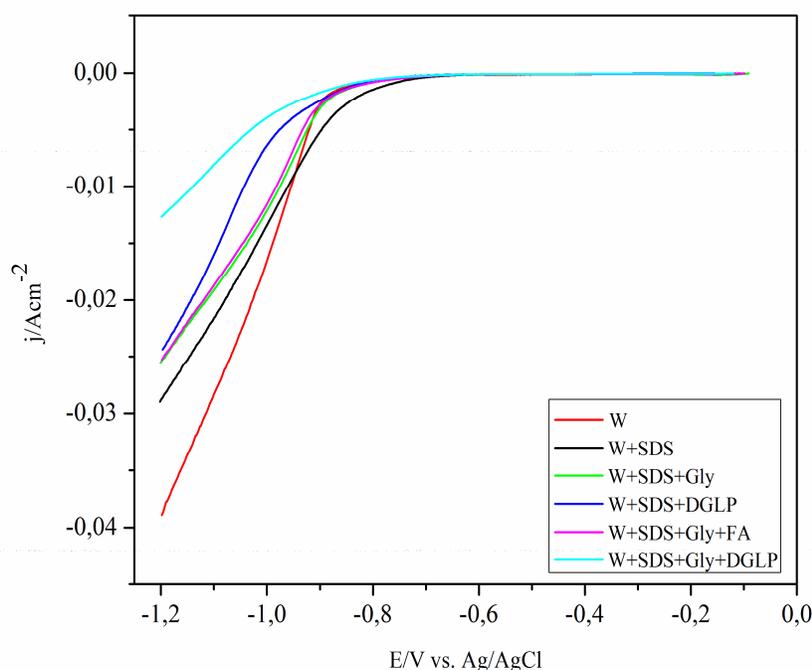


Figure IV. 12: Courbes voltampérométriques obtenues avec DGLP en tant que brillanteur primaire et secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

IV.2. Étude de l'effet de l'additif naturel DGLP sur les propriétés des dépôts de nickel

IV.2.1. Effet sur la résistance à la corrosion

Les tests de corrosion ont été effectués afin de comparer les effets des additifs Gly, FA et DGLP sur la résistance à la corrosion, lors de l'élaboration des dépôts de nickel. Les tracés des courbes de polarisation ont été réalisés pour des dépôts de nickel élaborés à partir de différents bains. Avant chaque test, les dépôts ont été immergés dans une solution de NaCl 3% à la température ambiante. Les courbes de polarisation obtenues (fig. IV.13) ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . La méthode des droites de Tafel a été utilisée pour calculer les paramètres de corrosion; le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

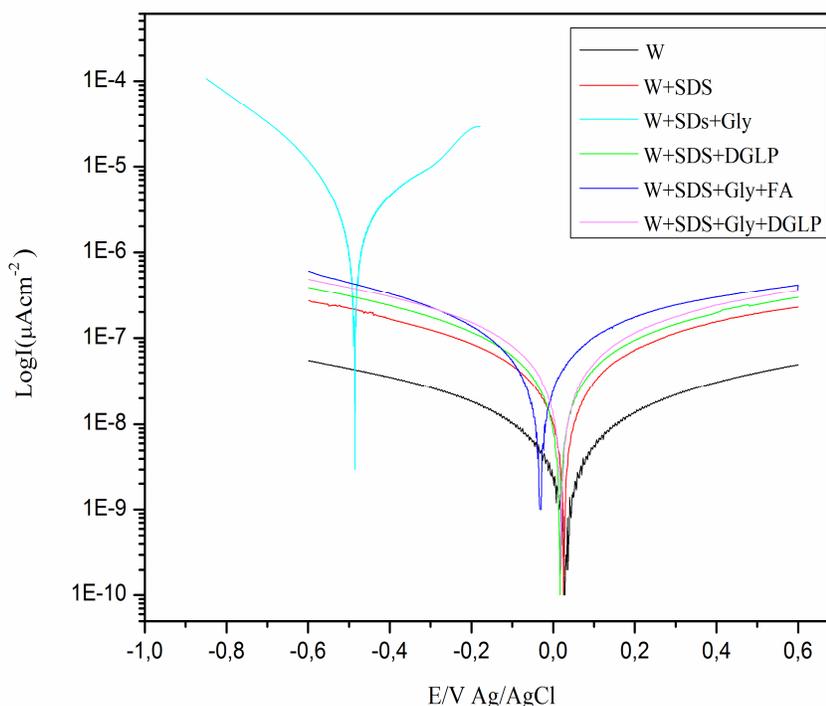


Figure IV.13: Courbes de polarisation dynamique des dépôts de nickel dans une solution de NaCl 3 % à température ambiante, à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1}

D'après la figure IV.13, on remarque que les potentiels d'abandon des dépôts, obtenus en présence des additifs synthétiques (glycérol et formaldéhyde) sont plus cathodiques par rapport aux potentiels d'abandons des dépôts obtenus avec le DGLP. Les valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont présentées dans le tableau IV.1. Ils indiquent que les revêtements de nickel obtenus à partir des électrolytes contenant le DGLP

résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des électrolytes contenant les additifs synthétiques. Les dépôts obtenus dans un bain de Watts seul ou Watts+SDS sont légèrement plus résistants que ceux obtenus en présence du DGLP. Cependant la présence du DGLP, du GLy et du FA, confère aux dépôts une meilleure qualité.

Tableau IV. 1: Valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation de la fig. IV.13.

Bain	W ⁶	W+SDS ⁷	W+SDS +Gly ⁸	W+SDS +DGLP ⁹	W+SDS +Gly+FA ¹⁰	W+SDS +Gly+DGLP
$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$5,6 \times 10^{-3}$	$7,776 \times 10^{-4}$	$-4,654 \times 10^{-1}$	$9,17 \times 10^{-3}$	$-4,37 \times 10^{-2}$	$5,08 \times 10^{-2}$
$i_{\text{corr}}(\text{Acm}^{-2})$	$5,75 \times 10^{-9}$	$3,79 \times 10^{-8}$	$2,56 \times 10^{-6}$	$5,43 \times 10^{-8}$	$8,85 \times 10^{-8}$	$7,25 \times 10^{-8}$

IV.2.2 Effet sur la brillance des revêtements

Les résultats de l'effet de DGLP sur la brillance des dépôts de nickel ont été comparés à ceux obtenus avec le glycérol et le formaldéhyde. Cette brillance a été d'abord estimée visuellement (tableau IV. 2). Nous constatons que les dépôts obtenus avec les brillanteurs primaires (glycérol et DGLP) sont semi-brillants. Par contre les dépôts obtenus avec les brillanteurs secondaires (formaldéhyde et DGLP) sont brillants. Les mesures de la brillance des dépôts obtenus dans le bain de Watts sans additifs, en présence de DGLP et de formaldéhyde sont 163 GU, 291 GU et 300 GU, respectivement. Ceci indique que le DGLP et le FA confèrent aux dépôts de nickel une brillance meilleure que watts sans additifs.

Tableau IV. 2: Évaluation visuelle de la brillance des dépôts réalisés dans différents bains électrolytiques

Bain	Évaluation visuelle
W ¹¹	Mat
W + SDS+ Gly	Semi-Brillant
W + SDS + DGLP	Semi-Brillant
W + SDS + Gly + FA	Brillant
W + SDS + Gly + DGLP	Brillant

⁶ Watts

⁷ Sodium Dodecyl Sulfate

⁸ Glycérol

⁹ *Daphne gnidium L.* poudre

¹⁰Formaldéhyde

IV.2.3 Effet sur la morphologie des dépôts

La figure VI.14 représente les spectres et les pourcentages en poids obtenus par l'analyse dispersive en énergie (EDS *Energy Dispersive Spectroscopy*) effectués sur des dépôts de nickel élaborés dans trois bains différents: (a) Bain de Watts (W), (b) W+SDS+Gly+FA, et (c) W+SDS+Gly+DGLP. Les revêtements obtenus sont constitués principalement de nickel. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage en poids de nickel est de 88,20%, pour le bain de Watts sans additifs alors qu'il dépasse 95% pour les bains (b) et (c).

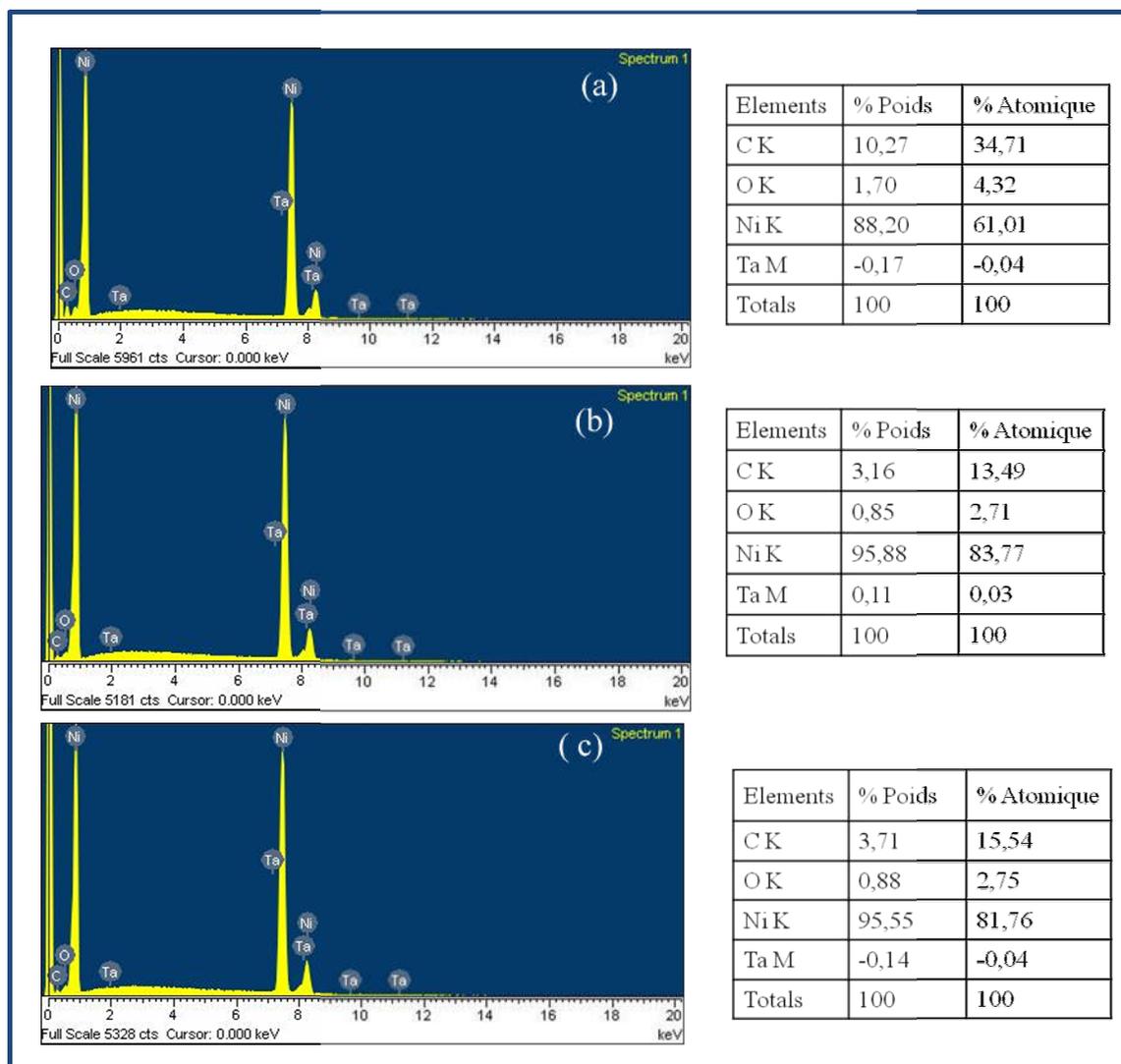


Figure IV.14: Diagrammes EDS des revêtements de nickel obtenus dans les bains : (a)W, (b) W + SDS + Gly + FA et (c) W + SDS + Gly + DGLP .

Les analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage sont représentées sur la figure IV.15 pour deux agrandissements différents. La comparaison des micrographes montre que

les micro-fissures ont diminué dans le cas de dépôts obtenus dans des bains de Watts avec additifs. Les films de nickel obtenus en présence du formaldéhyde (fig.IV.15b) et du DGLP (fig.IV.15c) présentent une surface relativement lisse par rapport à celle des films obtenus avec le bain de Watts sans additifs (fig.IV.15a). Ces résultats corroborent avec ceux obtenus par l'étude voltampérométrique.

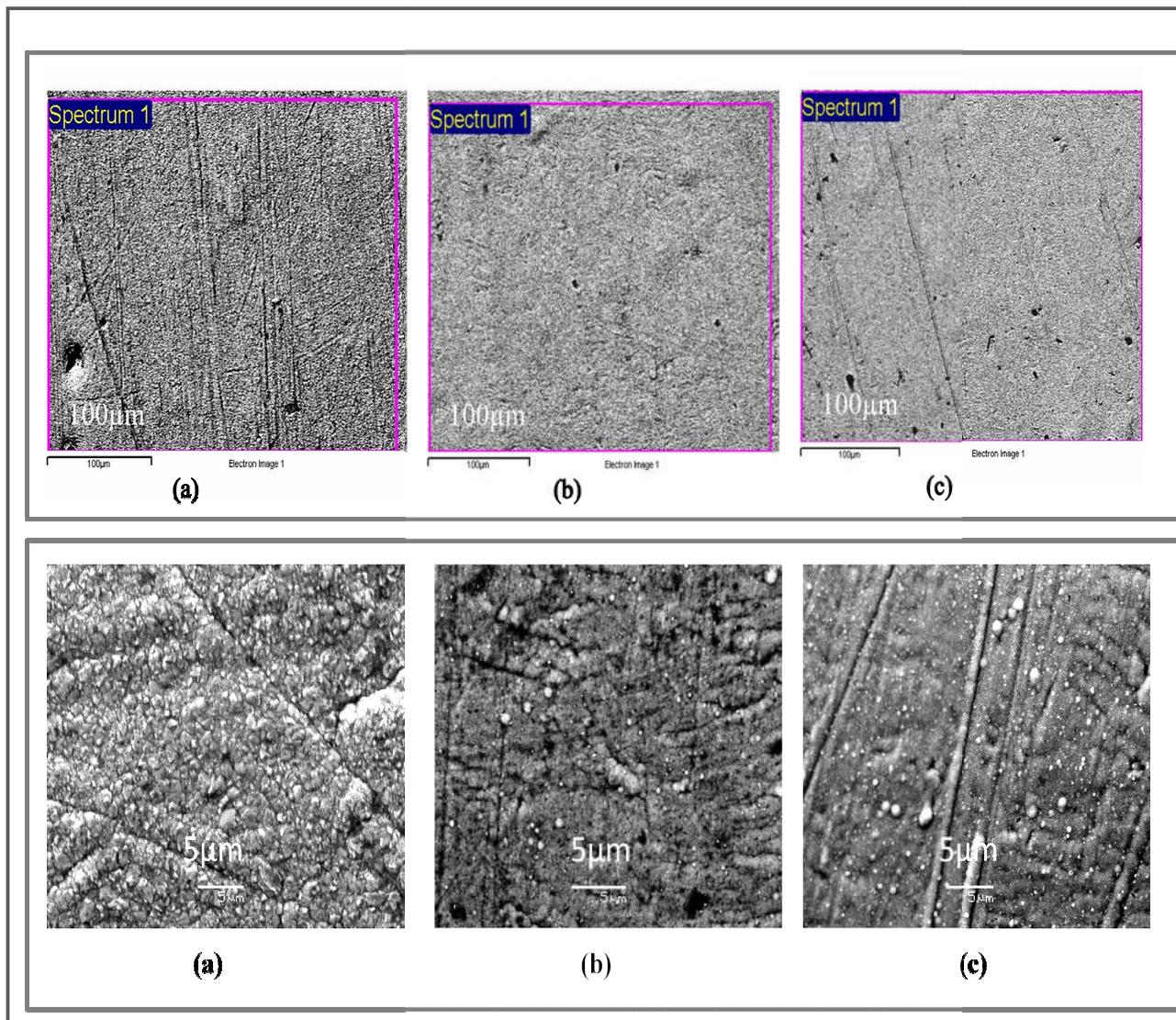


Figure IV.15: Micrographies MEB (100 µm et 5 µm) des revêtements de nickel obtenus dans les bains: (a)W, (b) W + SDS + Gly + FA et (c) W + SDS + Gly + DGLP .

IV.3 Études phytochimique de DGL

IV.3.1 Analyse par HPLC des extraits

Les profils chromatographiques de différents extraits analysés sont représentés dans les figures IV.16, IV.17 et IV.18. Notons que cette analyse vise à avoir, d'une manière grossière, une idée sur la composition chimique des extraits de la plante et ne peut mener à l'identification structurale, nécessitant l'acquisition de molécules standards.

IV.3.1.1. Extrait hydroalcoolique (totum)

Le chromatogramme de l'extrait obtenu par macération de la poudre des feuilles de la plante DGL dans un mélange de solvants méthanol/eau (80/20 V/ V), ou totum (fig. IV.16), aux longueurs d'ondes caractéristiques des polyphénols (320, 350 nm) montre bien la richesse de cet extrait en ces molécules. Le spectre enregistré à 320 nm (fig. IV.16) révèle la présence de trois pics majoritaires, le premier à 5,726 min, avec un dédoublement à 5,797 min, dû, fort probablement, à la présence d'isomères. Un pic représentant un composé pur apparaît à 7 min et un autre à 8,068 min avec un dédoublement isomérique à 8,110min.

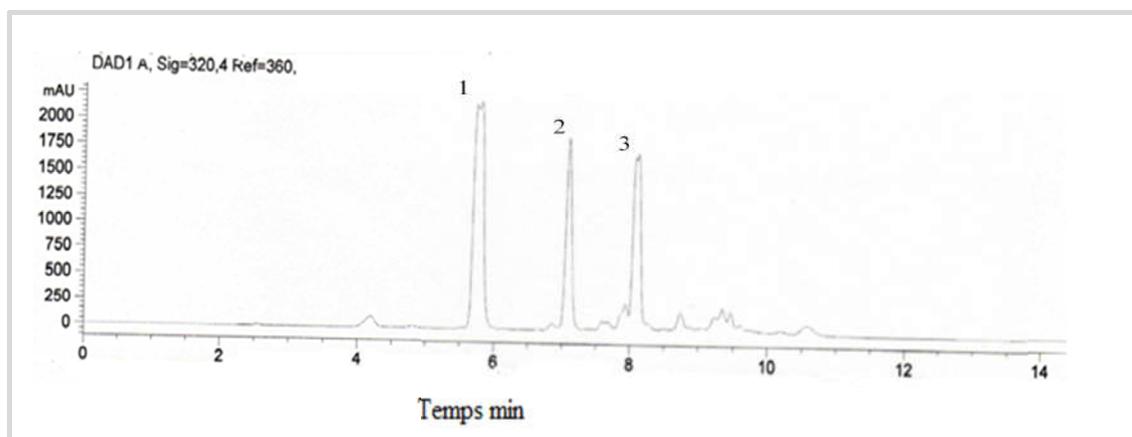


Figure IV.16: Profil chromatographique de l'extrait hydro-alcoolique des feuilles DGL à 320nm (Agilent, DAD, colonne C18)

IV.3.1.2. Phase éther diéthylique

Le chromatogramme de la phase éther diéthylique (fig.IV.17) à la longueur d'onde 320 nm, montre un pic majoritaire à 8,055 min présentant un dédoublement à 8,133 min, ce qui signifie que ce solvant a permis d'isoler deux isomères d'un même composé.

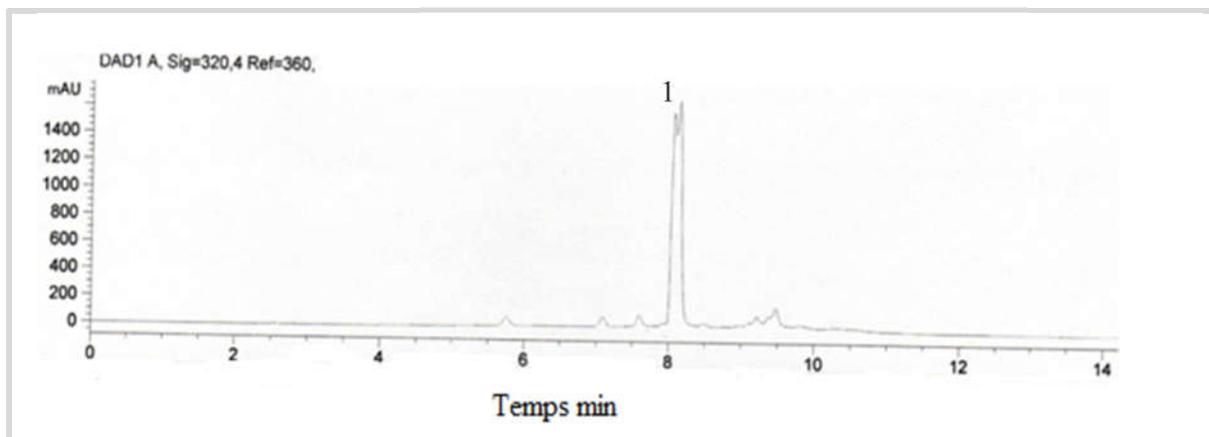


Figure IV.17: Profil chromatographique de la phase éther diéthylique à 320nm (Agilent, DAD, colonne C18)

IV.3.1.3. Phase acétate d'éthyle

La comparaison des figures IV.16, IV.17 et IV.18 à la même longueur d'onde 320 nm, prouve que l'extraction par l'acétate d'éthyle a permis d'isoler plusieurs substances présentes dans l'extrait hydro-alcoolique, apparaissant aux temps de rétention 5,758 min, 7,090 min et un autre pic à 8,079 min présentant un léger dédoublement à 8,105 min. Ces pics (fig. IV.18) sont bien résolus, gaussiens et symétriques.

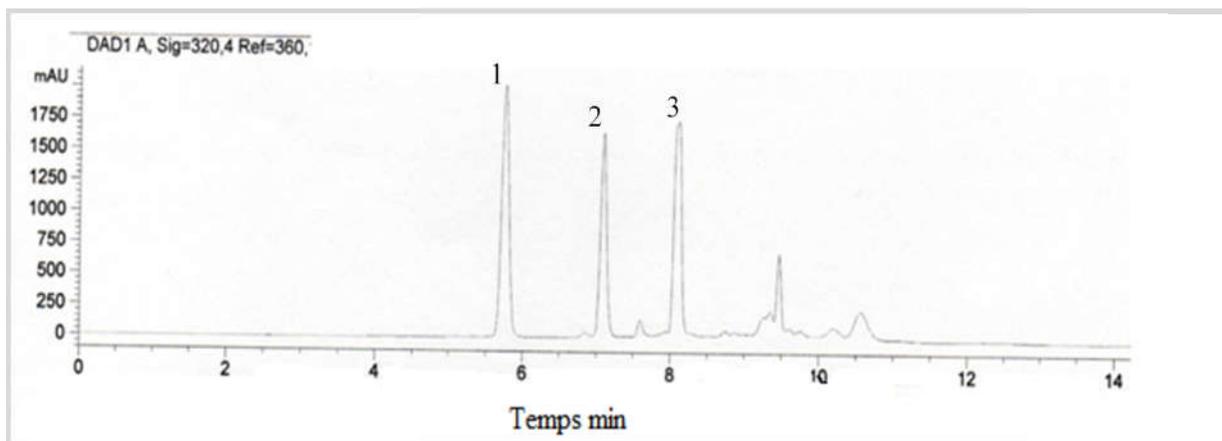


Figure IV.18: Profil chromatographique de la phase acétate d'éthyle à 320nm (Agilent, DAD, colonne C18)

L'analyse par HPLC des extraits de l'n-hexane, de l'éther de pétrole, de l'heptane et du chloroforme, à la même longueur d'onde 320 nm, a révélé une faible intensité des pics, ce qui prouve que ces solvants n'ont pas vraiment isolé les polyphénols de cet extrait hydro-alcoolique du *Daphne gnidium L.*

IV.3.2. Caractérisation du produit extrait par l'acétate d'éthyle (DGLA)

IV.3.2.1. Spectre IR

Le spectre IR (fig. IV.19) du composé DGLA montre la présence des groupements fonctionnels portés dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3: Attribution des bandes IR du produit DGLA

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3336	(-OH, bande large, liaison hydrogène, présence de sucre)
1672	(C=O conjugué avec les doubles liaisons du cycle)
1623	(double liaisons aromatiques C=C)
1076-1377	(C-O, ester plusieurs bandes)
835	Cycle benzénique

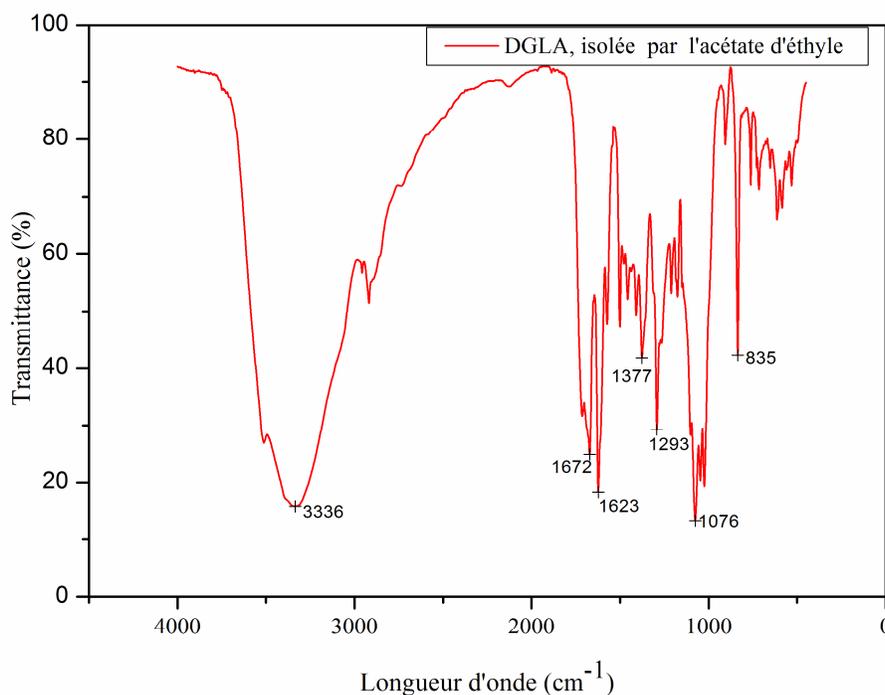


Figure IV.19: Spectre IR du composé DGLA

IV.3.2.2. Spectre de masse:

Le spectre de masse a été effectué par ionisation chimique en mode positif en ajoutant l'ammoniac NH_3 . Le pic moléculaire $m/z = 340$ est en concordance avec la formule brute de la Daphnine $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_9$, en effet sur le spectre de masse en mode positif, on observe le pic $[\text{M}+\text{H}]^+$ à 341.

Le pic à 180 correspond à la rupture de la liaison génine-O-glucose en donnant les deux fragments: $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ ($m/z+1=162$) + $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$ ($m/z+1=180$). On peut aussi remarquer la présence de pics correspondants aux adduits tels que $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ à 358.

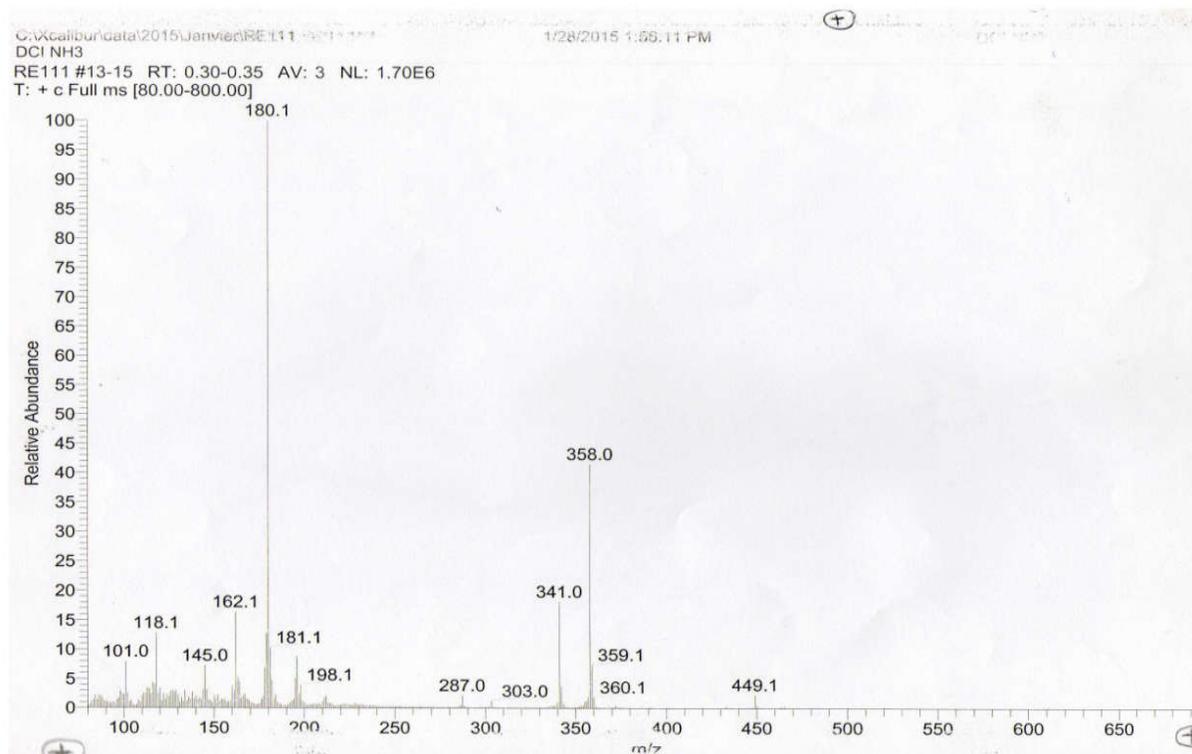


Figure IV.20: Spectre de masse du composé DGLA

IV.3.2.3. Spectre RMN du proton:

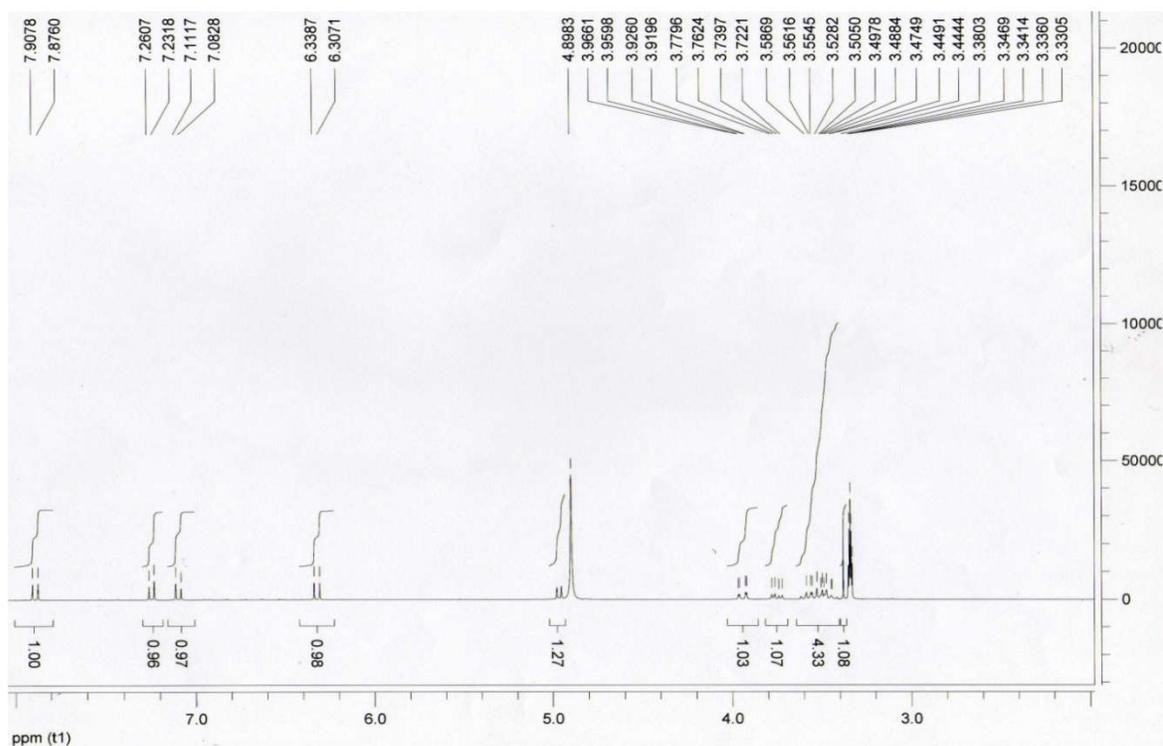
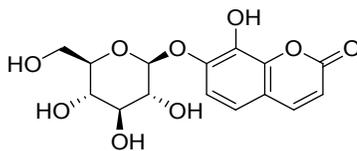


Figure IV.21: Spectre RMN du composé DGLA

Le spectre de l'RMN (Fig. IV.21) montre qu'on a quatre doublets dans la zone aromatique 6,3- 7,86 ppm (H aromatiques) qui concordent avec une structure coumarinique 7-8 disubstituée. On remarque aussi la présence d'une entité glucosyl dont les protons apparaissent entre 3,3 ppm et 4,9 ppm. Le spectre du proton confirme la structure d'un glycosyl de coumarine. Rassemblées, ces données spectroscopiques sont en faveur de la structure de la Daphnine proposée pour le composé isolée à partir de la phase acétate d'éthyle.

IV.3.2.4. Propriétés physico-chimiques de la *Daphnine* (7-Glucosido-8-hydroxycoumarin)



Formule: $C_{15}H_{16}O_9$

Masse molaire [g/mol]: 340,282

Forme: Poudre

Couleur: Jaune verdâtre

Odeur: Inodore

Solubilité: Peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcools

Point de fusion: $252,4 \pm 25$ °C

IV.3.3. Caractéristiques du produit extrait par l'éther diéthylique (DGLD)

IV.3.3.1. Spectre IR

Le spectre IR (fig. IV.21) du composé *DGLD* montre la présence des groupements fonctionnels portés dans le tableau IV.4

Tableau IV. 4: Attribution des bandes IR du produit DGLD

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3300	bande de l'élongation du groupement OH
3058	bande de l'élongation des liaisons C-H
1682	Bande du carbonyle, C=O, conjugué avec les doubles liaisons du cycle)
1580	élongation des doubles liaisons aromatiques
1360	bande de la déformation totalement symétrique du groupement CH_3
1023-1301	C-O de la fonction ester, plusieurs bandes
826	Cycle benzénique

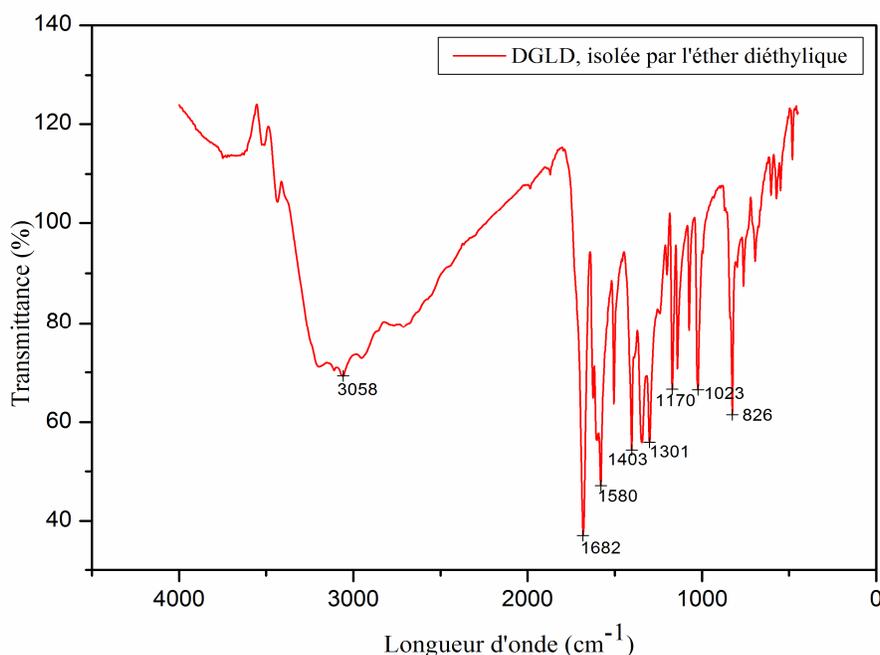


Figure IV.22: Spectre IR du composé DGLD

Ces données sont compatibles avec un squelette de coumarine dont la structure sera déterminée ultérieurement, en procédant à des analyses par RMN et par spectrométrie de masse.

IV.4. Discussion et conclusion

L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré que le DGLE à différentes concentrations et en particulier le DGLP sont des bons inhibiteurs de la réaction de réduction électrochimique des ions nickel dans le bain de Watts. De plus la poudre DGLP utilisée en tant que brillanteur secondaire présente un effet inhibiteur meilleur que celui obtenu avec le formaldéhyde. L'étude des propriétés des dépôts montre que les additifs synthétiques et le DGLP améliorent la morphologie surfacique et la brillance des dépôts. Tenant compte des résultats de la voltampérométrie cyclique, il s'en ressort que ces propriétés sont directement liées à l'inhibition de la réaction de réduction du nickel. Ces résultats sont en accord avec la littérature [15,19,27]. Par contre l'utilisation de ces additifs a conduit à l'obtention des dépôts moins résistants à la corrosion.

L'inhibition de la réaction de réduction électrochimique dépend fortement de l'adsorption des additifs organiques. Celle-ci est tributaire de la structure, la taille des molécules et les interactions spécifiques entre les additifs et le substrat. Les molécules organiques ont des affinités différentes avec les différents ions présents dans le bain d'électrolyse. Cette différence d'affinité donne lieu à la formation de divers complexes au cours de l'électrodéposition [27-29]. Le mécanisme par lequel les additifs organiques modifient le procédé d'électrocristallisation, pour produire des surfaces ayant la brillance d'un miroir, inclut l'adsorption des additifs à travers les groupements fonctionnels, qui peuvent bloquer certains sites sur le réseau du nickel, altérant ainsi les vitesses de croissance de différentes faces cristallines. Le groupement fonctionnel peut réagir avec l'hydrogène dans le film cathodique et les produits résultants de la réduction, ce qui conduit à leur désorption de la surface et/ou incorporation dans le dépôt [13,30]. Les taux de ces processus sont influencés par, la taille et la forme de la molécule organique, les groupes fonctionnels présents, les cycles aromatiques et d'autres facteurs stéréochimiques [12,13,15,20].

L'étude phytochimique de la substance végétale *Daphne gnidium L.*, des DGLS, du DGLA et du DGLD a révélé que ces composés renferment des groupes fonctionnels tels que C-OH, -O-C=O, O-CH₃ et O-glucose, ainsi que des cycles benzéniques. La littérature montre que le DGL est très riches en composés polyphénoliques, surtout les coumarines hydroxylées, méthoxylées et glycosylées telles que la daphnine, la daphnéine, la daphnorétiné, l'acetylumbelliférone, etc. [31-35].

On peut conclure que l'effet de *Daphne gnidium L.* sur la cinétique et les propriétés du nickel électrolytique est peut être attribué à l'adsorption des molécules de DGL par le biais de différents groupes fonctionnels. L'effet synergétique entre les molécules modifie les vitesses des réactions de réduction du nickel et de formation d'hydrogène, permettant ainsi la formation de dépôts ayant une meilleure morphologie et une meilleure brillance.

Les résultats de cette étude ont montré qu'il est plus avantageux de macérer directement la poudre DGLP dans le bain d'électrolyse en substitution des brillanteurs synthétiques primaire et secondaire, puisque cela permettra d'une part, d'optimiser l'opération d'extraction, c'est-à-dire que les composés actifs seront directement extraits dans le bain de watts, dans les mêmes conditions expérimentales du processus électrochimique et d'autres part, d'éviter l'utilisation de solvants organiques tels que le méthanol, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le n-Hexane, l'heptane et l'éther de pétrole utilisés dans le procédé d'extraction, tout en économisant le temps du processus en évitant les opérations d'extraction, filtration, évaporation répétées et aussi la lyophilisation par laquelle on est obligé de passer pour pouvoir isoler, quantifier et purifier les extraits DGLS, DGLE, DGLA et DGLD. Le coût et le temps totaux de l'opération seront dès lors, fortement réduits et les principes de la chimie verte sont respectés.

Références bibliographiques

- [1] S. Boudinar, Électrodéposition du système manganèse-bismuth: cinétique du dépôt, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2015).
- [2] A. sahari, A. azizi, G. schmerber, A. dinia, Nucleation, growth, and morphological properties of electrodeposited nickel films from different baths, *Surface Review and Letters*, 15 (2008) 717–725.
- [3] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrcrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645 (2010) 94–102.
- [4] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2678–2690.
- [5] E. Rudnik, M. Wojnicki, G. Włoch, Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths, *Surface & Coatings Technology*, 207 (2012) 375–388.
- [6] M. Moharana, A. Mallik, Nickel electrocrystallization in different electrolytes: An in-process and post synthesis analysis, *Electrochimica Acta*, 98 (2013) 1– 10.
- [7] R. Orináková, L. Trnková , M. Gálová, M. Šupicová, Application of elimination voltammetry in the study of electroplating processes on the graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3587–3594.
- [8] R. Orinakova, M. Streckova, L. Trnkova, R. Rozik , M. Galova, Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594 (2006) 152–159.
- [9] K. M. Yin, B. T. Lin, Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel; *Surface and Coatings Technology*, 78 (1996) 205–210.
- [10] J. P. Hoare, On the Role of Boric Acid in the Watts Bath, *Journal of The Electrochemical Society*, 133(1986) 2491-2494.
- [11] N. Zech, D. Landolt, The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni_Fe plating electrolytes, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3461–3471.
- [12] T. Mimani, S. M. Mayanna, N. Munichandraiah, Influence of additives on the electrodeposition of nickel from a Watts bath: a cyclic voltammetric study, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993) 339-345.
- [13] A. George, Di. Bari, Electrodeposition of nickel, *Modern Electroplating*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc (2010).
- [14] M. Sabri , A. A. Sarabi, S. Maryam ,N. Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, *Materials Chemistry and Physics*, 136 (2012) 566-569.

- [15] E. M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5978–5985
- [16] K. R. Marikkannu, G. Paruthimal Kalaigan , T. Vasudevan, The role of additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloy from acetate electrolyte, *Journal of Alloys and Compounds* ,438 (2007) 332–336.
- [17] T. Sakamoto, K. Azumi, H. Tachikawa, K.Iokibe, M. Seo, N. Uchida, Y. Kagaya, Effects of 2-buthyne-1,4-diol additive on electrodeposited Ni films from a Watts-type bath, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8570–8578.
- [18] G. T. Rogers, K. J. Taylor, The effects of coumarin on the electrodeposition of nickel, *Electrochimica Acta*, 8 (1963) 857–904.
- [19] Y.-L. Zhua, Y. Katayamab, T. Miura, Effects of coumarin and saccharin on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 123 (2014) 303–308.
- [20] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004) 127–133.
- [21] D. Mockute, G. Bernotiene, The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, 135 (2000). 42–47.
- [22] H. Belbah, H. Amira-Guebailia, A.M. Affoune, I. Djaghout, O. Houache, M.A. Al-Kindi Effect of a Natural Brightener, *Daphne gnidium L.* on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 19 (2016) 97-102.
- [23] C. A. Loto, Synergism of *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel, *Research on Chemical Intermediates* ,39 (2013).
- [24] C. A. Loto, A.P.I. Popoola, Y.N. Allanah, Synergism of *Saccharum Officinarum*, *Nicotiana Tobaccum* and *Ananas Comusus* Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 1371– 385.
- [25] D. H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim , J.-L. Lee , G.-E. Kim, H.-S. Kwon; Synergistic effects of coumarin and cis-2-butene-1,4-diol on high speed electrodeposition of nickel, *Surface & Coatings Technology*, 248 (2014) 30–37.
- [26] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 565-574.

- [27] M. Mouanga , L. Ricq , L. Ismaili , B. Refouvelet , P. Berçot, Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 7143–7148.
- [28] S. Shivakumara, U. Manohar, Y. A. Naik, T.-V. Venkatesha, Influence of additives on electrodeposition of bright Zn–Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath, *Bulletin of Materials Science*, 30(2007) 455–462.
- [29] F. Lallemand , L. Ricq, P. Bercot, J. Pagetti, Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4149–4156.
- [30] T. C. Franklin, Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes, *Surface and Coatings Technology*, 30(1987) 415–428.
- [31] M. Deiana, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglia, L. Bonsignore, M.A. Dessi, Chemical Composition and Antioxidant Activity of Extracts from *Daphne gnidium* L., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (2003) 65–70.
- [32] F. Cottiglia, G. Loy, D. Garau, C. Floris, M. Casu, R. Pompei, L. Bonsignore, Antimicrobial evaluation of coumarins and flavonoids from the stems of *Daphne gnidium* L., *Phytomedicine*, 8(2001) 302–305.
- [33] R. Marques, M. M. Sousa, M.-C. Oliveira, M.-J. Melo, Characterization of weld (*Reseda luteola* L.) and spurge flax (*Daphne gnidium* L.) by high-performance liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry in Arraiolos historical textiles, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 1395–1402.
- [34] M. M.Dif, F. B. Toumi, M. Benyahia, N. Mekhfi, F. Moumen, M. Rahmani, H. Rahmani, W. Tehami, First determination of phenolic content and antioxidant activity of *Daphne gnidium* L. flower extracts, *Global Journal of Medicinal Plant Research*, 3 (2015) 1–4.
- [35] F. Chaabane, A. Pinon, A. Simon, K. Ghedira, L. Chekir-Ghedira, Chloroform leaf extract of *Daphne gnidium* inhibits growth of melanoma cells and enhances melanogenesis of B16-F0 melanoma, *South African Journal of Botany*, 90 (2014) 80–86.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'effet d'une substance végétale *Daphne gnidium L.* riche en polyphénols, à savoir les flavonoïdes et les coumarines biodégradables et respectueux de l'environnement, sur la qualité des dépôts de nickel. Pour cela des tests d'électrodéposition du nickel ont été réalisés en présence de la plante sous forme de poudre, d'extraits, ou de composés purs isolés de la dite plante.

D'abord une préparation des extraits hydroalcooliques (méthanol/eau) des feuilles du *Daphne gnidium L.*, séchées et broyées est nécessaire pour les tests d'électrodéposition:

- ✓ Deux phases organiques ont été utilisées directement comme additifs dans le bain de Watts pour le test de l'électrodéposition du nickel; ce sont celles des deux solvants (DGLS), acétate d'éthyle et éther diéthylique, choisies pour leur richesse en composés phénoliques.
- ✓ Les deux phases organiques obtenues par extraction avec l'acétate d'éthyle et l'éther diéthylique ont été soumises au fractionnement et deux composés, DGLA et DGLD ont été purifiés. Ces deux composés ont par la suite été testés, pour leur rôle d'additif dans le bain électrolytique, soit par ajout direct des deux produits purs sous forme de poudre, soit par dissolution dans du méthanol (DGLA/MeOH, DGLD/MeOH)
- ✓ L'extrait aqueux obtenu par évaporation du méthanol de l'extrait totum que l'on a préparé par macération de la poudre des feuilles de DGL dans un mélange de solvants méthanol/eau (80/20, V/ V) a été soumis à la lyophilisation. Le résidu solide (extrait sec) DGLE obtenu est utilisé à différentes concentrations, directement comme additif au bain de nickelage.
- ✓ Enfin la plante *Daphne gnidium L.* a été utilisée sous forme de poudre DGLP sans aucune préparation ou procédure supplémentaire. Elle a été directement immergée dans le bain de Watts, où elle a été laissée macérer pendant 24 heures avant filtration du bain d'électrolyse, utilisé par la suite pour le dépôt électrolytique du nickel.

L'analyse par HPLC des extraits de solvants, acétate d'éthyle et éther diéthylique, de la poudre des feuilles du *Daphne gnidium L.* a montré la présence de polyphénols dans le DGL et l'analyse par spectroscopie IR des produits purifiés de ces extraits, a révélé que ces composés renferment des groupes fonctionnels tels que, C-OH, -O-C=O, O-CH₃ et O- glucose, ainsi que des noyaux benzéniques.

Nous devons noter que les résultats d'une étude préliminaire, où nous avons testé les différentes formes de DGL (poudre, extraits...) en tant que mouillant, n'étaient pas satisfaisants, puisque les dépôts de nickel obtenus dans ce cas, étaient caractérisés par la présence de piqures sur la surface. Cependant, les différentes formes de DGL, utilisées comme brillanters, ont mené à des résultats, globalement, plutôt satisfaisants.

Plusieurs paramètres sont à l'origine des effets inhibiteur ou accélérateur des molécules contenues dans la plante:

(i) Présence de solvants d'extraction (acétate d'éthyle, éther diéthylique) dans le cas des DGLS, en effet ces solvants organiques, peuvent eux même, jouer le rôle de brillanters.

(ii) Faible solubilité dans le bain de watts, dans le cas des produits purs DGLA et DGLD.

(iii) Présence du méthanol, comme dissolvant, dans le cas des produits purs dissouts, DGLA/MeOH et DGLD/MeOH.

Ceci a été mis en évidence au cours de l'étude cinétique par voltampérométrie cyclique.

Par ailleurs, les résultats de cette étude ont révélé que le DGLE, à différentes concentrations, et aussi et surtout la DGLP peuvent être utilisés avec succès comme inhibiteurs de la réaction de réduction électrochimique des ions de nickel dans le bain de Watts. Nous devons aussi signaler que la poudre DGLP utilisée en tant que brillantier secondaire a manifesté un effet inhibiteur meilleur que celui obtenu avec le formaldéhyde. Il est à noter que la différence entre les effets d'inhibition de la réaction de réduction du nickel par addition de DGLP et DGLE n'était pas significative, par conséquent nous avons limité la présente étude à l'effet de DGLP sur les propriétés du nickel électrolytique, parce que d'une part, la préparation de DGLP est bien plus facile, donc plus économique que celle des DGLE, et de l'autre part l'utilisation de DGLE aurait un impact négatif sur l'environnement, puisque la plupart des solvants d'extraction sont toxiques et polluants.

Quant aux résultats des essais de corrosion, les valeurs des potentiels (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) indiquent que les revêtements de nickel obtenus à partir des électrolytes contenant le DGLP résistent mieux à la corrosion que ceux obtenus à partir des électrolytes contenant les additifs synthétiques. Les dépôts obtenus dans un bain de Watts sans additif ou dans un bain de Watts additionné de Dodecyl Sulfate de Sodium ont montré une résistance à la corrosion légèrement plus importante que celle obtenue pour des dépôts dans le bain de Watts en présence du DGLP.

Les valeurs des mesures de la brillance des dépôts obtenus dans le bain de Watts sans additifs, en présence du formaldéhyde et en présence de DGLP sont 163, 291 et 300 GU, respectivement. Ceci indique que la DGLP confère aux dépôts de nickel une brillance meilleure que le formaldéhyde.

L'analyse des spectres de spectroscopie dispersive en énergie, EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) montre que le pourcentage en poids du nickel préparé dans un bain de Watts sans additifs est de 88,20 % alors que ce pourcentage dépasse 95% dans les cas de bains de Watts additionné de formaldéhyde ou de DGLP. Les films de nickel obtenus en présence du formaldéhyde et de la DGLP présentent une surface relativement lisse par rapport à celle des films obtenus avec le bain de Watts sans additifs. L'étude des propriétés des dépôts montre que l'ajout du formaldéhyde aussi bien que la DGLP au bain de Watts, permet d'obtenir des dépôts de nickel de mêmes uniformité et brillance. Par contre l'ajout des ces produits a conduit à des dépôts moins résistants à la corrosion.

On peut conclure que l'effet du *Daphne gnidium L.* (DGLP) sur la cinétique et les propriétés du nickel électrolytique est probablement attribué à l'adsorption de celle-ci en surface, par des groupements fonctionnels contenant des insaturations, en bloquant certains sites sur le réseau de nickel et altérant ainsi les vitesses de croissance de différentes faces cristallines. L'effet de synergie entre les molécules constitutives de DGL sur les dépôts est remarquable. Cet effet modifie les vitesses des réactions de réduction de nickel et de formation d'hydrogène permettant ainsi la formation de dépôts avec des morphologies et brillances améliorées.

Il en ressort de ce qui précède qu'il est plus avantageux de macérer directement la poudre DGLP dans le bain d'électrolyse en substitution des brillanters synthétiques primaire et secondaire, puisque cela permettra d'une part, d'optimiser l'opération d'extraction, c'est-à-dire que les composés actifs seront directement extraits dans le bain de watts, dans les mêmes conditions expérimentales du processus électrochimique et d'autre part, d'éviter l'utilisation de solvants organiques tels que le méthanol, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle...utilisés dans le procédé d'extraction, tout en évitant les opérations de filtration, d'évaporation répétées et aussi la lyophilisation par laquelle on est obligé de passer pour pouvoir isoler, quantifier et purifier les extraits DGLS, DGLE, DGLA et DGLD. Le coût et le temps totaux de l'opération seront dès lors, fortement réduits.

L'utilisation de plantes contenant les polyphénols dans le domaine de l'électrochimie est un axe nouveau qui s'inscrit dans le cadre de la chimie verte et qui suscite beaucoup d'intérêt et

d'engouement puisque ces plantes riches en composés actifs peuvent remplacer avec succès leurs homologues synthétiques nocifs aussi bien pour l'être humain que pour l'environnement.

Les résultats obtenus et exposés dans la présente étude sont encourageants et laissent penser aux autres plantes locales non exploitées. En effet, l'investigation de ces plantes pourrait révéler des activités intéressantes. Enfin, nous recommandons une culture des plantes médicinales pour éviter la disparition de certaines espèces intéressantes et par conséquent assurer leur pérennité.

Nous pouvons envisager pour la poursuite de ce travail, quelques perspectives:

- ✓ Étude structurale de la surface des dépôts par diffraction des rayons X;
- ✓ Élargir l'étude aux autres parties de la plante (racines, tiges et fleurs) ;
- ✓ Améliorer les propriétés des dépôts de nickel en substituant complètement les additifs synthétiques des bains électrolytiques (mouillant, nivelant et brillanteur) par des produits naturels.

Productions scientifiques

Publication internationale

H. Belbah, H. Amira-Guebailia, A.M. Affoune, I. Djaghout, O. Houache and M.A. Al-Kindi
Effect of a Natural Brightener, *Daphne gnidium* L. on the Quality of Nickel Electroplating from
Watts Bath , *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 19 (2016) 97-102.

Communication internationale

H.Belbah, H.Amira-Guebailia et A.M.Affoune, Cyclic voltammetry for the study of the effect of
plant extract as a brightener for nickel deposits, *Nanotech Meet* , Conference and Exhibitions
Tunisia, 24-26 Avril 2014

Communications nationales

*H.Belbah, H.Amira-Guebailia et A.M.Affoune, Électrodéposition du nickel en présence des
additifs naturels, Cinquième journée thésards sur la chimie et ses applications Guelma,
05 janvier 2012

*H.Belbah, H.Amira-Guebailia et A.M.Affoune «Electrodeposition du nickel en présence des
additifs naturels» Séminaire National Matériaux-Corrosion ‘ SNMC2’ Skikda, 27-28
novembre 2013.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النبات دافني غنيديوم L. المستخدم كبديل للمضافات الاصطناعية لحمام واتس Watts, على سبيل المثال ,الجليسول والفورمالديهيد ، على خصائص رواسب النيكل. قد تم اختبار هذا النبات لدوره كملع أولي و ثانوي للترسيب الكهربائي للنيكل, باعتباره احد مصادر مضادات الأكسدة الطبيعية ,البوليفينولات. الطريقة المتبعة بسيطة و عملية و تتمثل في إضافة كمية محددة من مسحوق الأوراق المجففة دافني قنيديوم إلى حوض واتس Watts، وقد تم تحديد قدرته على العمل كملع أولي و ثانوي للترسيب الكهربائي للنيكل. أظهرت الدراسة الحركية باستعمال فولتامتري دوري , أن هذا النبات يكون له تأثير على كبح تفاعل الارجاع الكهربائي للنيكل أفضل من الجليسول والفورمالديهيد. كشف فحص اللعان والمورفولوجيا ومقاومة التآكل , إمكانية الحصول على رواسب النيكل براقه وموحدة ومقاومة في وجود مسحوق النبات مثل تلك التي تم الحصول عليها في وجود الجليسول أو الفورمالديهيد.كما تم تقييم آثار مستخلصات المذيبات والجزيئات النقية المستمدة من دافني غنيديوم L. على نوعية رواسب النيكل الالكتروليتي.

الفكرة الرئيسية لإضافة مسحوق دافني غنيديوم L. مباشرة في حمام واتس Watts قلص إلى حد كبير من وقت وتكلفة رواسب النيكل في حين وفر بديلا بيئيا للمواد الاصطناعية الضارة.

الكلمات المفتاحية:

الترسيب الكهربائي ، فولتمترية الدورية، البوليفينول، دافني قنيديوم L، حوض واتس Watts، ملمع اصطناعي.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet d'une plante, *Daphne gnidium* L., utilisée comme additif de substitution aux brillanteurs synthétiques du bain de Watts, en l'occurrence le glycérol et le formaldéhyde sur les propriétés des dépôts électrolytiques du nickel. Etant l'une des sources d'antioxydants naturels qui sont les polyphénols, cette plante a été testée pour son rôle de brillanteur primaire et secondaire dans l'électrodéposition du nickel. Une approche simple et pratique a été suivie. Elle consiste à rajouter au bain de Watts, une quantité précise de poudre de feuilles du *Daphne gnidium* L., séchées et broyées, en tant que brillanteurs primaire et secondaire. L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré que cette plante présente un effet inhibiteur de la réaction de réduction du nickel aussi important que le glycérol et le formaldéhyde. L'examen de la brillance, de la morphologie et de la résistance à la corrosion a révélé la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel aussi brillants, uniformes et résistants, en présence de la poudre de plante, que ceux obtenus en présence du glycérol ou du formaldéhyde. Les effets des extraits de solvants ainsi que des molécules purs issues du *Daphne gnidium* L. sur la qualité des dépôts électrolytiques du nickel ont aussi été évalués. L'idée clé d'utiliser la poudre du *Daphne gnidium* L., directement dans le bain de Watts, en tant qu'additif, permet de réduire fortement le temps et le coût de l'électrodéposition du nickel en présence de la plante tout en offrant un substituant écologique aux substances synthétiques nocives.

Mots clés : *Daphne gnidium* L, polyphénols, voltampérométrie cyclique, brillanteurs synthétiques, dépôt électrolytique, bain de Watts

Abstract

The aim of this work is to study the effect of a plant; *Daphne gnidium* L. used as a substitute to the synthetic additives of the Watts bath, for instance glycerol and formaldehyde, on the properties of electrolytic nickel deposits. As one of the sources of natural antioxidants which are polyphenols, this plant was tested for its role as primary and secondary brightener in nickel electroplating. A simple and practical approach was followed. It consists in adding to the Watts bath, as primary and secondary brighteners, a precise amount of dried and powdered leaves of *Daphne gnidium* L. The kinetic study by cyclic voltammetry showed that this plant exhibits an inhibitory effect of the reduction reaction of nickel as important as glycerol and formaldehyde. Examination of gloss, morphology and corrosion resistance revealed the possibility of obtaining nickel deposits as bright, uniform and resistant in the presence of plant powder as those obtained in the presence of glycerol or formaldehyde. The effects of solvent extracts and pure molecules derived from *Daphne gnidium* L. on the quality of nickel electrolytic deposits were also evaluated. The key idea of adding *Daphne gnidium* L. powder directly in the Watts bath greatly reduced the time and cost of nickel electrodeposition, in the presence of the plant while providing an ecological substitute for harmful synthetic substances.

Keywords: *Daphne gnidium* L, polyphenols, cyclic voltammetry, synthetic brighteners electroplating, Watts bath.

Effect of a Natural Brightener, *Daphne gnidium* L. on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath

H. Belbah¹, H. Amira-Guebailia^{1,*}, A.M. Affoune², I. Djaghout², O. Houache³ and M.A. Al-Kindi⁴

¹ Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algérie.

² Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés,
Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algérie.

³ Petroleum & Chemical Engineering Department, P.O. Box 33, AlKhouf 123, Sultan Qaboos University, Muscat, Sultanate of Oman.

⁴ Electron Microscopy Unit, Department of Pathology, P.O. Box 35, AlKhouf 123, Sultan Qaboos University, Muscat, Sultanate of Oman.

Received: May 27, 2015, Accepted: March 16, 2016, Available online: June 30, 2016

Abstract: *Daphne gnidium* L. (DGL), a plant known to be rich source of polyphenols, a naturally occurring class of antioxidants, was tested for its ability to play the role of primary and secondary brighteners for electrodeposition of nickel, as a replacement for synthetic brighteners such as glycerol and formaldehyde. A simple and convenient approach was adapted consisting in adding an accurate amount of powdered leaves of *Daphne gnidium* L. (DGLP) or *Daphne gnidium* L. leaves extract (DGLE), to the Watts bath, to play the role of brightening agents. Cyclic voltammetry studies revealed that DGLP could inhibit the reaction of nickel reduction and improve the quality of the deposits as efficiently as glycerol and formaldehyde. SEM analyses showed that the micro-cracks decreased and sometimes disappeared from nickel deposits prepared in the presence of DGLP as a brightener. The results of this study show that DGL can be used satisfactorily, with minimum operations as a brightening agent for nickel electrodeposition. The key idea of direct immersion of DGLP in the Watts bath, aimed to the replacement of synthetic brighteners and the reduction of the overall cost of nickel electrodeposition.

Keywords: Electrodeposition, Nickel, *Daphne Gnidium* L., Brighteners, cyclic voltammetry

1. INTRODUCTION

Electrodeposition of nickel is one of the most intensively studied electrochemical processes, ranging from simple thin films for decorative purposes to corrosion and wear-resistant coatings. Nickel is generally electrodeposited from sulfate or sulfamate electrolytes with or without additives, and also from a Watts-type electrolyte containing nickel sulfate, nickel chloride and boric acid. However, the plating baths contain not only the precursor of the metal to be plated but also additional agents, such as saccharin, glycerol, mannitol, sorbitol and formaldehyde. It is known that organic additives are introduced in trace amounts to the plating solutions to modify the structure, morphology and properties of the deposits. Researching for new additives is therefore of great interest [1-3].

In the case of nickel, additions are made to reduce pitting, increase hardness, remove strains in the deposit, improve corrosion

resistance, fill in macroscopic scratches, and give a mirror-like luster to the surface [4, 5]. The study of the effects of additives on the electrodeposition of the most commonly used metals in metal finishing such as zinc, copper and nickel has led to new insights [4].

In electrodeposition of metals, primary and secondary brighteners are used. Primary brighteners allow secondary brighteners to have higher efficiency and a widened sphere of action [5]. Secondary brighteners are used to achieve the same degree of mirror brightness, but in the absence of the primary brighteners, they can often cause excessive fragility in the deposit [1-5].

In recent years, there has been an increasing awareness of the toxicity of chemical products on both environment and human health. Therefore, many studies have been conducted with the aim of finding a way to replace harmful synthetic chemicals used as corrosion inhibitors by environmentally friendly inexpensive and readily available substances. It is worth mentioning here, that the first corrosion inhibitors used, were extracts from various parts

*To whom correspondence should be addressed:

(leaves, bark, stems...) of different plants [6-12]. However, only a very few results regarding the use of natural substances as additives for metal electrodeposition have been reported in published literature [13].

Recently, Loto. C. A. studied successfully the synergism of *saccharum officinarum* and *Ananas comosus* extract additives for zinc electroplating on mild steel.

The synthetic coumarin (2H-1-benzopyrane-2-one) was successfully used as an additive to chloride baths or to Watts baths for Zinc and nickel electrodeposition respectively [4, 14-17].

In the present study, the potential replacement of synthetic additives of the Watts bath for nickel electrodeposition, by a plant known to be a rich source of polyphenols, mainly coumarins, *Daphne gnidium* L. [18,19] was investigated to improve the quality of deposits. It's worth noting that we are interested in evaluating the effect of this plant on the brightness of nickel deposits at lower cost. Coumarins of *Daphne gnidium* L. are structurally different from the simple synthetic coumarin because they contain more electron giving groups.

The results of adding to the Watts bath either an accurate amount of dried and powdered plant (DGLP) with no further treatment, or a plant extract (DGLE), were compared to those obtained by using glycerol and formaldehyde as brighteners.

Cyclic voltammetry studies were carried out to investigate the electrochemical behavior of baths and Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed to examine the morphological aspects of the nickel deposits. EDS analyses were carried out to evaluate the nickel percentage in the deposits. The brightness of nickel deposits was determined both visually and using a Gloss meter.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Plant specifications

Nickel electrodeposition on copper substrate was studied in the presence of *DGL* leaves, a plant belonging to the thymeleacea family. *Daphne gnidium* L. is native to the Iberian Peninsula, France, the Apennine Peninsula, the Balkan Peninsula, the Canary Islands, Madeira and North Africa [20-22]. *Daphne gnidium* L. is a plant belonging to the genus *Daphn* and species *gnidium*. It is also known as Flax-leaved daphne. It is a mid-sized, evergreen shrub with crowded, narrow leaves. It bears fragrant, white flowers in late spring and early summer. Red fruits appear in autumn. The leaves of *Daphne gnidium* L. have been used in traditional fabric dyeing [23]. This plant is also important for its medicinal uses, it has been reported to have antioxidant [18, 24], and antibacterial [25] properties. In folk medicine, the infusion of the leaves is used as a hypoglycemic agent [26] and as treatment for skin diseases [27].

2.2. DGL powder (DGLP) preparation

Leaves of DGL were collected from Guelma region, situated in the northeastern part of Algeria; they were shade-dried at room temperature, for many days, and pulverized using an electric grinder.

DGLP was directly immersed into the Watts bath, where it was allowed to macerate for 24 hours, before filtrating the bath content, used for nickel electrodeposition.

2.3. DGL extracts (DGLE) preparation

An amount of 50 g of DGLP were macerated in a solvent mixture

composed of 80/20 %, V/V methanol/water in a closed container at room temperature for 24 hrs. The extract was then filtered and the solid residue was again subjected to extraction using the same solvent mixture. This operation was repeated five times to achieve an exhaustive extraction of all plant secondary metabolites. The extracts were collected and methanol was removed by vacuum evaporation using a rotary evaporator. The aqueous extract was freeze-dried and the obtained powder was used, in various amounts, as an additive to the Watts bath for nickel electrodeposition.

2.4. Electrodeposition

Nickel electrodeposition was performed in the Watts bath. The electrolytic bath composition and operating parameters are presented in Table 1. All experiments were carried out at $58 \pm 1^\circ\text{C}$. High purity copper substrate sheet (2 cm² surface area) was used as a working electrode. A nickel plate (99% purity) having an approximate surface area of 2 cm² was used as the anode. Both electrodes were vertically set in the cell with a distance of 2 cm between them. Copper substrates were mechanically polished with abrasive papers of 600 and 1200 grits, then rinsed with distilled water and pickled in 10% H₂SO₄ solution, rinsed with distilled water and dried at room temperature [28, 29]. Nickel electrodeposition was performed in the Watts bath with synthetic and natural alternative additives used for the electrochemical studies. DGLP and DGLE were consecutively tested as wetting agent, primary and secondary brighteners. Plating assays showed that neither DGLP nor DGLE can be used as wetting agents because the surface of the deposits obtained presented many pits. The different baths used for this study are indicated in Table 2.

2.5. Cyclic voltammetry

Voltammetric measurements were performed with a three-electrode cell consisting of a copper substrate (working electrode),

Table 1. Watts bath composition, additives and operating parameters.

Watts bath	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	250 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 g/L
H ₃ BO ₃	40 g/L
Additives	
Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Wetting agent	1 g/L
Glycerol (Gly), Primary brightener	16 ml/L
Formaldehyde (FA), Secondary brightener	6 ml/L
<i>Daphne gnidium</i> L. powder, DGLP	10 g/L
<i>Daphne gnidium</i> L. extract, DGLE	(0.5, 2.5, 5,7) g/L
Operating parameters	
Current density, j	4 A dm ⁻²
Temperature, T	58 ± 1 °C
Time	120 s
pH	3.5

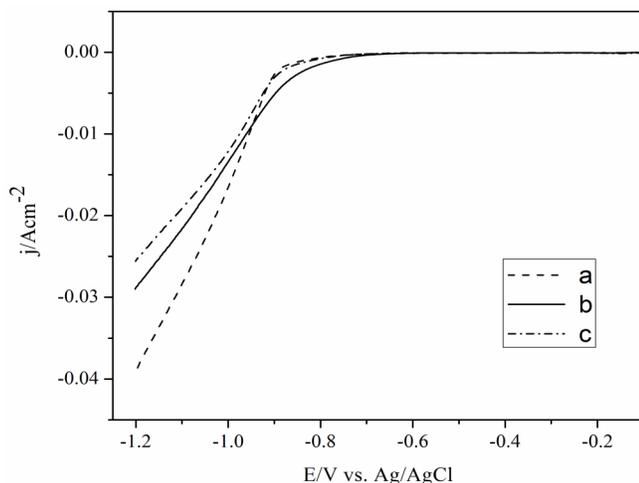


Figure 1. Voltammetric curves obtained on copper electrode at a scan rate of 20 mVs^{-1} , in different electrolytic solutions: (a) Watts bath, (b) Watts + SDS, (c) Watts + SDS + Gly.

a platinum plate (auxiliary electrode), and an Ag/AgCl electrode immersed in a separated compartment filled with KCl solution (reference electrode). The scan rate was set at 20 mVs^{-1} . Electrochemical experiments were carried out in a conventional three-electrode glass cell using a potentiostat/galvanostat device model 273A (EG & G Princeton Applied Research) controlled by Power Suite software.

2.6. Morphological examination

Morphological examination of nickel deposits involved visual inspection and scanning electron microscopy (SEM) observations using JEOL JSM-5600LV SEM.

2.7. Gloss measurements

The brightness of deposits was visually estimated, whereas the gloss measurements were performed with a PICOGLOSS 560 MC ERICHSEN micro-gloss meter with an extended beam white light,

Table 2. Baths used for nickel electrodeposition including Watts bath without and with synthetic and natural alternative additives

N°	Watts Bath (W)	Wetting agent	Primary brightener	Secondary brightener
1	W	/	/	/
2	W	SDS	Gly	/
3	W	SDS	DGLP	/
4	W	SDS	DGLE	/
5	W	SDS	Gly	FA
6	W	SDS	Gly	DGLP
7	W	SDS	Gly	DGLE

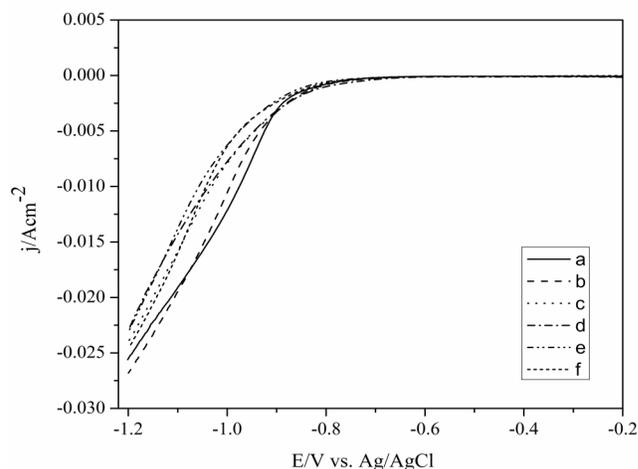


Figure 2. Voltammetric curves obtained on copper substrate at a scan rate of 20 mVs^{-1} in different electrolytic solutions: (a) Watts + SDS + Gly, (b) Watts + SDS + DGLE (0.5 g/L), (c) Watts + SDS + DGLE (2.5 g/L), (d) Watts + SDS + DGLE (5 g/L), (e) Watts + SDS + DGLE (7 g/L), (f) Watts + SDS + DGLP (10 g/L).

and a 60° measurement angle. The calibration was performed automatically by means of a highly polished black standard integrated in the gloss meter. The gloss final value is the mean of three measurements performed in triplicate, for each coating.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Voltammetric study

In this study, three widely used organic additives of the Watts bath for nickel electrodeposition: sodium dodecyl sulfate, glycerol and formaldehyde were substituted by powdered leaves of DGL, with no further treatment (DGLP) and DGL leaves extract (DGLE). The electrochemical behaviors of different baths were investigated by cyclic voltammetry.

A typical voltammogram related to the Watts bath is presented in Fig. 1a. It shows that reduction of nickel ions starts at about -0.8 V leading to the formation of a deposit according to the following reaction:



The voltammograms of the Watts bath without additives and with SDS as a wetting agent and glycerol as primary brightener are shown in Fig. 1. We can see from this figure that glycerol is a better inhibitor for the reduction reaction of nickel ions than SDS.

Fig. 2 illustrates the effects exerted by glycerol (16 mL^{-1}), DGLP (10 g/L) and DGLE ($0.5, 2.5, 5, 7 \text{ g/L}$) as primary brighteners on electrodeposited plates. It can be clearly seen from this figure that DGLE at three concentrations ($2.5, 5, 7 \text{ g/L}$) and DGLP have the same efficiency on the inhibition reaction. Both of them are better inhibitors of the Ni^{2+} ions' reduction reaction than glycerol. Curves in Fig. 3 illustrate the behavior of the Watts bath in the presence of formaldehyde, DGLP and DGLE (at various concentrations) as secondary brighteners. The inhibitory action of DGLE at three concentrations ($2.5, 5$ and 7 g/L) and DGLP was found to be

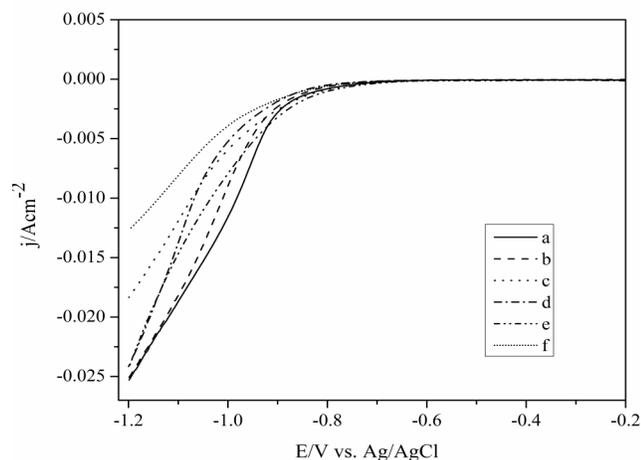


Figure 3. Voltammetric curves obtained on copper substrate at a scan rate of 20 mVs^{-1} in different electrolytic solutions: (a) Watts + SDS + Gly + FA, (b) Watts + SDS + Gly + DGLE (0.5g/L), (c) Watts + SDS + Gly+ DGLE (2.5 g/L), (d) Watts + SDS + Gly + DGLE (5 g/L), (e) Watts + SDS + Gly + DGLE (7 g/L), (f) Watts + SDS + Gly + DGLP (10 g/L).

higher compared to that of formaldehyde, whereas DGLE at a concentration of 0.5 g/L had lower inhibitory effect than formaldehyde.

Fig. 3 also shows that DGLP has a marked inhibitory action, especially at very cathodic potentials. This effect leads to an increase in the rate of the nucleation process, and hence grain size will be smaller giving a deposit with a smoother surface [30-32]. The role of DGL as an inhibitor of Ni^{2+} ions' reduction reaction could be attributed to the chemical compounds present in this plant, especially coumarins [18,19].

These phytochemicals contain electron donating unsaturated $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ groups [1,16]. The presence of other donating groups such as OH, OCH_3 , and O-Glucose which are the most frequent substituents found in coumarins of DGL, together with the $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ group, increases the electron donating capability. A literature search shows that the major compounds of DGL are hydroxy-, methoxy-, and glycosyl-coumarins [18,19] such as daphnin, daphnetin, daphnoretin, acetylumbelliferone, etc. The noticeably inhibitory role given by DGL plant in this study could be due to the co-existence of several molecules bearing electron-donating substituents.

Comparison of the results from Fig. 2 and Fig. 3 shows that when DGLE is used as a primary brightener, the higher the concentration of additives, the higher the inhibition phenomenon. However, an increase in the concentration of the secondary brightener slows down the inhibition reaction. This is in full agreement with what is well known about surface treatment by the electrolytic method [28-32]. Fig. 4 shows that the difference in current densities registered at -1.2 V between DGLP and glycerol is $\Delta j_1 = 0.00158 \text{ A cm}^{-2}$ and that between DGLP and formaldehyde is $\Delta j_2 = 0.01245 \text{ A cm}^{-2}$. This indicates that the use of DGLP as secondary brightener engenders many more modifications than its use as primary brightener.

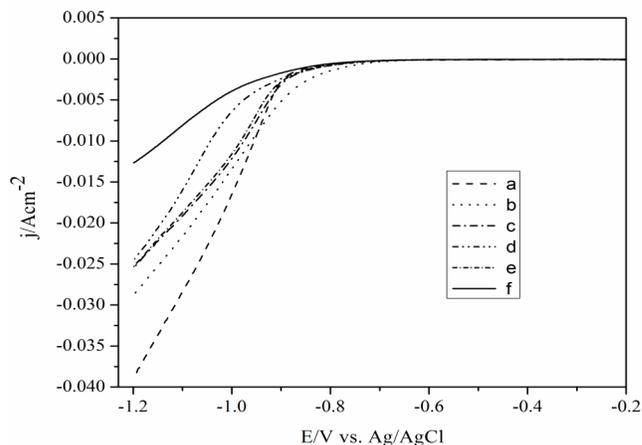


Figure 4. Voltammetric curves obtained on copper substrate at a scan rate of 20 mVs^{-1} in different electrolytic solutions: (a) Watts bath, (b) Watts + SDS, (c) Watts + SDS + Gly, (d) Watts + SDS + DGLP (10 g/L), (e) Watts + SDS + Gly + FA, (f) Watts + SDS + Gly + DGLP (10 g/L).

3.2. Brightness Study

Since there is no significant difference between nickel inhibition processes by addition of DGLP and DGLE, and because the preparation of DGLP is much more cost-effective than that of DGLE, we limited the study to the effect of DGLP on the brightness of nickel deposits. The results were compared to those obtained with glycerol and formaldehyde. Brightness was first estimated visually, and from the results obtained (Table 3), we can conclude on one hand, that the brightness obtained with DGLP and formaldehyde as secondary brighteners is almost the same and on the other hand, that the brightness of the plates was much better with DGLP and formaldehyde as secondary brighteners than as primary brighteners.

In addition, brightness was measured using a portable microgloss meter PICOGLOSS 560 MC ERICHSEN with a 60° measurement angle. The values obtained were 163 GU, 291 GU and 300 GU, for the Watts bath without additives, with DGLP, and formaldehyde, respectively. This is indicative of a relatively high brightness for the Watts bath with DGLP.

Table 3. Evaluation of brightness of deposits realized in different electrolytic baths

Plating Baths	Brightness
Watts bath (W)	Matt
W + SDS + Gly	Semi bright
W + SDS + DGLP	Semi bright
W + SDS + Gly + FA	Bright
W + SDS + Gly + DGLP	Bright

3.3. Morphological study

Surfaces of Ni deposits obtained in the Watts bath with a current density of 4 A dm^{-2} containing formaldehyde and DGLP were examined. EDS analyses show that there is no difference in the composition between all deposits studied and the nickel weight percentage is about 95-96 % for deposits obtained in the presence of both synthetic and natural additives. Morphological analyses are presented in Fig. 5. The comparison of the micrographs shows that the Watts bath additives decreased significantly the micro cracks. It also allowed us to draw the conclusion that nickel films obtained in the presence of formaldehyde (Fig. 5 b) and DGLP (Fig.5 c) present a smoother surface compared to that obtained in the Watts bath without additives (Fig. 5 a). These results corroborate those obtained by voltammetric study (3.1).

4. CONCLUSION

Based on these results on the study of the influence of a plant powder (DGLP) and extract DGLE) on nickel electrodeposits, it can be concluded that: i)The results obtained with DGLP and DGLE were compared to those obtained with two synthetic brighteners, glycerol and formaldehyde; ii)The voltametric study showed that DGLP and DGLE have an inhibitive effect on reaction of the electrolytic nickel formation and it was attributed to the presence of several polyphenols, particularly coumarins, in DGL.; iii) the evaluation of the brightness and the morphology showed that DGLP might be responsible of the uniformity and the luster of the electrodeposited nickel comparable to those electrodeposited with formaldehyde, a renowned synthetic brightener; iv) it is more advantageous to macerate the plant powder DGLP directly in the Watts bath, rather than using the extracted DGLE organic solvent; v) using DGLP is more economical and less time consuming than using DGLE because the DGLE extraction process is more expensive and involves toxic solvents such as methanol. Moreover, several steps are required, such as maceration, filtration, evaporation, and freeze-drying; vi)The original idea of using pulverized plant directly as a constituent of the Watts bath substantially reduces the overall cost of Ni electroplating while at the same time offering an environmentally friendly substitute to harmful synthetic substances.

5. REFERENCES

- [1] E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, Surf. Coat. Technol., 200, 5978 (2006).
- [2] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Surf. Coat. Technol., 183, 127 (2004).
- [3] E. Rudnik, M. Wojnicki, G. Wloch, Surf. Coat. Technol., 207, 375 (2012).
- [4] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. refouvelet, P. Bercot, Surf. Coat. Technol., 201, 7143 (2007).
- [5] V. Darrot, M. Troyon, J. Ebothe, C. Bissieux, C. Nicollin, Thin Solid Films, 265, 52 (1995).
- [6] A.Y. El-Etre, Mater. Chem. Phys., 108, 278 (2008).
- [7] T.H. Ibrahim, M.A. Zour, Int. J. Electrochem. Sci., 6, 6442 (2011).
- [8] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Appl. Surf. Sci., 252, 6212 (2006).
- [9] H. Cang, Z. Fei, J. Shao, W. Shi, Q. Xu, Int. J. Electrochem. Sci., 8, 720

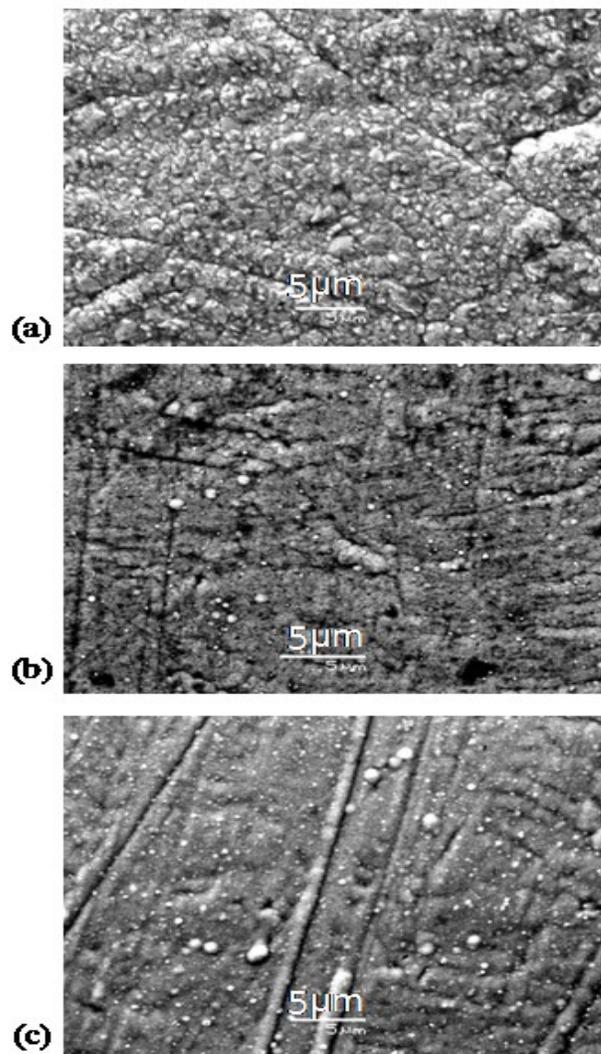


Figure 5. SEM micrographs of nickel coatings obtained on copper substrate with a current density of 4 A dm^{-2} and a deposition time of 120 s in different electrolytic solutions: (a)Watts bath, (b) Watts + SDS + Gly + FA, (c) Watts + SDS + Gly + DGLP (10 g/L)

- (2013).
- [10]A.Y. El-Etre, J. Colloid Interface Sci., 314, 578 (2007).
- [11]N.O. Eddy, P. A. P. Mamza, Portugaliae Electrochim. Acta, 27, 443 (2009).
- [12]H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, Int. J. Electrochem. Sci., 1, 92 (2006).
- [13]C.A. Loto , A. Olofinjana, R.T. Loto, Int. J. Electrochem. Sci., 9, 3746 (2014).
- [14]M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade , P. Berçot , Corros. Sci., 51, 690 (2009).
- [15]G.T. Rogers, K.J. Taylor, Electrochim. Acta, 8, 857 (1963).
- [16]Y. L. Zhu , Y. Katayama, T. Miura, Electrochim. Acta, 123, 303

- (2014).
- [17]I. Semic, S.C. Zeljkovic, Prot. Met. Phys. Chem+, 51,131 (2015).
- [18]M. Deiana, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglis, L. Bonsignore, M.A. Dessi, J. Am. Oil Chem. Soc., 80, 65(2003).
- [19]R. Marques, M.M. Sousa, M.C. Oliveira, M.J. Melo, J. Chromatogr. A., 1216, 1395 (2009).
- [20]D.A. Webb, Thymelaeales. CVII. Thymelaeaceae. In T.G. Tutin, V.H. Heywood, N.A. Burges, D.H. Valentine, S.M. Walters & D.A. Webb, Flora Europea, Cambridge University Press, Cambridge, 1968, P.256.
- [21]G.N. Feliner, Flora Iberica, vol VIII: Thymelaeaceae, Real Jardín Botánico, CSIC, Madrid, 1997, P.33
- [22]P. Quézel, S. Santa, Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1963, P.631.
- [23]D. Cardon, C. Andary, "New historical and chemical information on a wild mediterranean dye-plant, *Daphne gnidium*,"Dyes in History and Archaeology, 16-17, Archetype Publications, London, 2001, P.9.
- [24]M.A. Dess, M. Deian, A. Ros, M. Piredd, F. Cottigli, L. Bonsignor, D. Deidd, R. Pompe, F.P. Corongi, Phytotherapy Research., 15, 511 (2001).
- [25]F. Cottiglia, G. Loy, D. Garau, C. Floris, M. Casu, R. Pompei, L. Bonsignore, Phytomedicine, 8, 302 (2001).
- [26]A. Ziyat, A. Legssyer, H. Mekhfi, A. Dassouli, M. Serhrouchni, W. Benjelloun, J. Ethnopharmacol, 58, 45 (1997).
- [27]J. Bellakhdar, R. Claisse, J. Fleurentin, C. Younos, J. Ethnopharmacol, 35, 123 (1991).
- [28]K.R. Marikkannu, G.P. Klaignan, T. Vasudevan, J. Alloys Compd., 438, 332 (2007).
- [29]A.M. Rashidi, A. Amadeh, Surf. Coat. Technol., 204, 353 (2009).
- [30]X. Qiao, H. Li, W. Zhao, Electrochim. Acta, 89,771 (2013).
- [31]S. Shivakumara, U. Manohar, Y. Arthobanaik, T.V. Venkatesha, Bull. Mater. Sci., 30, 455 (2007).
- [32]Y.L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, Electrochim. Acta, 123, 303 (2014).