

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département: Génie des Procédés

Spécialité :Génie des procédés des matériaux

Présenté par :

LAHAG Lemya

DRISSI Widad

Etude phytochimique du *Daphne gnidium L.* et son effet sur l'électrodéposition du nickel

Sous la Direction de :

Encadreur : Dr. H. BELBAH

Juillet 2019

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

Mes chers parents

Mes soeurs : Chafia , Chaima

Mes frères : Adil , Nabil , Houssam

Lahag Lemya

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mon frère Amine

Ma sœur Amina

Toute ma famille

Drissi widad

Remerciements

D'abord nous remercions dieu de nous à voir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de génie des procédés de l'université 08 mai 1945 de Guelma, sous la responsabilité de professeur **Nemamcha abde rafik.**

Nous tenant à exprimer toute nos gratitude et reconnaissance à notre encadreur Mme. **H.Belbah** Docteur à l'université 08 mai 1945 de Guelma d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à nos disposition tous les moyens qui ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Nos remerciements spéciaux sont adressés à **Zayneb Ordjini** doctorante à l'université 08 mai 1945 de Guelma. Nos nombreuses interactions scientifiques ont toujours été riches. Merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régnée durant notre travail au laboratoire.

Nos remerciements vont également à monsieur **Dahal Djilil** ingénieur de laboratoire d'électrochimie pour toute l'aide qu'il nous a apporté pour réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

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, nous lançons un remerciement général à toutes celles qui se reconnaîtront dans la réalisation de ce travail

Table des matières

Table des matières	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Liste des abréviations	IV
Liste des notations.....	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur l'électrodéposition

I.1. Revêtements métalliques.....	5
I.1.1. Types de revêtement métallique.....	5
I.1.1.1. Le revêtement anodique.....	5
I.1.1.2. Le revêtement cathodique.....	5
I.1.1.3. Les revêtements métalliques électrolytiques.....	6
I.2. Electrodeposition.....	6

I.2.1. Principe de l'électrodéposition.....	7
I.2.2. la loi de faraday.....	7
I.2.3. Relation de Nernst (potentiel de Nernst).....	7
I.2.4. Mécanisme et cinétique de l'électrodéposition.....	9
I.2.4.1. Mécanisme de l'électrodéposition.....	9
I.2.4.2. Cinétique de l'électrodéposition.....	10
I.2.5. les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition.....	10
I.2.5.1. les avantage de l'électrodéposition.....	10
I.2.5.2. les inconvénients de l'électrodéposition.....	10
I.3. L'électrolyse.....	11
I.3.1. le principe de l'électrolyse.....	11
I.3.2. Conditions de formation des dépôts électrolytiques.....	12
I.3.2.1. Température.....	12
I.3.2.2. Agitation de l'électrolyte.....	12
I.3.2.3. pH du bain.....	12
I.3.2.4. Densité de courant.....	12

I.3.2.5. Nature de l'électrolyte.....	13
I.3.2.6. Concentration de l'électrolyte.....	13
I.3.2.7. Nature du substrat.....	13
I.4. Composition de l'électrolyte.....	13
I.4.1. Sels conducteurs.....	13
I.4.2. Sels tampons.....	13
I.4.3. Additifs.....	14
I.4.3.1. Additifs organiques.....	14
I.4.3.2. Additifs inorganiques.....	14
I.4.3.3.Types d'additifs.....	14
I.5. Nickelage électrolytique.....	17
I.5.1. Caractéristiques de nickel.....	17
I.5.1.1.Propriétés physique.....	17
I.5.1.2. Propriétés électrochimiques.....	18
I.5.2. Domaines d'utilisation du nickel.....	18
I.5.3.Caractéristiques des bains de nickelage.....	19
I.5.3.1.Composition des bains.....	19

I.5.3.2. Bain de Watts	
.....	20
I.6. Utilisation d'espèces végétales en	
l'électrochimie.....	21
I.7. Objectif du	
travail.....	22
Références	
bibliographiques.....	24

Chapitre II : Identification botanique de *Daphne gnidium* L.

II.1. Critères de sélection d'une espèce	
végétale.....	28
II.2. Identification botanique de <i>Daphne gnidium</i>	
L.....	28
II.2.1. Noms	
vernaculaires.....	28
II.2.2. Description	
botanique.....	28
II.3. Généralité sur la famille des	
Thymelaeaceae.....	30
II.3.1. Utilisation des	
Thymelaeaceae.....	30
II.3.2. Composés	
phénoliques.....	31
II.3.2.1.	
Coumarines.....	32
II.3.2.2.	
Flavonoïdes.....	33
II.4. Composition et utilisation de <i>Daphne</i>	
<i>gnidium</i> L.....	34
II.4.1. Composition	
chimique.....	34

II.4.2. Différentes utilisations de la plante.....	36
II.5. Conclusion	
.....	36
Références bibliographiques.....	37

Chapitre III : Matériel et méthodes expérimentales

III.1. Phytochimie.....	41	Partie
III.1.1. Préparation des échantillons.....	41	des
III.1.1.1. Récolte et broyage.....	41	et
III.1.1.2. Macération et évaporation.....	41	et évaporation
III.1.1.3. Extraction liquide-liquide.....	43	liquide-
III.1.2. Méthodes d'analyse physico-chimique.....	44	physico-
III.1.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	44	(CCM)
III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge.....	44	Spectroscopie
III.1.2.3. Spectrophotométrie UV visible.....	45	UV visible
III.2. Electrochimie.....	46	Partie
III.2.1. Préparation des substrats.....	46	des

III.2.2.						
L'électrolyte.....						46
III.2.3.	Montage	expérimental		pour		
l'électrodéposition.....						48
III.2.4.	Montage	expérimental		pour l'étude	cinétique	
.....						49
III.2.5.	Cellule Electrochimique.....					50
III.3.	Analyse	de	surface	des	dépôts	
.....						51
III.3.1.	Mesure		de		la	
brillance.....						51
III.3.2.	Mesure		de	l'adhérence	au	
substrat.....						51
III.3.3.	Morphologie.....					
52						
Références						
bibliographiques.....						53
Chapitre IV : Résultats et interprétation						
IV.1.	Analyse	physico-chimique.....				
....						55
IV.1.1.	Chromatographie sur couche mince (CCM).....					55
IV.2.						Étude
spectroscopique.....						56
IV.2.1	Analyse	spectrale	par	infrarouge	de	
DG.....						56
IV.2.2.	Analyse	spectrale	par	infrarouge	de	
DGP.....						57
IV.2.3.	Analyse	spectrale	par	infrarouge	de	
DGL.....						59
IV.2.4.	Analyse	spectrale	par	UV. Visible	de	
DGL.....						60

Sommaire

IV.2.5. Analyse spectrale par UV. Visible de DGP.....	61
IV.3. Étude par voltampérométrie cyclique.....	61
IV.3.1.Comportement du bain de Watts.....	61
IV.3.2 .Effet des additifs synthétiques sur d'électrodéposition du nickel.....	62
IV.3.3. Effet des additifs naturels sur l'électrodéposition du nickel.....	63
IV.4. Étude de l'effet des additifs naturels sur les propriétés des dépôts de nickel.....	64
IV.4.1. Effet sur la brillance.....	64
IV.4.2. Effet sur la morphologie.....	65
IV.4.3.Effet sur l'adhérence.....	66
Références bibliographiques.....	67
Conclusion générale	68

Liste des figures

Figure I.1	Revêtement anodique	5
Figure I.2	Revêtement cathodique	6
Figure I.3	Courbe intensité -potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse	8
Figure I.4	Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère	10
Figure I.5	cellule d'électrolyse	11
Figure II .1	<i>Daphne gnidium L.</i> un arbuste avec des tiges élancées, des feuilles persistantes	29
Figure II.2	Inflorescence et fleur de <i>Daphne gnidium L</i>	29
Figure II.3	Fruits de <i>Daphne gnidiumL.</i> à différents stade de maturité	30
Figure II .4	Carte de répartition mondiale des Thymelaeaceae	30
Figure II .5	Structure du phénol	31
Figure II .6	Squelette de base des flavonoïdes et ces différentes classes	34
Figure II .7	Structure des principaux composés présents dans les extraits de <i>Daphnegnidium L</i>	35
Figure III.1	Broyeur (POLYMIX, PX-MFC 90D).	41
Figure III.2	Macération et filtration	42
Figure III.3	Evaporateur rotatif (RS lab MODEL RS 100-PRO).	42
Figure III.4	Lyophilisateur (CHRIST) ALPHA 1-2 LD PLUS.	43
Figure III.5	Extraction dans une ampoule à décanter	43
Figure III.6	Spectrophotomètre Infrarouge (Argilent Cary 630 FTIR).	45

Figure III.7	Spectrophotométrie UV visible (HACH LANGE).	46
Figure III.8	Dispositif expérimentale pour l'électrodéposition du nickel.	48
Figure III.9	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique	49
Figure III.10	Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique (Versa STAT 3).	50
Figure III.11	Brillance-mètre (HORIBA Gloss Checker IG-331).	51
Figure III.12	four (Nabertherm).	52
Figure III.13	Microscope optique (Motic BA31Met). LMANM université 8 Mai 1945 Guelma.	52
FigureIV.1	Plaque CCM, du DG purifié et des produits synthétisés, examinée au visible puis sous UV	55
FigureIV.2	Spectre IR du composé DG	56
FigureIV.3	Spectre IR du composé DGP	58
FigureIV.4	Spectre IR du composé DGL	59
FigureIV.5	Spectre UV-Visible du composé DGL	60
FigureIV.6	Spectre UV-Visible du composé DGP	61
FigureIV.7	Courbes voltampérométriques cycliques du bain de watts	62
FigureIV.8	Courbes voltampérométriques obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs ⁻¹ .	63
FigureIV.9	Courbes voltampérométriques obtenues avec DG , DGL et DGP en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs ⁻¹ .	64

Liste des tableaux

Tableau I.1	Différents brillanteurs primaires	15
Tableau I.2	Différents brillanteurs secondaires	16
Tableau I.3	les différents mouillants	17
Tableau I.4	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.	18
Tableau I.5	Composition des principaux bains de nickelage	19
Tableau II.1	Structures de quelques coumarines	32
Tableau II.2	Structures de quelques bicoumarines	33
Tableau II.3	Structures de quelques flavonoïdes	34
Tableau III.1	Bain de watts et les différents additifs utilisés.	47
Tableau III.2	Les différents bains utilisés.	47
Tableau III.3	Les conditions de travail.	47
Tableau IV.1	Résultats de la chromatographie sur couche mince dans l'éluant (Chloroforme/méthanol/85/15(v/v))	55
Tableau IV.2	Attribution des groupements fonctionnels de produit DG	57
Tableau IV.3	Attribution des groupements fonctionnels de produit DGP	58
Tableau IV.4	Attribution des groupements fonctionnels de produit DGL	59
Tableau IV.5	Évaluation de la brillance des dépôts réalisés dans différents bains électrolytiques	64
Tableau IV.6	Micrographies du microscope optique des revêtements de nickel obtenus dans le bain de Watts sans et avec additifs	65

Tableau IV.7	Micrographies des revêtements de nickel obtenus après test d'adhérence dans le bain de Watts sans et avec additifs	66
-------------------------	--	----

Liste des abréviations

A_{\max}	l'absorbance maximale
AD ₁	Produit pur isolé par l'acétate d'éthyle
AD ₂	Produit pur isolé par l'acétate d'éthyle
CCM	Chromatographie sur couche mince
DG	<i>Daphne gnidium</i> L. poudre
DGL	<i>Daphne gnidium</i> L. lyophilisé
DGP	<i>Daphne gnidium</i> L. pur
Eq	Equation
ENH	Electrode normal hydrogène
ED ₁	Phase ether diéthylique témoin
ED ₂	Phase éther diéthylique
FA	Formaldéhyde
GLY	Glycérol
GP ₂	<i>Daphne gnidium</i> L.+H ₂ O pur
GP ₁	<i>Daphne gnidium</i> L.+H ₂ O pur
MeOH	Méthanol
SDS	Dodécyl sulfate de sodium (en anglais sodium dodecyl sulfate)
U.V	Ultraviolet
vc	Voltempérométrie cyclique
w	Watts

Liste des notations

F	Constante de Faraday (96500 C/mole).
[Mⁿ⁺]	Concentration de l'ion M ⁿ⁺ (mol/L).
R	Constante des gaz parfaits (8,31 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹).
[M]	Concentration du métal, par convention [M]=1(mol/L).
I_{pa}	Courant anodique (A).
I_{pc}	Courant cathodique (A).
I	Courant d'électrolyse (A).
j	Densité de courant (A/dm ²).
e	Epaisseur du revêtement (cm).
M	Masse molaire (mol).
ρ	Masse volumique (g/cm ³).
n	Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.
E	Potentiel (V).
E_{p1/2}	Potentiel à mi-hauteur du pic cathodique .
E_{eq}	potentiel d'équilibre .
E_{pc}	potentiel de réduction cathodique.
E_{pa}	potentiel d'oxydation anodique.
E⁰	Potentiel standard (V).
S	Surface du substrat (cm ²).
η	Surtension.
T	Température absolue (°K)
t	Temps d'électrolyse (s).
n	Valence du métal.
V_b	Vitesse de balayage (mV/s).

Introduction générale

Les traitements de surface peuvent apporter une amélioration de l'aspect décoratif, une tenue à la corrosion, à l'usure et une amélioration des propriétés mécaniques chimiques ou physiques. Les revêtements électrolytiques ont une grande importance dans les traitements des surfaces métalliques. Un dépôt électrolytique consiste à élaborer par voie électrolytique sur une surface conductrice une ou plusieurs couches métalliques, composés d'un ou de plusieurs métaux. Ce procédé est appelé l'électrodéposition des métaux [1].

L'électrodéposition implique la réduction d'ions à la surface de la cathode en provenance de l'électrolyte pour produire un dépôt. L'électrodéposition du nickel a été largement développée, notamment à travers les dernières décennies, et ceci rend possible une production efficace d'une large gamme de revêtements industriels pour des applications décoratives et fonctionnelles [2,3]

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est bien connu que l'utilisation de petites quantités de substances organiques dans le bain électrolytique, conduit à des changements plus ou moins importants des dépôts élaborés (dépôt lisse, brillant, compacte et adhérent). Il existe différentes classes des additifs organiques, ils peuvent agir soit comme des mouillants, des affineurs, des nivelants, des brillanters primaires et des brillanters secondaires [3].

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.

Par conséquent, de nombreuses études phytochimiques ont été menées dans le but de trouver un moyen de remplacer les produits chimiques synthétiques nocifs par des substances naturelles, facilement disponibles et n'ayant pas d'impact néfaste sur l'environnement.

La phytochimie est une étude basée sur les plantes, qui se situe à l'interface de nombreuses sciences appliquées comme la pharmacie, la chimie, la biologie, et la médecine. Elle date depuis longtemps et reste toujours un sujet d'actualité malgré les développements exponentiels des différents domaines tel que la biotechnologie et la chimie [4,5].

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 [6-8]

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 synthétique dans les bains électrolytiques par des substances d'origine végétales moins chers, moins polluants [9,10].

Ainsi le but ce travail est de substituer les additifs organiques synthétiques du bain de watts, nous avons choisi de tester l'espèce végétale *Daphne gnidium* L riche en polyphénoles en l'occurrence les coumarines [11] en tant qu'additif dans ce bain de nickelage. 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 des dépôts du nickel.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante:

Le premier chapitre attribue les notions de base de l'électrodéposition et les différents additifs de bain de nickelage .

Le deuxième chapitre, est consacré à une étude phytochimique de la substance *Daphne gnidium* L., les principales classes de composés polyphénoliques et l'identification botanique de cette plante.

Le chapitre trois se rapporte 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 techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique, sont à leurs tours présentées.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude comparative entre les effets de l'additif naturel *Daphne gnidium* L. et les additifs synthétiques. La cinétique de l'électrodéposition et les propriétés des dépôts électrolytiques ont été examinés.

Références bibliographiques

- [1] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, Mémoire de Magister, Université 08 mai 1945 Guelma, (2006).
- [2] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira Bejaia, (2010).
- [3] H. Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [4] M. M. DIF, Etude écologique, phytochimique et valorisation des plantes médicinales des monts de tessala (W. de Sidi Bel-Abbès, Algérie NW): Cas de *Daphne gnidium L.*, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, (2015).
- [5] J. Bruneton, Plantes toxiques. Végétaux dangereux pour l'Homme et les animaux. Lavoisier, Paris, 3ème édition, (2005).
- [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] 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.
- [8] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H_3PO_4 by Artemisia oil, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6212-6217.
- [9] 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).
- [10] C. A. Loto, A. Olofinjana, R.T. Loto, Synergism of *Saccharum Officinarum*, *Nicotiana Tobaccum* and *Ananas Comosus* Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 3746.
- [11] D. Ameni, Effets Antioxydants des Extraits de la plante médicinale *Daphne gnidium L.* utilisée en Algérie, Thèse de doctorat, Université
-

Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).

Chapitre I

Généralités sur l'électrodéposition

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les aspects généraux d'électrodéposition, les conditions de formation des dépôts électrolytiques nous citant l'influence de différents facteurs électrolytiques ainsi que l'effet des additifs sur la formation des dépôts électrolytiques.

Dans une deuxième partie on s'est focalisé sur le nickelage électrolytique, en passant en revue les propriétés de nickel, les bains de nickelage électrolytique utilisés ainsi que la composition du bain choisi pour notre étude le bain de watts et ces additifs. L'utilisation des substances naturelles en électrochimie comme inhibiteurs de corrosion et en tant qu'additifs pour l'électrodéposition a pris à son tour, une part non négligeable dans cette partie.

I.1. Revêtements métalliques

Le traitement des matériaux métalliques recouvrent un ensemble d'opérations (mécaniques, chimiques, électrochimiques ou physiques) ayant pour but de modifier la fonction ou l'aspect du surface afin de leur conférer des propriétés spécifiques telles que : la résistance à la corrosion, l'amélioration de l'aspect et l'amélioration des caractéristiques physiques et mécaniques (dureté, conductibilité, glissement...) [1].

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliqués sur d'autre substrats comme le cuivre, le laiton, et le zinc; outre leurs effets anticorrosif, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome et de nickel [2].

I.1.1. Types de revêtement métallique

I.1.1.1. Le revêtement anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger (dépôt d'un métal plus réducteur). C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) qui consiste à appliqué une couche de zinc sur la surface du métal. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, donc dans ce type de revêtement l'épaisseur joue un rôle important en général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [3].

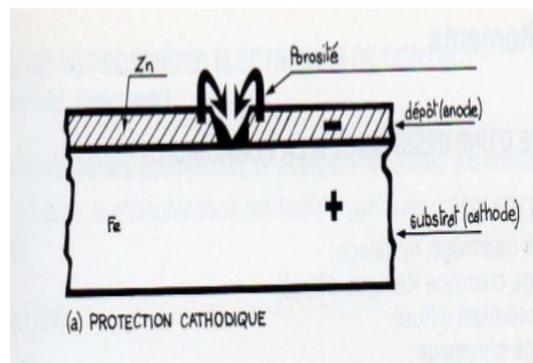


Figure I.1 : Revêtement anodique [3].

I.1.1.2. Le revêtement cathodique

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger (dépôt d'un métal moins réducteur). C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base,

aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [3].

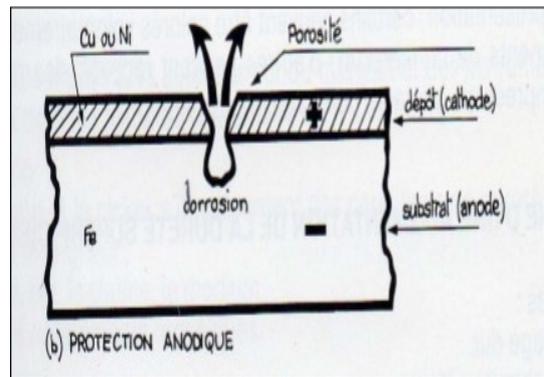


Figure I.2 : Revêtement cathodique [3].

I.1.1.3. Les revêtements métalliques électrolytiques

Les revêtements par électrolyse sont très utilisés en raison de leur grande variété de paramètres pour modifier la structure et l'épaisseur des revêtements (composition des bains, densités de courant, tension, temps de dépôts).

Les revêtements électrolytiques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode peut être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un autre métal inerte. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition des métaux suivants (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles et des fils. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous-couches [4].

I.2. Electrodeposition

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.

Les revêtements issus de l'électrodéposition sont destinés souvent à conférer des nouvelles propriétés au substrat, tel que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés ... etc. Le choix de métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude [5,6].

I.2.1. Principe de l'électrodéposition

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électro-dépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu utilisés dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones.

La déposition d'un métal sur une surface solide par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes M^{n+} en atomes métalliques M, suivant la demi-réaction [7-9] :



I.2.2. la loi de faraday

La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday Eq (I.1) [5]:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot It$$

(I.1)

Avec

$$m = \rho \cdot S \cdot e$$

ρ : Masse volumique (g/cm³).

S : Surface du substrat (cm²).

e : Epaisseur du revêtement (cm).

F : Constante de Faraday (96500 C/mole).

n : Valence du métal.

I : Courant d'électrolyse (A).

t : Temps d'électrolyse (s).

M : Masse molaire (mol).

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt est donnée par la formule suivante :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \quad (1.2)$$

M, n, ρ, Sont des paramètres qui dépendent du matériau.

1.2.3. Relation de Nernst (potentiel de Nernst)

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 Eq (1.3) [10]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (1.3)$$

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 :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.4)$$

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 .3).

η

Figure I.3 : Courbe intensité –potentiel caractéristique d'une cellule d'électrolyse [11].

I.2.4. Mécanisme et cinétique de l'électrodéposition

I.2.4.1. Mécanisme de l'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série. C'est ce que montre la figure (I.4).

i) Le transfert de masse

Le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :

- **La migration :** Déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- **La diffusion :** Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- **La convection :** Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

ii) Le 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. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.

- Diffusion et fixation de l'ion solvaté et adsorbé (adion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

iii) La cristallisation

Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique;
- La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation);
- Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline) [12].

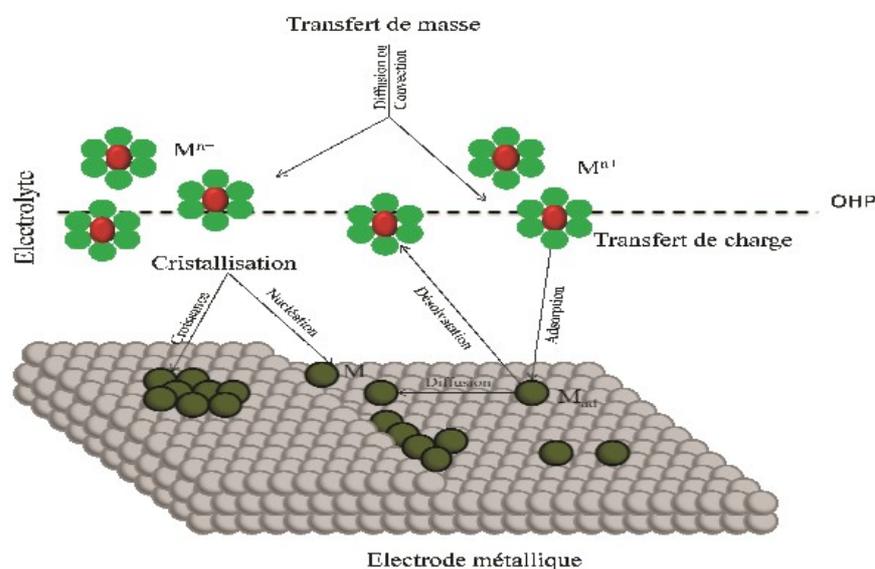


Figure I.4 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère [12].

I.2.4.2. 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 limitant. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition [6].

I.2.5. les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition

I.2.5.1. les avantages de l'électrodéposition

Les avantages de l'électrodéposition sont :

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises.
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale.
- Le plan de base et les équipements pour la production de certaines pièces précises n'est relativement pas cher.
- L'habileté de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité [13].

I.2.5.2. les inconvénients de l'électrodéposition

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.
- La faible vitesse de déposition [13].

I.3. L'électrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée [14,15].

I.3.1. le principe de l'électrolyse

Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple ; l'électrode à recouvrir est placée dans une cellule à électrolyse (fig.I.5) pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré, contenant les ions du métal à déposer et selon les cas ; un sel conducteur, un agent tampon, un agent complexant et des additifs. Si l'on applique un courant électrique entre les deux électrodes (l'anode et la cathode) les ions positifs (cations) migrent jusqu'à la cathode. Les cations sont capables, en raison de leur valence de capter des électrons en se réduisant lors du contact avec cathode. Les anions réagissent de manière opposée en cas de contact avec l'anode, ils vont céder leurs électrons en s'oxydant [12].

La couche obtenue a évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la résistance à la corrosion, l'aspect (mat, semi-brillant, brillant...), les propriétés optiques, la soudabilité, conductibilité, résistance de contact, la dureté, la ductilité, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement [16].

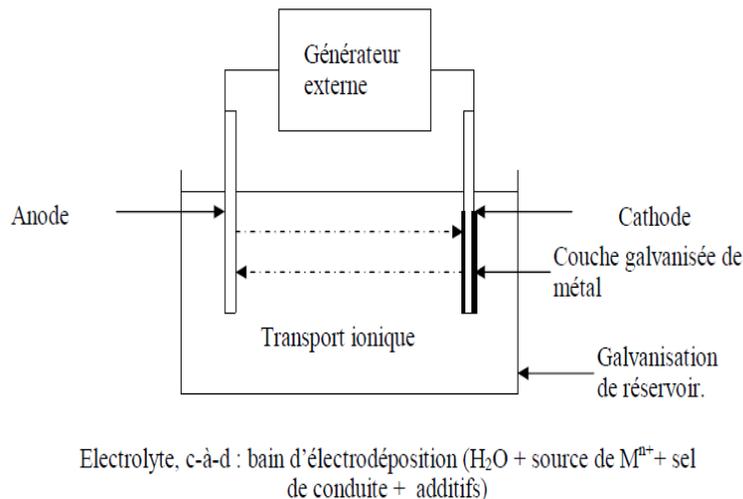


Figure I.5 : cellule d'électrolyse [16].

1.3.2. Conditions de formation des dépôts électrolytiques

La structure du dépôt est une caractéristique importante car elle conditionne ses propriétés. Cette structure généralement dépend de plusieurs facteurs : la nature du dépôt, la nature du substrat, les conditions d'électrolyse (la température, la densité de courant, pH du bain, la composition du bain, les agents d'additions) [1].

1.3.2.1. Température

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi; cela accélère le processus de micro-cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [16].

I.3.2.2. Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. 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 [17].

I.3.2.3. pH du bain

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une solution tampon [18].

I.3.2.4. 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 au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger [19].

I.3.2.5. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal de base. l'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples [11,20].

La structure du dépôt dépend de la composition du bain et plus précisément, de la nature et de la concentration des éléments constitutifs [16].

I.3.2.6. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure Micro-cristallisation, 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 grossir et le dépôt devient pulvérulent [11,17,19].

I.3.2.7. Nature du substrat

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (métal de base). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie. L'état de surface du substrat et sa rugosité, conditionnent dans une large mesure, la tenue à la corrosion [15,19].

I.4. Composition de l'électrolyte

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

I.4.1. Sels conducteurs

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, ils ne prennent pas part au processus électrolytique. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution. La conductivité augmente lorsque les concentrations ioniques sont importantes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées. Pour tous les électrolytes et à certaine concentration la conductivité passe par un optimum puis décroît [1].

I.4.2. Sels tampons

Dans la pratique le pH joue un rôle fondamental sur le pouvoir oxydant ou réducteur, sur la solubilité de certains sels et sur la stabilité des complexes. Les solutions tampons sont des solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport ou la formation de H^+ et de OH^- et malgré la dilution. L'effet tampon dépend de la nature, de la concentration des constituants de la solution et de la région du pH [1].

I.4.3. 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. Ces additifs vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, la morphologie, les propriétés mécaniques, physiques et électrochimiques (la micro dureté, la rugosité, l'adhérence, la brillance et la résistance à la corrosion etc.) [5].

I.4.3.1. Additifs organiques

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort si elles sont adsorbées sur le métal. Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Donc ce sont des substances ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [6].

I.4.3.2. Additifs inorganiques

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

- Espèces cationiques tel que : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} etc. Ils ne sont pas réductibles à la cathode et présentent des effets très faibles.
- Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant (Cl^- , Br^- , I^-) ou en l'inhibant (BF_4^- , $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$, ClO_4^-) [5].

I.4.3.3. Types d'additifs

Actuellement, dans l'industrie, ils utilisent trois types d'agents d'additions : brillanters, niveleurs et mouillant.

i) Brillanters

La brillance d'un dépôt électrolytique est l'une de ces qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs et l'action de brillance représente l'une des fonctions primordiales des additifs organiques. 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 [21,22].

Ces composés organiques qui sont incorporés aux bains d'électrolyte, modifient les caractéristiques physiques et chimiques des dépôts, il existe deux types de brillanters :

- **Les brillanters primaires** : 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 brillanters secondaires d'agir dans une gamme étendue de densités de courants, sans provoquer de contraintes internes excessives tel que la saccharine, etc. Tableau(I.1) [17].
- **les brillanters secondaires** : Ils sont responsables de la vraie brillance. C'est -à-dire, celle qui se conserve, ou augmente avec l'épaisseur du dépôt; produisent des dépôts parfaitement lisse mais ils fragilisent les dépôts et augmentent les tensions internes. 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-) tel que la le butyne diol, la coumarine et la thiourée, etc. Tableau(I.2) [17].

Tableau(I.1): Différents brillanters primaires [6].

Familles chimiques	Brillanters primaires
Sulfonimides aromatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Ortho benzoïque sulphonimide (saccharine) • <i>N-méthylsaccharine</i>
Sulfonamides aromatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Para toluène sulfonamide • Ortho toluène sulfonamide
Acides aromatiques sulfoniques	<ul style="list-style-type: none"> • Acide benzène sulfonique • Acide naphtalène sulfonique • Acide naphtalène disulfonique • Acide naphtalène trisulfonique • acide camphosulphonique • Acide éthylène sulfonique
Acides sulfoniques hétérocyclique	<ul style="list-style-type: none"> • Acide thiophène 2 sulfonique
Acides sulfiniques aromatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Acide benzène sulfinique
Acides éthyléniques aliphatique sulfonés	<ul style="list-style-type: none"> • Acide allyl sulfonique

Tableau(I.2) : Différents brillanteurs secondaires [6].

Familles chimiques	Brillanteurs secondaire	
Alcools	<ul style="list-style-type: none"> • 2-Butyne 1,4 diol 	
	<ul style="list-style-type: none"> • 3-Butyne-2-ol, 3-Butyne-1-ol • 4-Pentyne-2-ol, 2-Méthyl-3-butyne-2-ol • 3-Méthyl-1-pentyne-3-ol • 5-Hexane-4-ol • 3,5-Diméthyl-1-hexyne-3-ol • 1-Ethynyl-1-cyclohexanol • 7-Oxyne-5-éthyl-6-ol 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Cis-2-butène-1,4-diol 	
	<ul style="list-style-type: none"> • 1,4-Di (B, B'-hydroxyéthoxy)- 2-butyne • 1,4-Di (B, B'-hydroxypropoxy)- 2-utyne 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Sorbitol, Mannitol, Glycérol 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Alcool n-propyle • Alcool allylique 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Alcool propargylique 	
	<ul style="list-style-type: none"> • 2,5-diméthyl-3-hexyne-2,5-diol 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Polyéthylène glycol 	
	Benzopyrones	<ul style="list-style-type: none"> • Coumarine
		<ul style="list-style-type: none"> • Nitro coumarine
<ul style="list-style-type: none"> • 7-4-diméthyl coumarine 		
Thiourée et dérivés	<ul style="list-style-type: none"> • Thiourée 	
Composés de la quinoléine quinaldine et pyridine	<ul style="list-style-type: none"> • Pyridine, 2-Picoline, 4-Picoline 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Bromure de 1-méthylpyridinium • Dichlorure de 1,1'-méthylène dipyridinium 	
	<ul style="list-style-type: none"> • Dichlorure de 1,1'-éthylène dipyridinium 	

	<ul style="list-style-type: none"> • Dichlorure de 1,1'-propylène-dipyridinium
Acides carboxyliques	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorure de 1-méthylène carboxy pyridinium • 1-Méthylène carboxypyridinium
Amines	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorures d'ammonium quaternaire
	<ul style="list-style-type: none"> • Acide amino-acétique
	<ul style="list-style-type: none"> • Phthalimide
Aldéhydes	<ul style="list-style-type: none"> • Formaldéhyde
Aldéhydes Chloro et bromosubstitué	<ul style="list-style-type: none"> • Chloral hydraté
Aldéhydes aromatiques	<ul style="list-style-type: none"> • Benzaldéhyde
Composés allyliques et vinyliques	<ul style="list-style-type: none"> • Acide allyl sulfonique
Amino-polyphényl-méthanés	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants du triphényl méthane

ii) Niveleurs

L'élimination des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopiques intéressants apportés par ces additifs, qui permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode. On appelle cet

effet ; effet nivelant. 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 [13, 23,24].

iii) Mouillant

Ce sont des agents tensioactifs utiliser comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles de H₂).

Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. Le laurylsulfate de sodium (Dodécyl sulfate de sodium) ou l'acide polyfluorosulfonique, peuvent être utilisés à cet effet [13, 23,24].

Tableau (I.3) : les différents mouillants [6].

Classe de mouillant	Mouillant
Anionique	<ul style="list-style-type: none"> • Dodécyl sulfate de sodium SDS • Dodécyl éther sulfate de sodium • Dialkyl sulfosuccinate de sodium • Sulfate sodique de 7-éthyl-2-méthyl-4-undécanol • Dihéxyle ester d'acide sulfosuccinique de sodium • Acide polyfluorosulfonique

	<ul style="list-style-type: none"> • Acide polyfluoroalkylphosphorique
Cationique	<ul style="list-style-type: none"> • Bromure de cétyltriméthyl ammonium • N, N-diméthyl-N-2-propényl-2-propène-1-chlorure d'ammonium-2-propénamide

I.5. 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. L'application la plus fréquente du nickelage reste le revêtement mince d'un matériau pour en améliorer ses qualités mécaniques, pour le protéger de la corrosion ou pour améliorer son esthétique.

I.5.1. Caractéristiques de nickel

I.5.1.1. Propriétés physique

Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., mais, par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer). Les principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau suivant [25,19]:

Tableau (I.4): 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 Rm	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.5.1.2. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation (+II) et exceptionnellement (+IV). Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO, qui le

passive alors que l'eau pure est sans action sur lui. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ (-0,25 v/ENH) le rend plus noble que le fer (-0,44 v/ENH), mais du fait de forte irréversibilité de la réaction $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$ et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel ($\approx 1\text{v}$), le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très d'oxydants et de complexant [13].

I.5.2. Domaines d'utilisation du nickel

Le nickel a été et est souvent utilisé pour limiter les conséquences de la corrosion atmosphérique car son potentiel standard est voisin de zéro. Il est particulièrement apprécié pour sa bonne résistance à certaines corrosions et notamment à la corrosion à chaud par des gaz et pour sa tenue mécanique à chaud. Mais pour de nombreux emplois, on a recours à des alliages de nickel présentant:

- Une tenue spécifique à des milieux corrosifs très agressifs.
- Une tenue particulière à chaud impliquant à la fois la résistance mécanique et la résistance à la corrosion par des gaz chauds (ces alliages sont alors très employés dans la construction des moteurs aéronautiques et spatiaux) [4].

Le nickel intervient dans la composition de 3000 alliages, l'essentiel de la production mondiale de nickel (60%) intervient dans la fabrication de l'acier inoxydable, ce dernier présente d'excellentes propriétés d'hygiène, il est utilisé pour fabriquer des équipements ménagers (évier, couverts, casseroles, plats...), de l'électroménager (machines à laver, fours à micro-ondes, cuisines pour restauration), des outils de production de l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et matériel chirurgical.

Sous forme de revêtement électrolytique, la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que les autres métaux tels que le zinc, le cuivre ou le chrome. Le dépôt de nickel a le pouvoir d'améliorer les performances des pièces en acier et en aluminium utilisées dans l'industrie automobile (radiateur, amortisseur, piston, roulement, raccord, engrenages, etc) [1].

I.5.3. Caractéristiques des bains de nickelage

I.5.3.1. Composition des bains

Il existe quatre principaux bains de nickelage : 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.5) [23,26].

Tableau (I.5) : Composition des principaux bains de nickelage.

Bain	Constituants et formule	Concentration
Bain de Watts	Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	220 à 280 g/L
	Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	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 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 $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	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 $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	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.5.3.2. Bain 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.

Dans ce travail nous avons utilisé le bain de Watts qui a des propriétés intéressantes par rapport aux autres bains [27-29]:

- Facilement disponible, simple et facile pour l'emploi et d'une grande pureté des composants ;
- Peu coûteux par rapport au bain de sulfamate et fluoborate de nickel;

- Moins agressif pour les équipements de travail par rapport au bain de chlorure.

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 :

i) Sulfate de nickel

Le sulfate de nickel est le constituant principal de bain de Watts. Un accroissement de la teneur en Ni^{2+} conduit à des densités de courants élevés et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique. Le coût de sulfate de nickel est relativement modéré, sa stabilité et sa bonne solubilité favorise son usage industriel.

ii) Chlorure de nickel

Le chlorure de nickel facilite la dissolution de l'anode, accroît la conductivité du bain et le pouvoir de répartition. Il augmente le coefficient de diffusion du cation Ni^{2+} , donc permet l'obtention d'une densité de courant maximale.

iii) Acide borique

L'acide borique faiblement ionisé agit comme tampon dans les électrolytes de nickelage. Il libère des ions H^+ Eq (I.5) 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 y évite la précipitation d'hydroxyde de nickel ; son effet est maximum autour de $pH = 4 \pm 1$.



(I.5)

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, ceci a un effet néfaste sur la qualité de dépôt [17].

I.6. Utilisation d'espèces végétales en l'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. 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 [5].

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, peu onéreux et présentent une disponibilité abondante. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans le milieu corrosif et le bain électrolytiques [30].

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 élevé 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...

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélideine (*chelidoniummajus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [31].

En 1972, Marangoni et Stephanelli [32] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, , les feuille de olives ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [33,34].

L'effet du miel naturel sur la corrosion des alliages en milieu aqueux salin a été étudié par El-Etre et al [35], en utilisant des mesures de perte de poids et la polarisation cathodique. Il a été constaté que le miel naturel a une très bonne performance vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliage. Des études similaires ont été aussi menées sur l'acier au carbone [36].

Les extraits éthanoliques des feuilles de ricin (*ricinus communis*) ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu neutre par Sathiyathan et

al. [37]. En utilisant plusieurs techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques.

L'effet de l'extrait de feuilles d'Aloevera sur la corrosion du zinc dans la solution de HCl 2M a été étudié par OlusegunK. et al. [38], en utilisant la perte de poids. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait mais diminue avec l'augmentation de la température.

Benmessaoud et *al.* citent dans leur revue bibliographique [30], 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 *Daphne gnidium L.*, en tant qu'additif dans le bain de watts sur la qualité des dépôts de nickel ; un revêtement lumineux et brillant a été obtenu par substitution de l'un des brillanters du bain de watts par la poudre des feuilles séchées de cette plante [39]. Loto et *al.* ont étudié les effets des extraits de jus d'*Ananas comosus* (Ananas), de *Saccharum officinarum* (canne à sucre), de *Nicotiana tobaccum* comme additifs à différentes concentrations dans le bain électrolytique de zinc. Des caractéristiques de surface différentes, ont été obtenues en fonction de la concentration de l'additif et du temps de revêtement [40,41, 42].

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 [43]. 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 tobaccum*) et de l'ananas (*Ananas comosus*) [44] 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.7. Objectif du travail

A travers cette revue bibliographique, il ressort que les procédés de nickelage électrolytiques utilisent, des bains dont les compositions sont très spécifiques. Ces bains contiennent, outre les espèces métalliques à réduire, des sels minéraux et des additifs synthétiques organiques ou inorganiques. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées dans le but de

trouver un moyen de remplacer les produits chimiques synthétiques nocifs par des substances naturelles, facilement disponibles et n'ayant pas d'impact néfaste sur l'environnement

Les substances naturelles ont été testées en particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion. 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 du bain de watts, nous avons choisi de tester l'extrait de l'espèce végétale *Daphne gnidium* L riche en polyphénols en l'occurrence les coumarines en tant qu'additif dans ce bain de nickelage.

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 des dépôts du nickel.

Références bibliographiques

- [1] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, Mémoire de Magister, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2006).
- [2] L. Ghilani, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45, Mémoire de Magistère, Université de Batna, (2008).
- [3] L. Achouri, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2017).
- [4] R. Slimani, Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2006).
- [5] H. Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [6] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2016).
- [7] Z. Fekih, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, (2013).
- [8] C. Léger, L'électrodeposition en cellule mince sous l'œil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1999).
- [9] F. Hamadach, Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique, Thèse de doctorat, USTHB-Alger, (2005).
- [10] N. Shakibinia, Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2014).

-
- [11] S. Boudinar, Électrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique du dépôt, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2015).
- [12] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2012).
- [13] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira - Bejaia, (2010).
- [14] M.S. Djouhri, H. Chiba, Effets des Paramètres d'Electrodéposition sur les Revêtements Composites Ni-P-Al₂O₃, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2017).
- [15] A. Mekkaoui, Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [16] W. Harzallah, Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposés en Présence d'Inhibiteurs Organiques, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khaider-Biskra, (2006).
- [17] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique, technique de l'ingénieur, M 1591, (1989).
- [18] P. Piessen, Chromatation, technique de l'ingénieur, M1555, (1989).
- [19] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, Technique de l'ingénieur, M 1610, (2000).
- [20] G. Millazo, Electrochimie, DUNOD, P 352, (1969).
- [21] L.N. Mendome, surfaces nanostructures de nickel électrodeposé sur divers substrats de dépôt: étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [22] 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.
-

-
- [23] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, (2010).
- [24] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur, M1611, (2003).
- [25] M. Missaoui, Effet du PH sur la Résistance à la Corrosion des Couches de Nickel Electrodeposés, Mémoire Master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [26] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur, M1611, (2003).
- [27] G. DiBari, Nickel Plating, Surface Engineering, ASM International. Materials Park, 5 (1994) 201-212.
- [28] D. Baudrand. Nickel sulfamate plating, Its mystique and practicality. Metal Finishing, 94 (1996) 15-18.
- [29] J. Marchal, Electroformage, Techniques de l'Ingénieur BM7590, (2001).
- [30] 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.
- [31] F. Boumeguet, D. Iabbassen, Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie, Mémoire de Master, Université A. Mira- Bejaia, 2017.
- [32] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem. Soc, 25 (1972) 116.
- [33] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. Corrosion Science, 47 (2005) 385-395.
- [34] 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.
- [35] A.Y. El-Etre, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. Corrosion Science 42 (2000) 731±738.
-

- [36] 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.
- [37] R. Ananda Louise Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S.Mohanan, N. Palaniswamy, *Ind. J. Chem. Tech*, 12 (2005) 356.
- [38] K. Olusegun, A. Abiola, O. James, *Corros.Sci*, 52 (2010) 661.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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).
- [44] C. A. Loto, A.P.I. Popoola, Y.N. Allanah, Synergism of *Saccharum Officinarum*, *Nicotiana Tobaccum* and *Ananas Comosus* Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 11371-11385.

Chapitre II

Identification botanique de *Daphne gnidium* L.

Ce chapitre est focalisé sur une présentation phytochimique de l'espèce végétale, *Daphne gnidium* L. On présentera, la famille des Thymelaeaceae à laquelle elle appartient et les principaux composés polyphénoliques qu'elle renferme. Nous présenterons également les différents travaux antérieurs relatifs à son utilisation.

II.1. Critères de sélection d'une espèce végétale

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].

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 [2].

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 [3].

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.

II.2. Identification botanique de *Daphne gnidium* L.

II.2.1. 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</i> L.
Nom arabe :	<i>Lazzaz</i>
Règne:	<i>Végétal</i>
Famille:	<i>Thymelaeaceae</i>
Genre:	<i>Daphné</i>

II.2.2. Description botanique

Daphné gnidium appartient à la famille des Thymelaeaceae. C'est une petite famille de dicotylédones composée de presque 1200 espèces réparties en 67 genres.

Daphne gnidium L. le Daphne garou ou Sain-bois est une plante vivace, 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. La floraison va d'octobre à mars [4,5].



Figure II.1: *Daphne gnidium* L. un arbuste avec des tiges élancées, des feuilles persistantes [6].

i) Racine: Les racines de *Daphne gnidium* sont longues, fortes, filandreuses, dures, rougeâtres en dehors, blanches en dedans.

ii) Tige: Plusieurs tiges élancées partent du collet, sous forme de rameaux cylindriques lisses d'un brun cendré, feuillues sur toute leur longueur.

iii) Feuille: Les feuilles sont persistantes pendant un an, sessiles alternes et sans stipules, longues de 2 à 4 cm sur 3 à 7 mm, lancéolées à linéaires ; terminées en pointe ; entières et uninerves. De couleur un peu glauque ; luisante en dessus, pales en dessous. subcoriaces et glabres. Elles laissent une cicatrice apparente après leur chute.

iv) Inflorescence: Inflorescence indéfinie sous forme de racème (grappe terminale) irrégulièrement globuleuse à pyramidale, formée de 10 à 60 fleurs sur une longueur de 5 à 10 cm (fig.II.2).



Figure II.2: Inflorescence et fleur de *Daphne gnidium* L. [6].

v) Fruit: Le fruit est une baie nue ovoïde de 5 à 8 mm, d'abord vertes, redevenant rouge vive puis

Oranger à épicarpe brillant en murissant avec une seule graine (fig.II.3).



Figure II.3: Fruits de *Daphne gnidium* L. à différents stade de maturité [6].

II.3. Généralité sur la famille des Thymelaeaceae

Cette famille comprend environ 500 espèces d'arbres et arbustes. Les membres de cette famille sont répandus dans les zones tropicales et tempérées de la planète, particulièrement en Afrique, et sont absents seulement dans les régions aux climats les plus froids (fig.II.4). Cette famille compte plusieurs genres et espèces différentes. Les genres les plus connues sont *Gnidia* (152 espèces), *Daphne* (90 espèces), *daphnopsis* (73 espèces), *Wikstroemia* (87 espèces) [7,8].

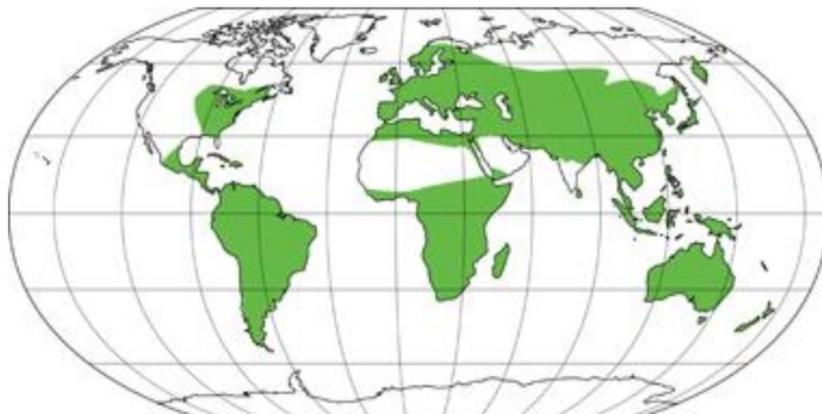


Figure II.4: Carte de répartition mondiale des Thymelaeaceae [9].

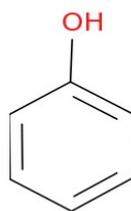
II.3.1. Utilisation des Thymelaeaceae

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. Dans certaines régions méditerranéennes, l'écorce du genre *Daphne* est utilisée pour étourdir chimiquement les poissons [10]. L'écorce de plusieurs genres particulièrement *Wikstroemia*, *Daphne*, *Edgeworthia* et *Thymelaea*, est utilisée pour la fabrication de papier. Les médecines traditionnelles d'un grand nombre de cultures utilisent les Thymelaeaceae pour la préparation de traitements d'une gamme très étendue de troubles ; les emplois comme émétique, purgatif, vésicant et pour le traitement de maladies de la peau. Dans ces applications, les doses sont cependant faibles, afin de favoriser l'effet bénéfique par rapport aux effets secondaires [7].

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 phénoliques les plus représentatifs sont répertoriés.

II.3.2. Composés phénoliques

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires synthétisés par les végétaux, non essentiels à la survie de la plante. Au niveau végétal, les composés phénoliques sont un moyen de défense contre le rayonnement U.V, les agressions par les pathogènes et ils contribuent à la pigmentation des plantes [11,12,13]. Ils sont caractérisés par la présence d'un cycle aromatique et d'un ou plusieurs groupements phénoliques dans leur structure (Fig.II.5) et se différencient par le nombre et l'enchaînement des noyaux aromatiques, le nombre et la position des groupes hydroxyles ainsi que la présence de divers substituant (groupes alkyles, glycosyles, acides organiques...) [11,14,15].

**Figure II.5 :** Structure du phénol [11].

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. 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 constituent un des groupes le plus nombreux et largement distribué dans le royaume des végétaux, avec plus de 8000 structures phénoliques connues. Ce sont des produits du métabolisme secondaire des végétaux et présents dans tous les organes de la plante. Ils possèdent plusieurs groupement phénoliques, avec ou sans d'autres fonctions (OH, carboxyle,...) [16]. Ils sont probablement les composés naturels les plus répandus dans la nature. Les composés polyphénoliques (coumarines, acide *p*-coumarique, flavonoïdes simples et pro-anthocyanidines) forment le groupe des composés phytochimiques le plus important des plantes [17,18].

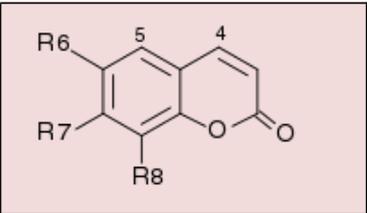
II.3.2.1. Coumarines

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, Apiaceae, Légumineuses, les Fabaceae et les Rutaceae. Elles se trouvent dans toutes les parties de la plante. Les coumarines peuvent également se trouver dans le règne animal (glandes à sécrétion odoriférante du castor) et chez certains microorganismes [1,19].

Ils sont capables de prévenir la peroxydation des lipides membranaires et de capter les radicaux hydroxyles, superoxydes et peroxydes. Les conditions structurales requises pour l'activité antiperoxydante des coumarines sont similaires à celles des flavonoïdes [5].

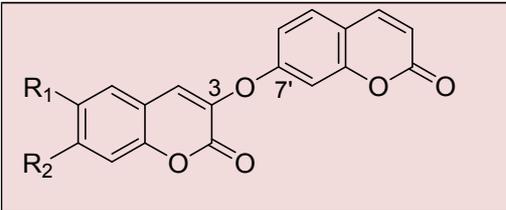
Dans la famille des Thymelaeaceae, on les trouve sous forme de coumarines simples et de bicoumarines (Tableau II.1, 2) [1].

Tableau(II.1): Structures de quelques coumarines.

	R6	R7	R8
Daphnétine	H	OH	OH
Esculétine	OH	OH	H
Scopolétine	OCH ₃	OH	H
Ombelliférone	H	OH	H

Eriocide	OH	<i>O</i> - glucosyl	OH
Daphnine	H	<i>O</i> - glucosyl	OH
acétylumbelliférone	H	OCOCH ₃	H

Tableau(II.2): Structures de quelques bicoumarines.

	R ₁	R ₂
Daphnorétine	OCH ₃	OH
Daphnorine	OCH ₃	<i>O</i> -glucosyl
Edgeworthine	OH	OH
Acétyldaphnorétine	OCH ₃	OCOCH ₃
Diméthyl-daphnorétine	OH	OH

II.3.2.2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal; Presque toujours hydrosolubles, ce sont des pigments quasiment universels des végétaux et sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. Les flavonoïdes sont susceptibles d'assurer la protection des tissus contre les effets nocifs du rayonnement UV ils jouent aussi un rôle dans la défense des plantes contre les micro-organismes pathogènes, dans la fertilité des plantes et dans les interactions plante-microbe. Ces pigments représentent des signaux visuels qui attirent des animaux pollinisateurs (les anthocyanes, les aurones et les chalcones). Les flavonoïdes sont largement abondants dans les légumes, les feuilles (salade, choux, épinards, etc), ainsi que dans les téguments externes des fruits [16].

Les flavonoïdes jouent un rôle très important dans la croissance des plantes, la floraison, la fructification et la défense contre les maladies et les microorganismes. Ils ont également un rôle très important pour la santé humaine. A titre d'exemple, ils sont efficaces pour l'inflammation chronique, les maladies allergiques, les maladies coronariennes et le cancer [20,21].

La structure de base de flavonoïde est le noyau flavane, qui se compose de 15 atomes de carbone disposés en trois cycles (C6-C3-C6) qui sont nommés cycle A, cycle B et cycle C (fig.II.6) Les diverses classes de flavonoïdes diffèrent en fonction de la cyclisation, du degré d'insaturation et d'oxydation du cycle C alors que les composés individuels au sein d'une classe se distinguent par les substitutions des cycles A et B [20,21]. Parmi les nombreuses classes de flavonoïdes, existent : les flavones, flavanols, flavanones, dihydroflavonols, flavan-3-ols, flavane-3,4-diols, chalcones, aurones, anthocyanes et isoflavones (Fig.II.6) [10,16].

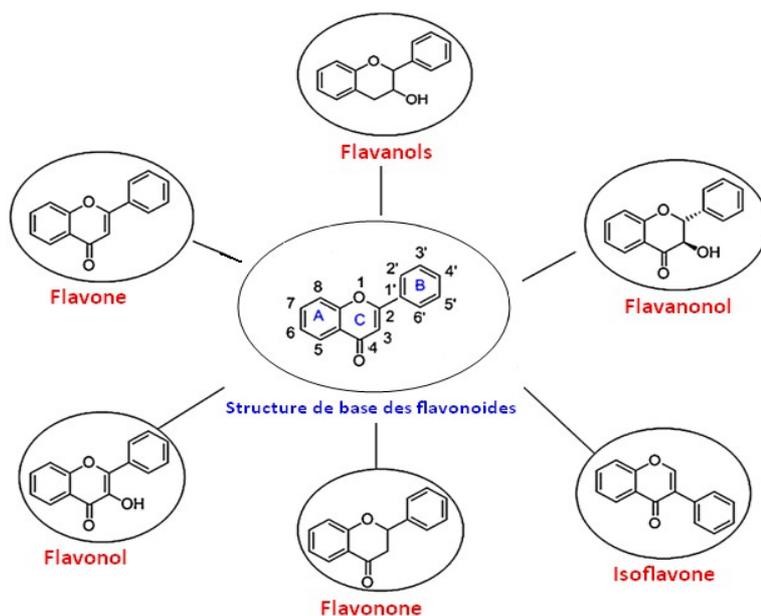
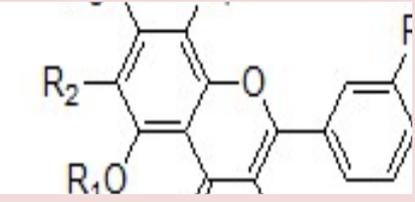


Figure II. 6: Squelette de base des flavonoïdes et ces différentes classes [16].

Les flavonoïdes les plus courants chez les Thymelaeaceae sont répertoriés dans le tableau (II.3).

Tableau(II.3): Structures de quelques flavonoïdes [1].

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
Kaempferol	H	H	H	H	H	OH	OH
Vitexine	H	H	Glucosyl	H	H	OH	H
Isovitexine	H	H	H	H	H	OH	glucosyll
apigénine	H	H	H	H	H	OH	H
Lutéoline	H	H	H	H	OH	OH	H
quercétine	H	H	H	H	OH	OH	OH

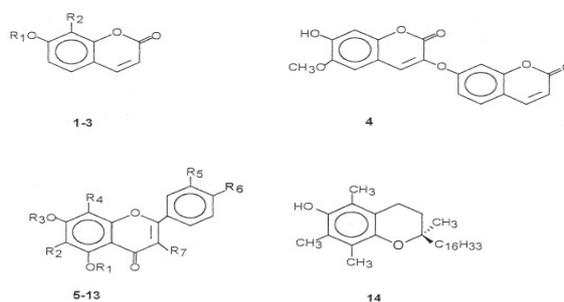
Orientine	H	H	H	glucosyl	OH	OH	H
isoorientine	H	glucosyl	H	H	OH	OH	H
lutéoline 7- <i>O</i> -glucoside	H	H	Glucosyl	H	OH	OH	H
apigénine 7- <i>O</i> -glucoside	H	H	Glucosyl	H	H	OH	H
genkwanine	H	H	CH ₃	H	H	OH	H
5- <i>O</i> -β-D-primeverosylgenkwanine	xyloglucosyl	H	CH ₃	H	H	OH	H

II.4. Composition et utilisation de *Daphne gnidium* L.

II.4.1. Composition chimique

Des études phytochimiques ont révélé que les espèces *Daphne* contiennent une large gamme de composés chimiques y compris les flavonoïdes, les coumarines, les lignines, les sesquiterpènes, les diterpènes, les triterpènes et les stéroïdes. Le groupe chimique majoritaire de *D. gnidium* est représenté par les coumarines, mais il renferme encore des polyphénols, des flavonoïdes, de faible quantité de tanins, les diterpénoïdes, les terpènes et des lignines [22,23].

Selon les données publiées, le *Daphne gnidium* L. contient des coumarines (Daphnétine, daphnine, acétylimbelliférone, daphnorétine) et des flavonoïdes (lutéolin-3',7-di-*O*-glucoside, lutéoline, orientine, isoorientine, quercétine, apigénine-7-*O*-glucoside, genkwanine, 5-*O*-β-D-primeverosylgenkwanine, 2,5,7,4'-tétrahydroxyisoflavanol) (fig II.7) [24]. Les graines et les écorces des différentes espèces du *Daphné*, renferment des diterpènes, la daphnétoxine (écorce) et la mézéréine graines [4, 25]. 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.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
1-daphnetin	H	OH					
2-daphnin	Glucosyl	OH					
3-acetylumbelpriferon	COCH ₃	H					
4-daphnoretin							
5-apigenin	H	H	H	H	H	OH	H
6-luteolin	H	H	H	H	OH	OH	H
7-quercetin	H	H	H	H	OH	OH	OH
8-orientin	H	H	H	glucosyl	OH	OH	H
9-isorientin	H	glucosyl	H	H	OH	OH	H
10-luteolin 7-O-glucoside	H	H	Glucosyl	H	OH	OH	H
11 -apigenin 7-O-glucoside	H	H	Glucosyl	H	H	OH	H
1 -apigenin 7-O-glucoside	H	H	Glucosyl	H	H	OH	H
12-genkwanin	H	H	CH ₃	H	H	OH	H
13-5-β-O-primeverosyl genkwanine	Xyloglucosyl	H	CH ₃	H	H	OH	H
14-α-tocopherol							

Figure II.7 : Structure des principaux composés présents dans les extraits de *Daphnegnidium* L [24].

II.4.2. Différentes utilisations de la plante

De nombreuses recherches effectuées sur les différentes parties de *Daphne gnidium* L. soulignent que cette plante possède un nombre important de propriétés pharmacologiques [26] :

Dans la pharmacopée traditionnelle, le *Daphne gnidium* L. 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 [27]. Cette plante est également importante pour ses propriétés *antioxydantes* et *antibactériennes* [28, 22,24]. En médecine traditionnelle, l'infusion des feuilles est utilisée comme agent *hypoglycémiant* [16,29].

De récente étude in vitro a montré une **activité anti-inflammatoire** de l'extrait acétate d'éthyle des feuilles de *Daphne gnidium* L [16,23]. Une activité antimicrobienne a été exercée par les coumarines et les flavonoïdes des tiges de *Daphne gnidium* L. et peuvent même agir sur la stimulation ou la suppression de la réponse immunitaire [16]. Les extraits de feuilles de *daphné gnidium* ont

montré une activité **anti-leucémique** marquée en perturbant le cycle cellulaire de K562 et par l'inhibition de la P- glycoprotéine humaine dans la lignée cellulaire K562 /R7 [30].

Cependant, certains composés de ses feuilles tels que le daphnorétine (coumarine) et l'apigénine (flavone) ont montré une activité **anti-tumorale** [16]. De plus, l'évaluation de l'activité anticancéreuse des extraits de feuilles de daphné gnidium a laissé voir une inhibition de la prolifération des lignées cellulaires de mélanome (B16 F0 et B16 F10), à une concentration de 100 µg/mL [27,31]. Chaouki et ses collaborateurs, (2014) ont rapporté que l'extrait d'acétate d'éthyle des racines de daphné gnidium exerce un effet apoptotique et antiprolifératif sur les cellules du cancer du poumon et de l'hépatome in vitro [26].

Quatre dérivés des diterpènes de Daphnane, à savoir, la daphnétoxine, la gnidicine, la gniditrine et l'excoécariatoxine, ont manifesté une bonne activité **antivirale** [32].

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 phytopharmaceutique ; ce qui n'est pas le cas pour le domaine de l'électrochimie. Raison pour laquelle, nous avons choisi de tester la poudre des feuilles séchées de cette plante riche en polyphénols, particulièrement les coumarines et les flavonoïdes comme additif naturel en substituant les additifs synthétiques habituellement utilisés dans le bain de Watts, dans le but d'étudier son effet sur les propriétés des dépôts du nickel .

Références bibliographiques

- [1] H. Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium* L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945-Guelma, (2018).
- [2] L. Messai, Étude phytochimique d'une plante médicinale de l'Est Algérien (*artemisia herba alba*). Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] S. Abetti, Etude phytochimique et pouvoirs antioxydant et vasodilatateur des extraits de trois plantes du nord de Maroc (*Daphnegnidium*, *Origanumelongatum*, *Cistussalviifolius*, mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, (2014).
- [6] 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).
- [7] F. Benkezzim, L. Derradji, Contribution à l'étude phytochimique et l'évaluation des activités biologiques des extraits aqueux, méthanolique et alcaloïdique de deux plantes médicinales *Daphne gnidium* (L.) et *Ephedra alata alenda*, Mémoire de master, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, (2017).
- [8] D. MelleKaziTani, Contribution à l'étude chimique et activités antioxydantes de *Daphne gnidium* L. de la région de Tlemcen, Mémoire de master, Université Abou bekr belkaid - Tlemcen, (2018).
- [9] D. Ouzlifi, Contribution a une etude morphometrique de *daphne gniduum* L. (THYMELEACEES) dans la region de tlemcen ,mémoire de master , Université Abou bekr belkaid-Tlemcen , (2015).
- [10] J. Bruneton, Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales. 3^e édition, Technique & Documentation, Paris, pp. 274, (1999) 654-655.

- [11] N. M'Hiri , Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange «Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone, Thèse de Doctorat, Université de Carthage, (2016).
- [12] C .Manach, A .Scalbert, C. Morand, C .Remesy, L. Jimenez, Polyphenols: food sources and bioavailability. *Journal of Clinical Nutrition*. 79 (5), (2004), 727-747.
- [13] I. Ignat, I .Volf, V. A. Popa, critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*. 126, (2011), 1821-1835.
- [14] J.J .Macheix, A .Fleuriet , P .Sarni-Manchado. Composés phénoliques dans la plante-Structure, biosynthèse, répartition et rôles. In *Les polyphénols en agroalimentaire*, P .Sarni-Manchado, V .Cheynier, Eds. Paris: Lavoisier. 1-28, (2006) ,398 p.
- [15] P .Hollman , A .Cassidy, B. Comte , T .Hatzold , M .Heinonen , E .Richling. Antioxidant activity of polyphenols and cardiovascular health: application of the passclaim criteria. *Journal of Nutrition*, 29, (2010), 989-1009.
- [16] D. Ameni, Effets Antioxydants des Extraits de la plante médicinale *Daphnegnidium* L. utilisée en Algérie, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2015).
- [17] F.N. Muanda, Identification de polyphenols, evaluation de leur activite antioxydante et etude de leurs propriétés biologiques, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2010).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] M.M. DIF, Etude écologique phytochimique et valorisation des plantes médicinales des monts de tessala (W.de Sidi Bel-Abbés, Algérie NW): cas de *Daphne gnidium* L, Thèse de doctorat, Université Djillali liabes de sidi Bel - Abbés, (2015).

- [21] R. Lehout, M. Laib, Comparaison de trois méthodes d'extraction des composés phénoliques et des flavonoïdes à partir de la plante médicinale : *Artemisia herbaalba* Asso, Mémoire de master, Université des Frères Mentouri-Constantine, (2015).
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] M. Deian, A. Rosa, V. Casu, F. Cottiglia, L. Bonsignore, and M.A. Dessì, Chemical Composition and Antioxidant Activity of Extracts from *Daphne gnidium* L. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, 80 (2003) 65-70.
- [25] 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.
- [26] L. Belaidene & M. Bouali, Evaluation d'une activité anti-inflammatoire d'une plante médicinale, Mémoire de Master, université A.MIA-Béjaia, (2018).
- [27] D. Cardon, C. Andary, New historical and chemical information on a wild mediterranean dye-plant, *Daphne gnidium*, *Dyes in History and Archaeology*, Archetype Publications, London, 16-17, (2001), P.9.
- [28] 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).
- [29] 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.
- [30] F. Chaabane, M. Krifa, E. Matera, A. Loussaeif, 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.
- [31] F. Chaabane, A. Pinon, A.A. Simon, K. Ghedira et L. Chekir Ghedira,

phytochemical potential of *Daphne gnidium* in inhibiting growth of melanoma cells and enhancing melanogenesis of B 16 -F0 melanoma. *Cell Biochemistry and Function* .31(6) , (2013) ,460-467.

- [32] v. Vidal, O. Potterat, S. Louvel, F. Hamy, M. Mojarrab, J.J. Sanglier, T. Klimkait et M. Hamburger, Library-Based Discovery and Characterization of Daphnane Diterpenes as potent and selective HIV Inhibitors in *Daphne gnidium*. *Journal of Natural Products*. 75, (2012), 414-419.

Chapitre III

Matériel et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous donnons une description générale des différentes techniques et conditions expérimentales employées dans cette étude:

- Les techniques d'études phytochimiques permettent de détailler les étapes de préparation des échantillons, les méthodes d'extraction et les techniques spectroscopiques utilisées pour identifier les polyphénols de la plante *Daphne gnidium L.*;
- Les méthodes électrochimiques : l'électrodéposition et la voltampérométrie cyclique, sont utilisées pour évaluer le comportement électrochimique du bain électrolytique en présence des additifs synthétiques et naturels;
- Des analyses de surface sont utilisées pour étudier l'aspect, l'adhérence et la morphologie des dépôts.

III.1.Partie Phytochimie

III.1.1.Préparation des échantillons

III.1.1.1.Récolte et broyage

La récolte des plantes médicinales est une étape très importante, notamment en médecine traditionnelle. Elle doit être effectuée au moment le plus favorable afin de conserver l'efficacité des principes actifs. Certaines plantes peuvent être cueillies toute l'année, mais la plupart doivent être récoltées à un moment précis de leur croissance pour être utilisées immédiatement ou conservées [1].

L'espèce végétale *Daphne gnidium L* (DG) a été recueillie à la banlieue de la ville de Guelma (Est de l'Algérie) au mois de février 2019. La récolte a été faite en une fois et en quantité suffisante pour pouvoir étudier un échantillon unique non soumis aux variations de saisons. Les feuilles de la plante ont été séchées pendant une semaine à l'ombre (l'air libre) à température ambiante. Après le séchage les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur réglé à une certaine vitesse jusqu'à obtenir une poudre fine (Fig.III.1).



Figure III.1: Broyeur (POLYMIX, PX-MFC 90D).

Laboratoire de chimie appliquée (LCA) université 8 Mai 1945 Guelma.

III.1.1.2.Macération et évaporation

Une quantité de poudre DG a été soumise à la macération (extraction solide -liquide utilisée pour l'extraction de composés sensibles à la chaleur) dans un mélange de solvants hydro alcoolique méthanol/eau (80/20 V/ V). La macération a duré environ 48 heures à température ambiante. Après filtration, le résidu de la plante est soumis à une deuxième macération pendant 24 heures dans les mêmes conditions (fig.III.2).



Figure III.2 : Macération et filtration.

Enfin, les filtrats sont réunis et le méthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif (fig.III.3) pour obtenir un extrait aqueux subi par la suite des extractions liquide-liquide [2].

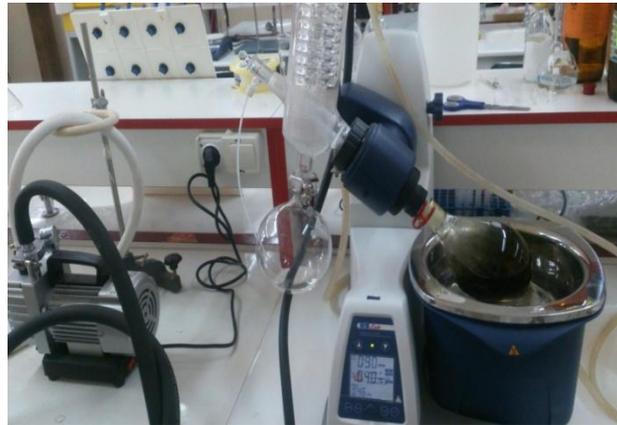


Figure III.3 : Evaporateur rotatif (RS lab MODEL RS 100-PRO).

Laboratoire pédagogique université 8 Mai 1945 Guelma.

L'extrait aqueux obtenu après macération de la poudre des feuilles de DG, filtration et évaporation du méthanol est soumis à la lyophilisation (fig.III.4) 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 obtenu (extrait brut sec DGL) est utilisé directement comme additif dans le bain de watts.

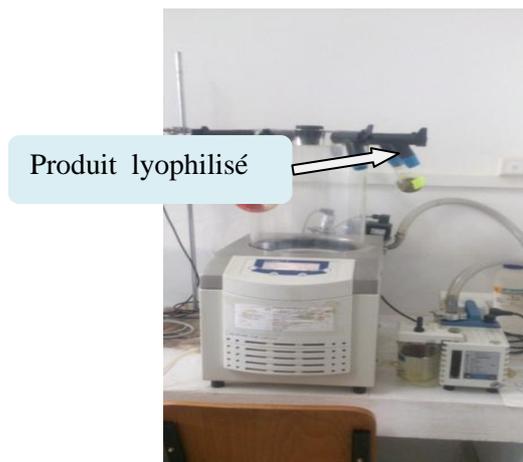


Figure III.4 : Lyophilisateur (CHRIST) ALPHA 1-2 LD PLUS.

Laboratoire de chimie appliquée (LCA) université 8 Mai 1945 Guelma.

III.1.1.3.Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant est une méthode physico-chimique permettant d'extraire un ou plusieurs constituants dans un mélange. Elle est basée sur le transfert d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique [1,3].

i) Après l'étape de macération et évaporation de MeOH, le mélange aqueux subit une extraction liquide-liquide à l'aide d'une ampoule à décanter par six solvant organique de polarité croissante (éther de pétrole, heptane, n-hexane, éther diéthylique, chloroforme, acétate d'éthyle).

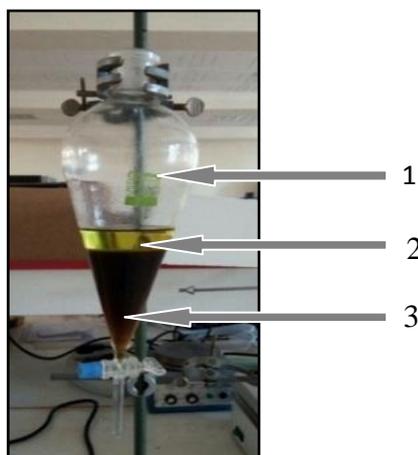


Figure III.5: Extraction dans une ampoule à décanter.

1: Ampoule a décanté ; **2:** Phase organique ; **3:** Phase aqueuse.

ii) A la fin de cette étape d'extraction, six phases organiques et une phase aqueuse, ont été obtenues. Les solvants organiques apolaires servent à éliminer les composés apolaires (cires, huiles, stérols, chlorophylle...) [4].

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

A partir de la phase aqueuse obtenue après extraction, nous avons purifié un produit (DGP) qui a été testé par la suite, pour son rôle d'additif dans le bain de Watts.

iv) La poudre des feuilles séchées de la plante (DG), 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.Méthodes d'analyse physico-chimique

III.1.2.1.Chromatographie sur couche mince (CCM)

Une plaque de CCM se compose d'un support en aluminium, en verre ou en plastique, sur lequel est fixé une fine couche d'un milieu de sorption (silice, cellulose, alumine, polyamides...) comme phase stationnaire. On la place en position verticale ou légèrement inclinée dans une cuve en verre. Elle repose contre l'une des parois et est immergée d'environ 0,5 cm dans une phase mobile liquide (l'éluant), qui est constituée d'un ou plusieurs solvants, et dont les vapeurs auront préalablement saturé la cuve fermée. L'échantillon à étudier, déposé à l'état liquide par une micropipette et éventuellement séché, sera plus ou moins entraîné par capillarité de la phase mobile vers le haut de la plaque. Le comportement de chaque molécule sur la plaque dépend des interactions existant entre soluté, phase mobile et phase stationnaire [5,6].

L'analyse par CCM dans notre étude a été réalisée sur le produit lyophilisé (DGL) et le produit purifié (DGP) de la phase aqueuse obtenue après l'extraction liquide-liquide. Une faible quantité de ces produits est solubilisée dans le méthanol (1-2ml). Le témoin utilisé est un produit pur obtenu précédemment de cette même plante (étude antérieure). Les échantillons sont disposés sur une plaque CCM de silice sur support en aluminium. L'éluant utilisé est un mélange chloroforme/méthanol dans le rapport 85/15 en volumes. Après migration et séchage de la plaque CCM, on procède à la visualisation du chromatogramme par une lampe UV aux deux longueurs d'onde 254nm et 312 nm. Le composé d'intérêt a été repéré dans par comparaison des rapports frontaux et fluorescence UV.

III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} . 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 ($1/\lambda$) (fig.III.6) [7].



Figure III.6 : Spectrophotomètre Infrarouge (Argilent Cary 630 FTIR).

Laboratoire pédagogique université 8 Mai 1945 Guelma.

Les composés DG, DGL et DGP sous forme de poudre, ont été analysés par IR à l'état solide.

L'échantillon est placé dans le compartiment de mesure du spectrophotomètre sur le trajet du faisceau incident. Les spectres sont enregistrés en transmittance.

III.1.2.3.Spectrophotométrie UV visible

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm). Un spectre UV-visible comporte toujours une longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale (A_{\max}). λ_{\max} est une grandeur caractéristique du composé analysé. Elle peut donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution. Cependant des molécules proches peuvent avoir des λ_{\max} très similaires. La forme du spectre a aussi son importance. Il peut exister des maxima locaux (plusieurs pics) également caractéristiques du composé.



Figure III.7 : Spectrophotométrie UV visible (HACH LANGE).
Laboratoire pédagogique université 8 Mai 1945 Guelma.

La poudre de nos échantillons DGL et DGP, a été analysée par UV-visible après dissolution dans le méthanol. L'échantillon liquide est placé dans une cuve en quartz compartiment de mesure du spectrophotomètre sur le trajet du faisceau incident. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

III.2. Partie Electrochimie

III.2.1.Préparation des substrats

Le substrat choisi est le cuivre sous forme de plaques de surface ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ et $2 \times 4 \text{ cm}^2$). Avant l'électrodéposition, les surfaces des substrats sont polies mécaniquement avec du papier abrasif de granulométries décroissantes (800, 1200, 2000) puis dégraissés chimiquement avec de l'acide nitrique dilué (10 % HNO_3) et enfin nettoyés au détergent rincés à l'eau distillée et soigneusement séchés au papier absorbant et conservées à l'abri de l'air.

III.2.1 L'électrolyte

La composition de l'électrolyte utilisé dans notre étude (bain de Watts) ainsi que les additifs synthétiques et naturels utilisés, les différents bains utilisés et les conditions de travail sont présentés respectivement dans les tableaux (III.1, III.2, III.3).

La préparation de cet électrolyte est assez délicate, la procédure est comme suit:

- Remplie la cuve à moitié avec de l'eau distillé ;
- Ajouter le sulfate de nickel par portions en agitant, ne dissoudre la quantité suivante qu'après dissolution complété ;
- Ajouter le chlorure de nickel par portion en agitant, ne dissoudre la quantité suivant qu'après dissolution complète ;

- Dissoudre l'acide borique (H_3BO_3) séparément dans de l'eau déminéralisé préalablement chauffée à $60^\circ C$, après dissolution et refroidissement ajouter la solution dans le bain du nickel;
- Ajouter de l'eau au 4/5 du volume de la cuve ;
- Ajuster le pH au volume prévu ; si le pH est trop acide, utiliser du carbonate de nickel ou de la soude à 5%.

Tableau(III.1) : Bain de watts et les différents additifs utilisés.

Bains de watts	
Composés	Concentration
Sulfate de nickel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	200 g/L
Chlorure de nickel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	40 g /L
Acide borique (H_3BO_3)	30 g/L
Les additifs synthétiques	
Composés	Concentration
Dodécyl sulfate de sodium (SDS)	1 g/L
Glycérol (GLY)	16 ml/L
Formaldéhyde (FA)	6 ml/L
Les additifs naturels	
Composés	Concentration
<i>Daphne gnidium L.</i> poudre (DG)	10 g/L
<i>Daphne gnidium L.</i> lyophilisé (DGL)	2,5 g/L
<i>Daphne gnidium L.</i> pur (DGP)	1,5 g/L

Tableau(III.2): Les différents bains utilisés.

Bain de watts	Agent Mouillant	Brillanteur primaire	Brillanteur secondaire
W	/	/	/
W	SDS	GLY	/
W	SDS	GLY	FA
W	SDS	GLY	DG
W	SDS	GLY	DGL
W	SDS	GLY	DGP

Tableau(III.3): Les conditions de travail.

Paramètre d'électrolyse	Condition
Densité de courant (j)	4 A/dm ²
pH	3-4
Temps (t)	3 min
Température (T)	58-60 °C

III.2.2. Montage expérimental pour l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés spécifiques, difficile à obtenir par d'autres méthodes. Elle consiste à élaborer par voie électrolytique sur une surface conductrice, un ou plusieurs dépôts métalliques, elle est basée sur le principe d'électrolyse qui se réalise lorsque deux électrodes sont immergées dans un récipient contenant un liquide conducteur ionique et qu'elles sont reliées à un générateur de courant continu [8].

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* [9].

La cellule que nous avons utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques lors de l'étude de l'influence de différents paramètres d'électrolyse est présentée sur la figure III.8. Elle comprend un compartiment en verre contenant l'électrolyte dans lequel le substrat en cuivre et l'électrode de nickel massif sont immergés. Le substrat en cuivre (cathode) est branché au pôle négatif du générateur du courant continu alors que l'électrode de nickel (tige de nickel 99% de pureté) a été utilisée comme anode est branchée au pôle positif.

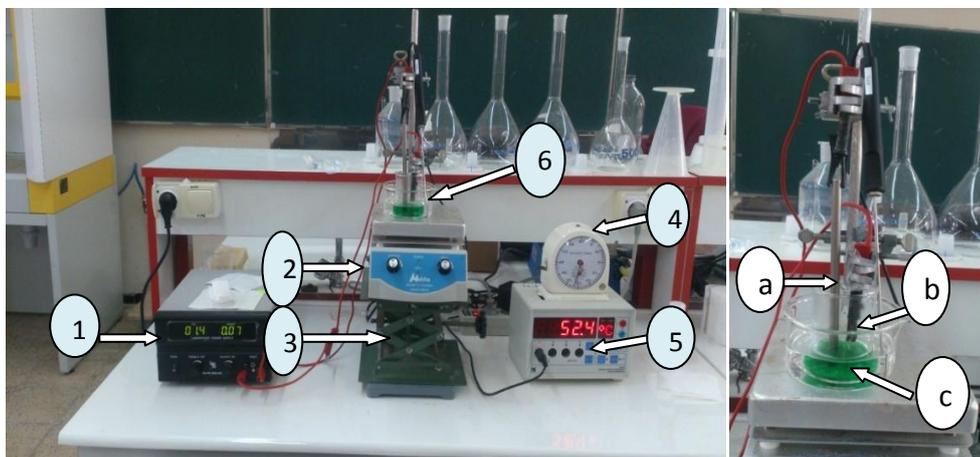


Figure III.8 : Dispositif expérimentale pour l'électrodéposition du nickel.

1: alimentation stabilisée ; **2:** agitateurs magnétiques ; **3:** support mobil ; **4:** chronomètres ; **5:** thermocouple; **6:** cellule (**a:** tige de nickel ; **b:** plaque de cuivre ; **c:** bain marie contenant la solution électrolytique).

III.2.3. Montage expérimental pour l'étude cinétique

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour procurer de l'information à propos des réactions électrochimiques. Le principe général de la voltampérométrie cyclique est

l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi de tracer des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction d'un composé (fig.III.9) [10].

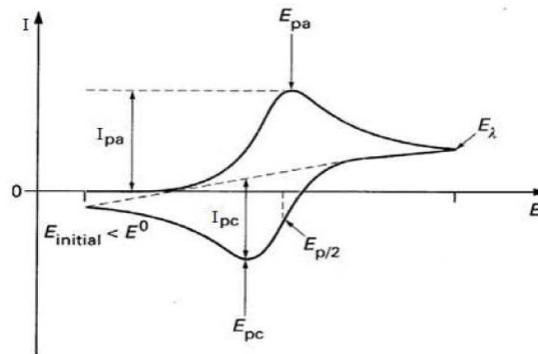


Figure III.9 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique [2].

I_{pa} : courant anodique ;

I_{pc} : courant cathodique ;

E_{pa} : potentiel d'oxydation anodique ;

E_{pc} : potentiel de réduction cathodique.

$E_{p/2}$: Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique.

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 Versa STAT3 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 . Cet analyse a été effectuée au niveau du laboratoire d'analyse industrielle et génie des matériaux (LAIGM université 8 Mai 1945 Guelma).

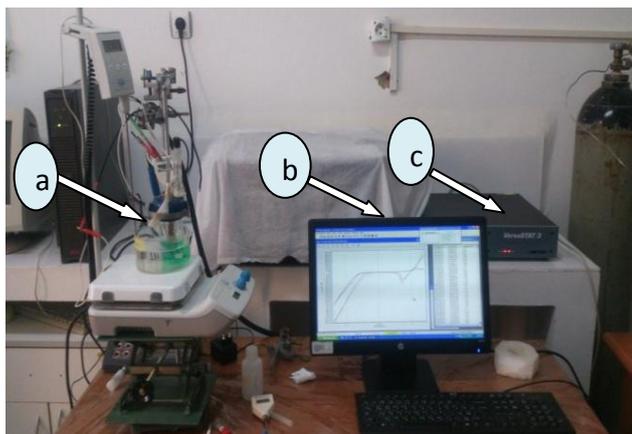


Figure III.10 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique (Versa STAT 3).

a: cellule électrochimique ; **b:** microordinateur ; **c:** potentiostat-galvanostat.

III.2.4. Cellule Electrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre à trois électrodes (fig.III.10. a): Une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence.

i) Electrode de référence

L'électrode de référence est un composant clé dans toute cellule voltampérométrique. Elle possède un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. De ce fait, le potentiel mesuré entre une électrode indicatrice et une électrode de référence est uniquement représentatif de la réponse de l'électrode indicatrice. L'électrode de référence utilisée au cours de nos manipulations 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) [11].

ii) La contre électrode

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. La jonction avec le bain complet est effectuée grâce à un verre fritté permettant le passage du courant. En raison de la formation d'oxydes sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées, car elles sont inertes. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine [12].

iii) L'électrode de travail

C'est l'électrode dont la surface sert, dans notre cas, de site pour la réduction d'ions métalliques en solution. 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 [13].

III.3. Analyse de surface des dépôts

III.3.1. Mesure de la brillance

La brillance est la mesure de la quantité de lumière réfléchiée par une surface. Les variables qui affectent la brillance sont : l'indice de réfraction du matériau, l'angle de lumière incidente et la topographie de la surface (structure, texture lisse ou rugueuse).

Les matériaux à surface lisse semblent brillants, alors que les surfaces rugueuses, qui ne réfléchissent pas ou peu de lumière, paraissent mates et ternes [2].

La brillance des dépôts de nickel, dans notre étude a été estimée visuellement et mesurée par l'usage d'un brillance-mètre HORIBA Gloss Checker IG-331 avec un faisceau de lumière blanche étendue et un angle de mesure de 80° et une gamme de mesure limitée entre (0 -199 GU) ; mesure effectuée au laboratoire d'analyse (LAIGM université 8 Mai 1945 Guelma) (fig.III.11). 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.



Figure III.11: Brillance-mètre (HORIBA Gloss Checker IG-331).

III.3.2. Mesure de l'adhérence au substrat

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant (30-60min) à une température qui dépend du métal de base (cas du cuivre à 300°C) (Fig. III.12). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures en utilisant un microscope optique [14].



Figure III.12 : four (Nabertherm).

Laboratoire pédagogique université 8 Mai 1945 Guelma.

III.3.3.Morphologie

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. Afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie.

L'examen morphologique des dépôts de nickel préparés lors de cette étude, a été effectué au niveau du Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM) université 8 Mai 1945 Guelma. Cet examen a été effectué à l'aide d'un microscope optique BA31Met (fig.III.13); construit Par Motic, est un microscope métallurgique qui peut opérer tous les matériaux opaques comme des miner ais et échantillons en métal avec la facilité et l'efficacité. Il comporte un système optique d'infini corrigé par couleur qui emploie un N-WF 10X/20mm, avec l'ajustement de dioptre, oculaire. En outre, il fournit un mouvement coaxial; course de 30mm; foyer fin avec l'incrèment de minimum de 2mm [15].

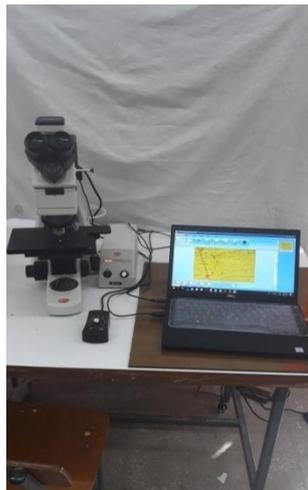


Figure III.13 : Microscope optique (Motic BA31Met).

LMANM université 8 Mai 1945 Guelma.

Références bibliographiques

- [1] Z. Ordjini, Isolement de la daphnétine et étude de sa complexation avec le nickel, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [2] H. Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [3] S.A. El habiri, Extraction liquide -liquide de Samarium(III) par le D₂EHPA, TBP, TOP, D₂EHPA/TBP & D₂EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D₂EHPA, Mémoire de Master, Université abou bakr belkaid-Tlemcen, (2014).
- [4] 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).
- [5] A. DIDI, Étude de l'activité antioxydante des flavonoïdes de l'Arbutus unedo et du Dapline gaidium L. de la région de Tlemcen, Mémoire de Magister, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, (2009).
- [6] T. Hennebelle, Investigation chimique et chimiotaxonomique et pharmacologique de Lamiales productrices d'antioxydants, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, (2006).
- [7] S. Saadoune, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2010).
- [8] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, Mémoire de Magister, Université 8mai 1945 Guelma, (2006).
- [9] J. Picaut, Dépôts électrolytiques des métaux nobles, Techniques de l'ingénieur, M 1625, (1998).
- [10] M. Bouaoud, Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2014).
- [11] I. Djaghout, Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2016).
- [12] Z. Fekih, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, (2013).
- [13] S. Boudinar, Electrodeposition du système manganèse-bismuth: cinétique du dépôt, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).
- [14] A. Mekkaoui, Electrodeposition caractérisation couches minces nanostructures a base d'oxydes, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, (2018).
- [15] B. Ourak, B. Zouaoui, Caractérisation électrochimique d'un dépôt à base de fer obtenu par projection flamme-poudre sur un substrat en acier, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2017).

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Dans la première partie de ce chapitre, une étude spectroscopique a été menée pour identifier des composés isolés de la plante *Daphne gnidium*L. . Dans une deuxième partie une étude électrochimique par voltammétrie cyclique sera effectuée afin de déterminer l'influence de différents additifs synthétiques et naturels utilisés dans le bain de nickelage sur la cinétique du processus de d'électrodéposition. La dernière partie concernera l'effet des additifs utilisés sur les propriétés des dépôts électrolytique de nickel.

III.1. Analyse physico-chimique

III.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Une molécule est caractérisée par CCM en fonction de sa fluorescence sous UV et par son rapport frontal ($R_f = \frac{\text{distance parcourue par le soluté}}{\text{distance parcourue par le solvant}}$).

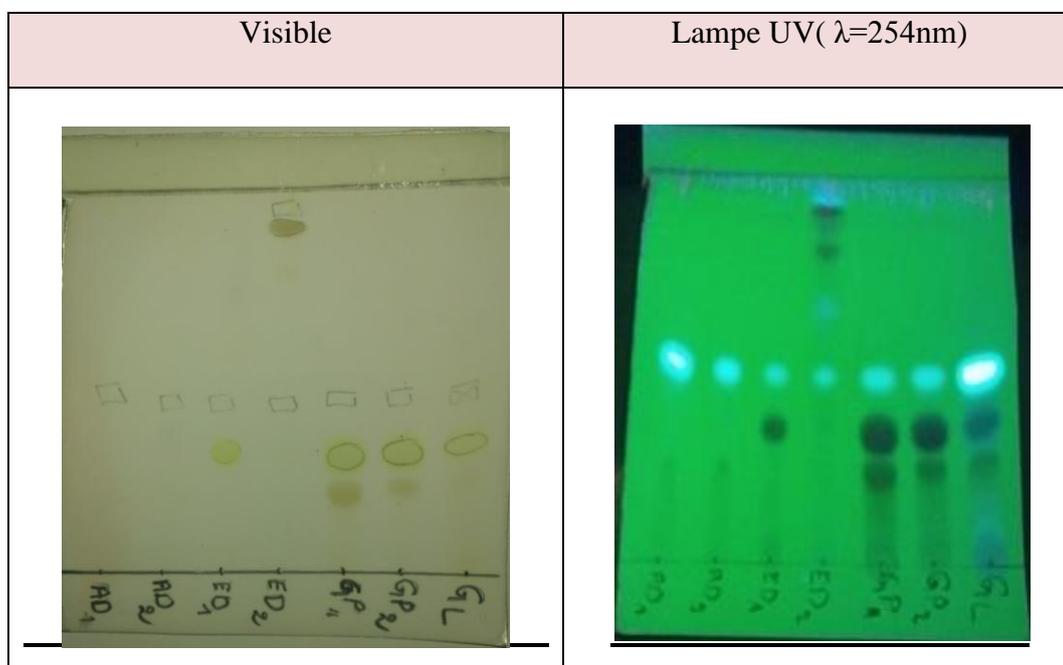


Figure IV.1 : Plaque CCM, du DG purifié et des produits synthétisés, examinée au visible puis sous UV.

Tableau (IV.1) : Résultats de la chromatographie sur couche mince dans l'éluant (Chloroforme/méthanol/ 85/15(v/v))

Produit	Rapport frontale (Rf)	Visible	Lampe UV (254nm)
G _L	0,38	Jaune clair	Bleu foncé
	0,52	/	Bleu fluorescent
GP ₂	0,26	Jaune clair	Gris foncé
	0,37	Jaune clair	Bleu fluorescent
GP ₁	0,25	Jaune foncé	Gris foncé
	0,35	Jaune clair	Bleu fluorescent
ED ₂	0,48	/	Gris foncé
	0,94	Jaune foncé	Bleu fluorescent
ED ₁	0,35	Jaune clair	Gris foncé
	0,52	/	Bleu fluorescent
AD ₂	0,48	/	Bleu fluorescent
AD ₁	0.50	/	Bleu fluorescent

L'étude des taches, des deux plaques, apparues pour chaque échantillon montre que pour tout les échantillons sur la plaque CCM, les tâches sous UV (254 nm), apparait de couleur bleue fluorescente ce qui prouve que ces molécules fait partie des coumarines [1].

IV.2. Étude spectroscopique

Afin d'optimiser les additifs les plus importants qui influents sur le procédé d'électrodéposition du nickel sur le cuivre, nous avons étudié l'effet de quelques additifs en tant que brillanteur secondaire synthétique (Formaldéhyde) et des brillanteurs secondaire naturels tels que : la poudre des feuilles séchées de *Daphne gnidium*L.(DG), l'extrait brut obtenu après macération évaporation et lyophilisation (DGL) et le produit pur obtenu après extraction liquide-liquide et purification (DGP).

Ces additifs sont utilisés en tant que brillanteurs secondaire dans le bain de watts pour voir leur influence sur la cinétique de l'électrodéposition et leur effet sur la qualité du dépôt de nickel.

IV.2.1 Analyse spectrale par infrarouge de DG

Le spectre IR (fig. IV.2) du produit DG montre la présence des groupements fonctionnels portés dans le tableau IV.2.

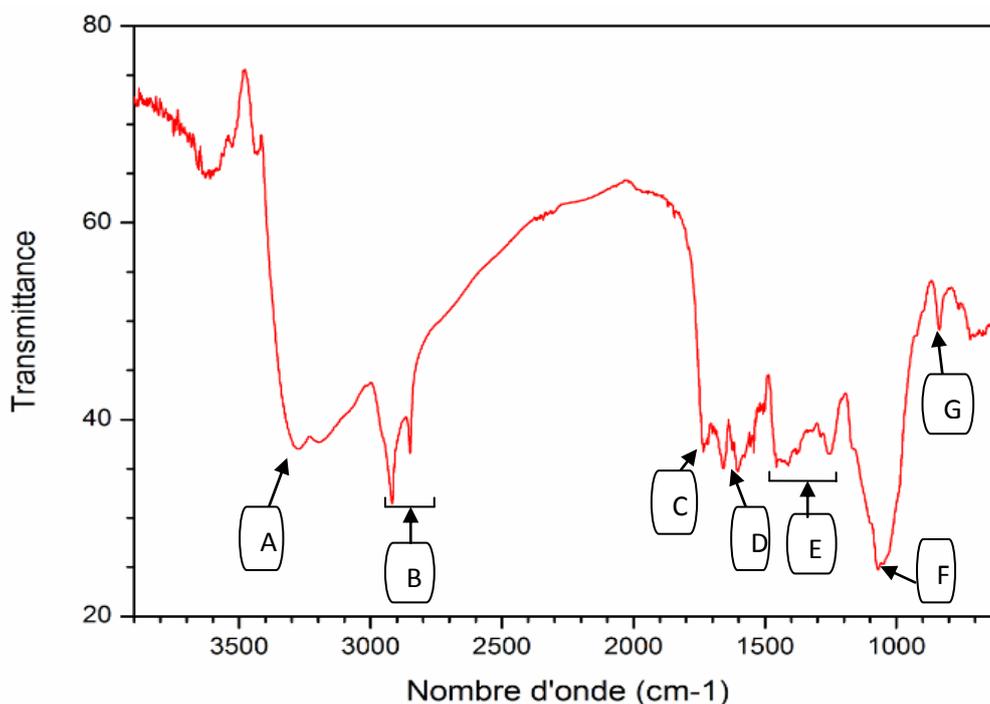


Figure IV.2: Spectre IR du composé DG.

Tableau (IV. 2): Attribution des groupements fonctionnels de produit DG.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution des pics
A	3400	O-H vibration d'élongation Bande large et forte
B	2840-2910	C-H bande de l'élongation
C	1660	Bande du carbonyle, C=O, conjugué avec les doubles liaisons du cycle)
D	1600	C=C vibration d'élongation Double liaison aromatique (plusieurs bandes).
E	1300-1400	C-O de la fonction ester, plusieurs bandes.
F	1100	C-C vibration d'élongation
G	850	Cycle de Benzène vibration de déformation

La littérature montre que le *Daphne gnidium*L est très riche en composés polyphénoliques, surtout les coumarines et les flavonoides [2]. L'analyse du spectre IR de DG montre l'existence des bandes d'absorption caractéristique de la structure d'une coumarine avec la présence d'autres bandes [1].

IV.2.2. Analyse spectrale par infrarouge de DGP

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

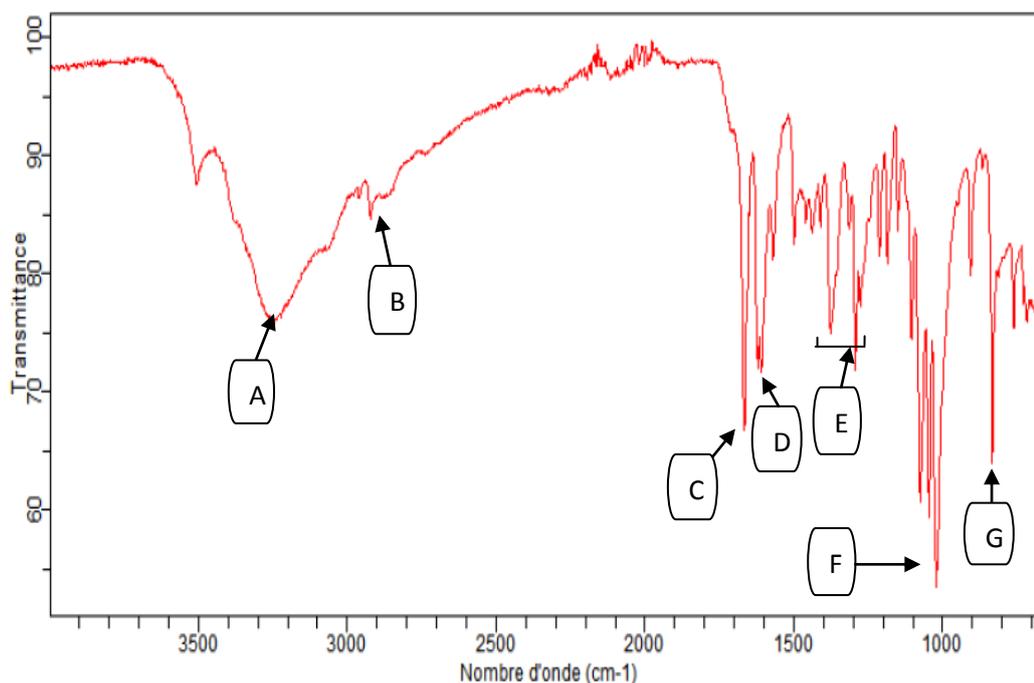


Figure IV.3: Spectre IR du composé DGP.

Tableau (IV. 3) : Attribution des groupements fonctionnels de produit DGP

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution des pics
A	3300	O-H vibration d'élongation Bande large et forte
B	2900	C-H bande d'élongation
C	1660	Bande du carbonyle, C=O, conjugué avec les doubles liaisons du cycle)
D	1600	C=C vibration d'élongation Double liaison aromatique (plusieurs bandes).
E	1350-1400	C-O de la fonction ester, plusieurs bandes.
F	1100	C-C vibration d'élongation
G	850	Benzène vibration de déformation

IV.2.3. Analyse spectrale par infrarouge de DGL

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

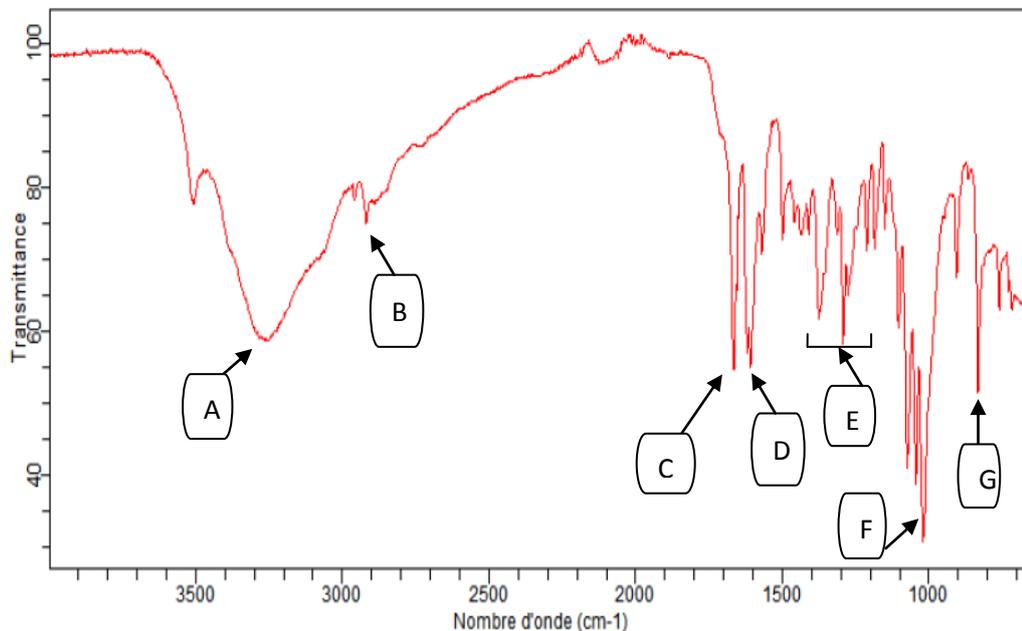


Figure IV.4: Spectre IR du composé DGL.

Tableau (IV. 4): Attribution des groupements fonctionnels de produit DGL

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution des pics
A	3300	O-H vibration d'élongation Bande large et forte
B	2900	C-H bande d'élongation
C	1660	Bande du carbonyle, C=O, conjugué avec les doubles liaisons du cycle)
D	1600	C=C vibration d'élongation Double liaison aromatique (plusieurs bandes).
E	1300-1400	C-O de la fonction ester, plusieurs bandes.
F	1100	C-C vibration d'élongation
G	850	Benzène vibration de déformation

Après l'analyse des spectres IR des composés DGP et DGL on peut conclure d'après ces données qu'il ya une conservation des pic caractéristiques de la structure coumarinique dont la structure et même le nom sera déterminée ultérieurement, en procédant à des analyses par RMN et par spectrométrie de masse [1,3,4].

IV.2.4. Analyse spectrale par UV. Visible de DGL

Les coumarines ont un spectre UV caractéristique, fortement influencé par la nature et la position des substituants. Pour la coumarine, les absorptions maximales sont présentées dans deux bandes en 276 nm et 311 nm. La présence des substituants alkylés induit par des modifications des valeurs de la bande en 311nm vers 350 nm [1].

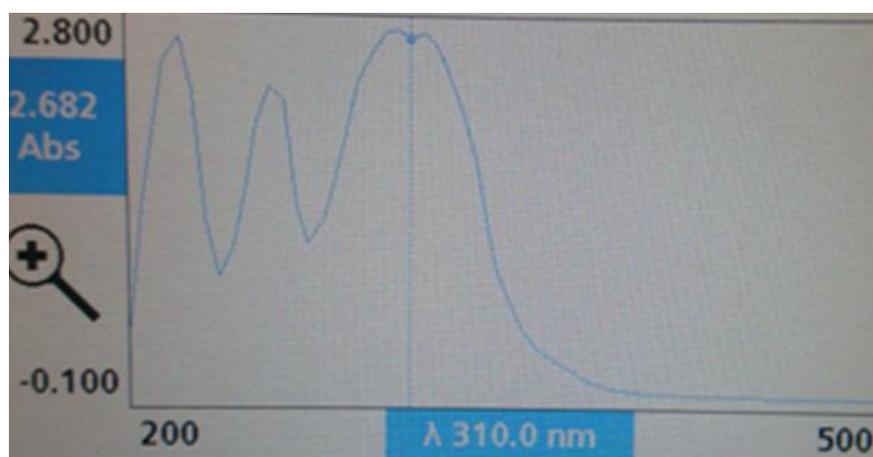


Figure IV.5: Spectre UV-Visible du composé DGL.

Sur le spectre UV-VIS de composé DGL(Fig.IV.5), on décerne trois bandes l'une à 210 nm , 230nm et l'autre à 310 nm. Une étude a été menée par (H.Rafie et al. 1985) et (M. S. Khaikin et al . 1968) [5 ,6]) sur les coumarines indique que les drivées des coumarines absorbe entre 200-350 nm ce qui implique la probabilité de présence des coumarines en différentes concentrations dans le composé DGL.

IV.2.5. Analyse spectrale par UV. Visible de DGP

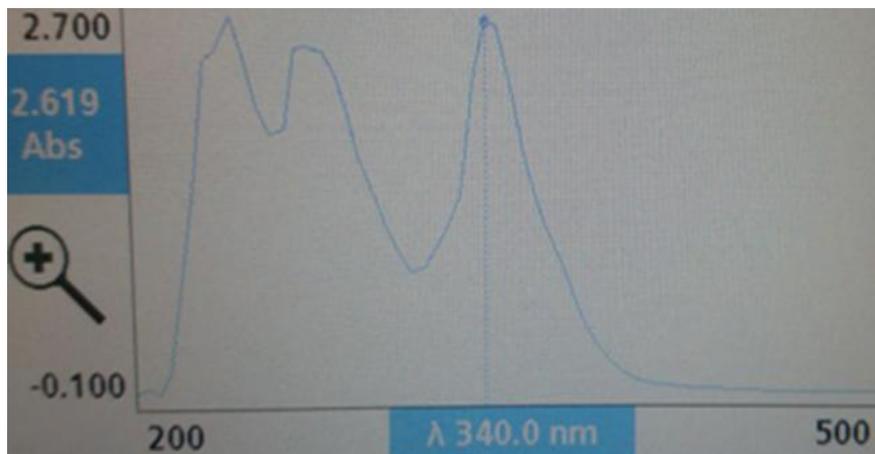


Figure IV.6: Spectre UV-Visible du composé DGP.

Le spectre UV-VIS du composé DGP (Fig.IV.6), présente trois bandes d'absorption (220 nm , 240nm et 340 nm). Le pic majoritaire ($\lambda=340$ nm) du spectre de DGP est en faveur d'une coumarine et les deux autres sont probablement des traces d'autres types des coumarines ou impuretés.

IV.3. Étude par voltampérométrie cyclique

IV.3.1.Comportement du bain de Watts

Le voltampérogramme du bain de Watts sur une électrode en cuivre obtenus avec une vitesse de 20 mVs^{-1} est représenté sur la figure IV.7. Cette voltampérogramme est balayé dans le sens cathodique, puis inversé à par rapport à Ag/AgCl. Dans la présente étude, la courbe de Watts présente une allure similaire à celle rapportée dans la littérature [4]. L'allure de la courbe cathodique peut correspondre selon le cas, au dépôt de nickel.

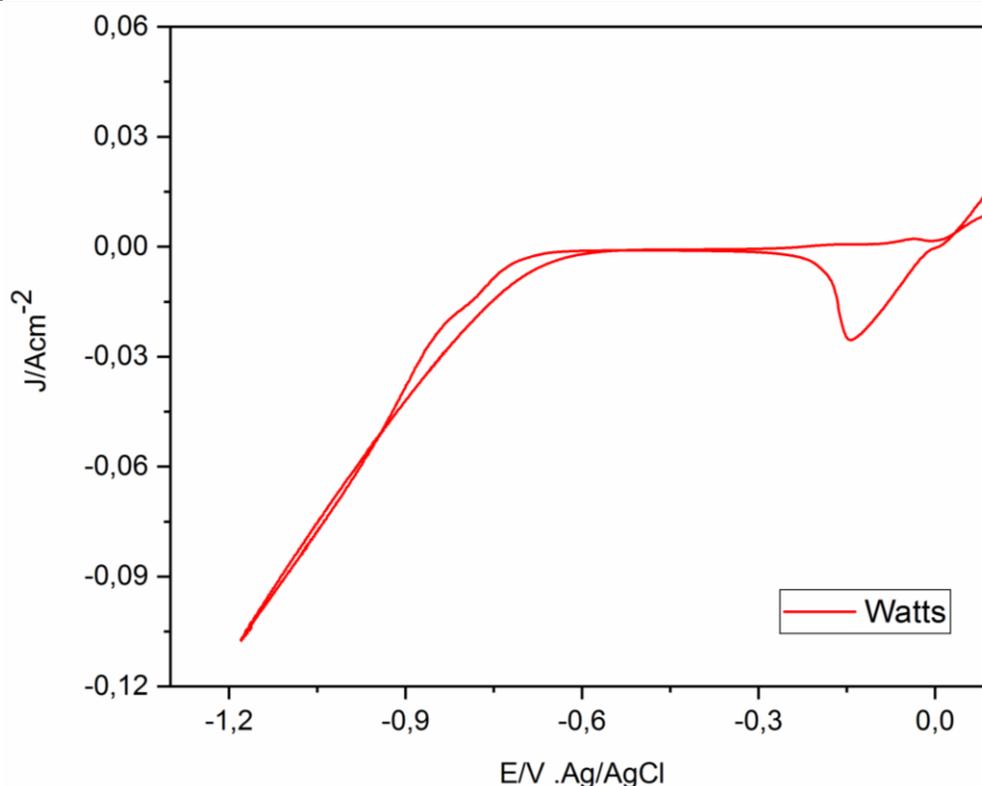


Figure IV.7: Courbes voltampérométriques cycliques du bain de Watts.

IV.3.2 .Effet des additifs synthétiques sur 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.8, présente les voltampérométriques des substrats de cuivre immergées dans des bains différents, pour mettre en évidence l'effet du brillanteur primaire, et du brillanteur secondaire, sur la cinétique de l'électrodéposition du nickel [7-11].

Les courbes de cette figure, montrent que le Gly et le FA, exercent une inhibition de la réduction de nickel à des courants cathodiques plus faibles

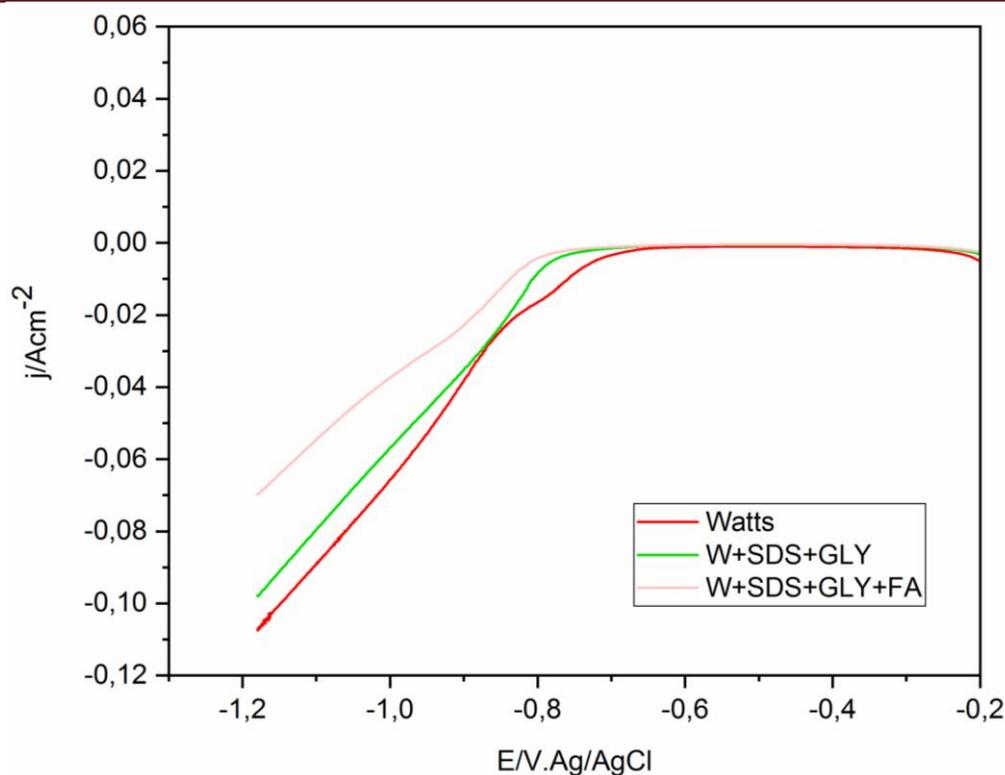


Figure IV.8: Courbes voltampérométriques obtenues sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

IV.3.3. Effet des additifs naturels sur l'électrodéposition du nickel

Dans cette partie, nous avons utilisé un produit pur (DGP) isolés de la plante *Daphne gnidium L.*, la poudre des feuilles séchées (DG) de cette même plante ainsi que l'extrait brut sec lyophilisé (DGL) comme substituant de brillanteur secondaire synthétique FA dans le bain de watts.

Le comportement du bain de Watts en présence de DG, DGL et DGP en tant que brillanteur secondaire est illustré par les voltampérogrammes de la figure IV.9. Un effet d'inhibition faible de l'additif DGL a été enregistré, à l'exception du DGP et DG qui ont montré une inhibition significatif de la réaction de réduction du nickel. L'inhibition due au DG et DGP est presque pareille à celle donnée par le FA. Cependant les dépôts obtenus en présence du DG et DGP présentent toujours une brillance supérieure à celle des dépôts obtenus en présence FA [11]. Cet effet inhibiteur de DG et DGP en tant que brillanteur secondaire peut être attribuée à l'effet des molécules constitutives de *Daphne gnidiumL.* en-soi ainsi qu'à l'effet synergique entre les deux espèces adsorbées; Gly-DG et GLY-DGP [4].

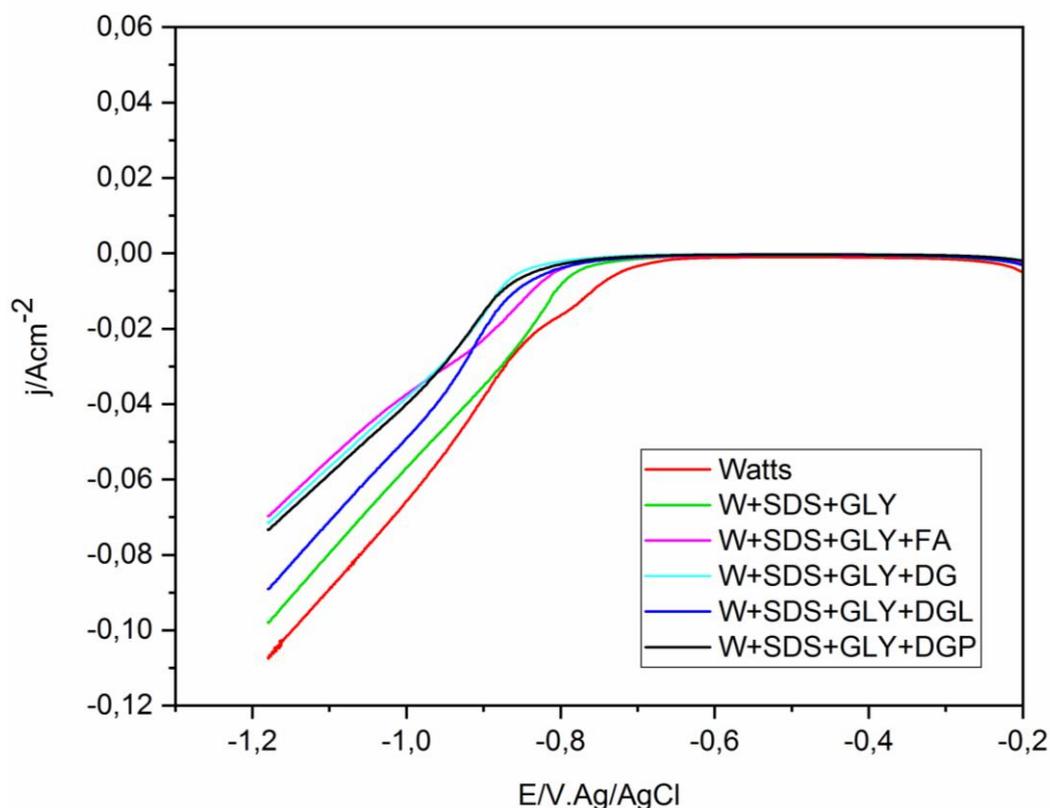


Figure IV.9: Courbes voltampérométriques obtenues avec DG , DGL et DGP en tant que brillanteur secondaire sur une électrode de cuivre à une vitesse de balayage de 20 mVs^{-1} .

IV.4. Étude de l'effet des additifs naturels sur les propriétés des dépôts de nickel

IV.4.1. Effet sur la brillance

Les résultats de l'effet de DG ,DGL et DGP 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.4). Nous constatons que les dépôts obtenus avec les brillanters primaires GIY et DGL en tant que brillanteur secondaire sont semi-brillants. Par contre les dépôts obtenus avec les brillanters secondaires (FA , DG et DGP) sont brillants et très brillants respectivement. Les mesures de la brillance des dépôts obtenus dans le bain de Watts sans additifs, en présence de formaldéhyde et de DG et DGP (Tableau IV.5) indique que le DG et DGP confère aux dépôts de nickel une brillance meilleure que le formaldéhyde.

Tableau IV.5: Évaluation de la brillance des dépôts réalisés dans différents bains électrolytiques

Bains	Estimation visuelle	Valeur de brillance (GU)
W	+	153
W+SDS+GLY	++	161
W+SDS+GLY+FA	+++	197
W+SDS+GLY+DG	++++	199
W+SDS+GLY+DGL	++	182
W+SDS+GLY+ DGP	++++	199

+ : Mat

++ semi-brillant

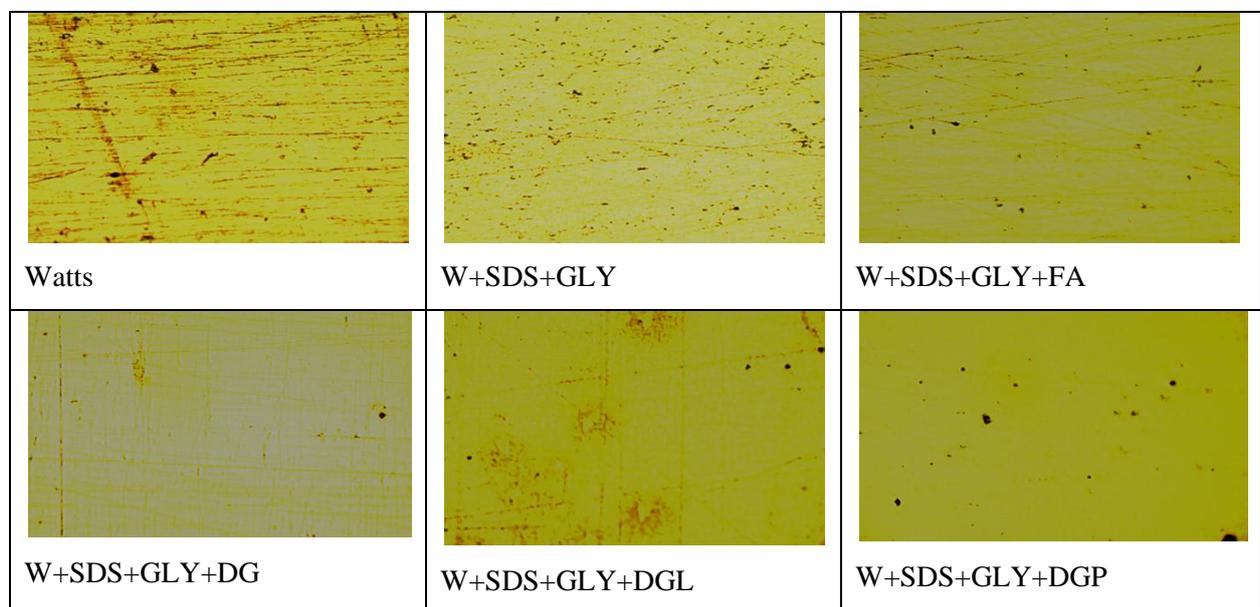
+++ : brillant

++++ : très brillant

IV.4.2. Effet sur la morphologie

L'examen de la morphologie des surfaces des revêtements de nickel électrodéposés a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. Les résultats d'analyses morphologiques sont représentés sur le tableau IV.10. La comparaison des micrographes montre que les micro-fissures ont diminué dans le cas des dépôts obtenus dans des bains de Watts avec additifs. Les films de nickel obtenus en présence du FA, de DG et DGP présentent une surface relativement lisse par rapport à celle des films obtenus avec le bain de Watts sans additifs. Ces résultats corroborent avec ceux obtenus par l'étude voltampérométrique et l'effet sur de la brillance.

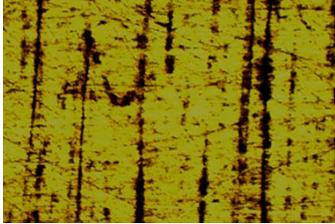
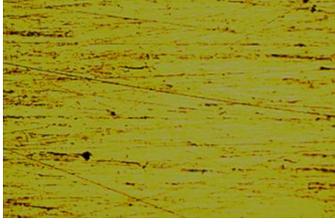
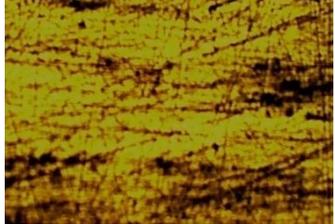
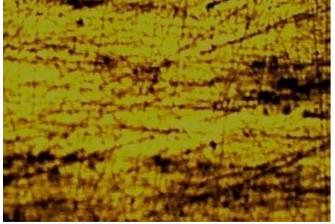
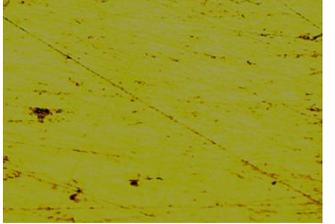
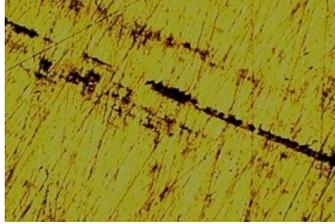
Tableau(IV.10) : Micrographies du microscope optique des revêtements de nickel obtenus dans le bain de Watts sans et avec additifs



IV.4.3.Effet sur l'adhérence

L'analyse de la surface des dépôts de nickel sur substrat en cuivre après le test d'adhérence est estimée par un microscopie optique. La comparaison des micrographes est présentée sur le tableau IV.11.

Tableau (IV.11): Micrographies des revêtements de nickel obtenus après test d'adhérence dans le bain de Watts sans et avec additifs

Micrographies par microscope optique			
	Watts	W+SDS+GLY	W+SDS+GLY+FA
Interprétation	Adhérence moyenne avec des fissures désordonnées verticale et horizontale et plusieurs piqûres	Bonne adhérence avec quelques fissures horizontales et moins de piqûres	Mauvaise adhérence plusieurs fissures et piqûres
Micrographies par microscope optique			
	W+SDS+GLY+DG	W+SDS+GLY+DGL	W+SDS+GLY+DGP
Interprétation	Adhérence faible plusieurs fissures et piqûres	Bonne adhérence avec quelques fissures et peu de piqûres	Adhérence moyenne avec des fissures désordonnées verticales et horizontale

D'après les interprétations des micrographes du tableau IV.11 on peut conclure globalement que les dépôts de nickel des différents bains utilisés ont une faible adhérence avec le substrat raison due probablement à la faible épaisseur du revêtement et au temps court lors de l'électrodéposition [12].

Références bibliographiques

- [1] F. Rezine ,M .S.Fedaouche, Coumarines à intérêt thérapeutique : Synthèse et contrôle analytique, université ab ou bekr belkaïd faculté de médecine-Tlemcen , (2017).
- [2] 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.
- [3] J. Lalande et A. Parenty ,Synthèse d'une coumarine ,l'actualité chimique - mars (2003).
- [4] H.Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium* L.sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [5] H.Rafie , The electronic absorption spectra of some coumarins. A molecular orbital treatment, University, Jeddah, Saudi Arabia, 63, (1985)1173.
- [6] M. S. Khaikin,, N. F. Rakova,, Ultraviolet spectra of some 6, 7- and 7, 8-dihydroxycoumarins, Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol.8, (1968) pp. 1063-1066.
- [7] A. George, Di. Bari, Electrodeposition of nickel, Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc (2010).
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] K. R. Marikkannu, G. Paruthimal Kalaigann , 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.
- [11] 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.
- [12] A. Mekkaoui, Electrodeposition caractérisation couches minces nanostructures a base d'oxydes, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, 2018.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'espèce végétale *daphne gnidium L.* en tant qu'additif dans le bain de watts sur la cinétique de l'électrodéposition et les propriétés du dépôt électrolytique de nickel.

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

L'extrait aqueux obtenu par évaporation du méthanol de l'extrait brut que l'on a préparé par macération de la poudre des feuilles de DG dans un mélange de solvants méthanol/eau (80/20, V/ V) a été soumis à la lyophilisation. Le résidu solide (extrait brut sec (DGL)) obtenu a été utilisé directement en tant qu'additif dans le bain de nickelage.

La phase aqueuse obtenue par extraction liquide-liquide par six solvants organiques a été soumise à une purification le produit pur obtenu est par la suite été testé, pour son rôle d'additif dans le bain électrolytique, par ajout direct sous forme de poudre pure (DGP).

Enfin la plante *Daphne gnidium L.* a été utilisé sous forme de poudre (DG) sans aucune préparation 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 l'électrodéposition du nickel.

La littérature montre que le *Daphne gnidiumL* est très riche en composés polyphénoliques, surtout les coumarines et les flavonoïdes . Après l'analyse des spectres IR et UV- Visible des composés DGL et DGP on peut conclure qu'il ya une conservation des pic caractéristiques de la structure coumarinique dont la structure et le nom sera déterminée ultérieurement, en procédant à des analyses par RMN et par spectrométrie de masse.

Le comportement du bain de Watts en présence des additifs naturels DG, DGL et DGP en tant que brillanteur secondaire montre qu'un effet d'inhibition faible de l'additif DGL a été enregistré, à l'exception du DGP et DG qui ont montré une inhibition significatif de la réaction de réduction du nickel. L'inhibition due au DG et DGP est presque pareille à celle donnée par le FA. Cet effet inhibiteur de DG et DGP en tant que brillanteur secondaire peut être attribuée à l'effet synergique entre les molécules constitutives de *Daphne gnidiumL*.

Les valeurs des mesures de la brillance des dépôts obtenus dans le bain de Watts en présence des additifs synthétiques et naturels indique que le DG et DGP confère aux dépôts de nickel une brillance meilleure que le formaldéhyde

La morphologie des films de nickel obtenus en présence du FA, de DG et DGP présentent une surface relativement lisse par rapport à celle des films obtenus avec le bain de Watts sans additifs.

D'après les micrographes obtenus après le test d'adhérence on peut conclure globalement que les dépôts de nickel des différents bains utilisés ont une faible adhérence avec le substrat de cuivre ceci est due probablement à la faible épaisseur du revêtement et au temps court lors de l'électrodéposition.

Il en ressort de ce qui précède qu'il est plus avantageux de macérer directement la poudre de *Daphne gnidium*L. dans le bain d'électrolyse en substitution des brillanteurs synthétiques 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. Le coût et le temps de l'opération seront fortement réduits.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet d'une plante, *Daphne gnidium* L., utilisée comme additif de substitution aux brillanters synthétiques du bain de Watts, en l'occurrence le le formaldéhyde sur les propriétés des dépôts électrolytiques du nickel. Cette plante été testée pour son rôle de brillanteur secondaire pour l'électrodéposition du nickel. 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 brillanters secondaire. L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré que cette plante présente un effet inhibiteur de la réaction de réduction du nickel presque pareille à celui donnée par le formaldéhyde. L'examen de la brillance et de la morphologie a révélé la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel aussi brillants, et uniformes, en présence de la poudre de plante. 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, voltampérométrie cyclique, brillanters 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 substitution additive to the synthetic brighteners of the Watts bath, for instance formaldehyde on the properties of the electrolytic deposits of nickel. This plant has been tested for its role of secondary brightener in nickel electroplating. It consists in adding to the Watts bath, as 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 almost similar to that given by formaldehyde. Examination of gloss and morphology revealed the possibility of obtaining nickel deposits that were as bright and uniform in the presence of plant powder. 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*, cyclic voltammetry, synthetic brighteners, electroplating, Watts bath.