

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Des Matériaux

**L'élaboration et caractérisation des oxydes synthèses et étude
de leurs applications dans l'inhibition de corrosion**

Présenté par :

Mr.HEUMISSI FADI

Mr.MEGUANI HOUSSEM EDDINE

Encadré par :

Dr. MOGHNI NASSIBA

Dr. ABOU MUSTAPHA MOHAMED

Année universitaire : 2024-2025

DEDICACE

JE DÉDIE CE MÉMOIRE, AVEC TOUT MON AMOUR ET UNE IMMENSE GRATITUDE :

À MES PARENTS, MES REPÈRES, MES SOURCES DE FORCE ET D'INSPIRATION. MERCI POUR VOS SACRIFICES, VOTRE PATIENCE INFINIE ET VOTRE FOI EN MOI, MÊME QUAND MOI-MÊME JE DOUTAIS.

À MES SŒUR MAÏSSA , DINA ET LILIA POUR SA TENDRESSE DISCRÈTE, SES ENCOURAGEMENTS SINCÈRES ET SA PRÉSENCE APAISANTE DANS LES MOMENTS LES PLUS DURS.

À MES AMIS: AYMEN, HOUSSEM, FOUAD QUI ONT SU M'ÉCOUTER, ME REMONTER LE MORAL, ET PARTAGER RIRES ET FATIGUE TOUT AU LONG DE CETTE AVENTURE.

CE MÉMOIRE EST LE REFLET DE MON TRAVAIL, MAIS AUSSI DE TOUT L'AMOUR ET LA FORCE QUE J'AI REÇUS. MERCI DU FOND DU CŒUR.

HEUMISSI FADI

DEDICACE

MERCI ALLAH (MON DIEU) DE M'AVOIR DONNÉ LA CAPACITÉ D'ÉCRIRE ET DE RÉFLÉCHIR, LA FORCE D'Y CROIRE, LA PATIENCE D'ALLER JUSQU'AU BOUT DU RÊVE ET LE BONHEUR.

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL À MA CHÈRE MÈRE QUI M'A GUIDÉ À TRAVERS LES MOMENTS LES PLUS DOULOUREUX DE CE LONG VOYAGE QUI ÉTAIT À MES CÔTÉS ET M'A SOUTENU TOUT AU LONG DE MA VIE , QUE DIEU LA PROTÈGE, LA BOUGIE DE MA VIE, MA CHÈRE MÈRE. CELUI QUI M'A BIEN ÉLEVÉ ET QUI N'A JAMAIS LÉSINÉ DES EFFORTS QUI A SACRIFIÉ TOUTE SA VIE POUR ME VOIR DEVENIR CE QUE JE SUIS, MERCI BEAUCOUP, MA MÈRE.

À TOUT LA FAMILLE MEGUENNI ET LA FAMILLE ZIOUCHE À MES FRÈRES, ET MES SŒURS, À TOUS MES AMIS, ET À TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE PRÈS OU DE LOIN POUR QUE CE PROJET SOIT POSSIBLE, JE VOUS DIS MERCI.

MEGUANI HOUSSEM EDDINE

REMERCIEMENTS

ON REMERCIE TOUT D'ABORD ALLAH LE TOUT PUISSANT DE NOUS AVOIR DONNÉ LE COURAGE, LA VOLONTÉ, LA SANTÉ ET LA PATIENCE DE MENER À TERME CE PRÉSENT TRAVAIL.

ON REMERCIE ÉGALEMENT NOS CHÈRES PARENTS, NOS FAMILLE ,NOS FRÈRE ET NOS SŒURS QUI NOUS ONT BEAUCOUP AIDÉ, SOUTENUS ET SURTOUT ENCOURAGÉ POUR POUVOIR TERMINER CE PRÉCIEUX TRAVAIL.

NOUS ADRESSONS LE GRAND REMERCIEMENT À NOTRE PROMOTRICE MME MOGHNI NASSIBA QUI A PROPOSÉ LE THÈME DE CE MÉMOIRE, POUR SES CONSEILS, SES ORIENTATIONS ET SES ENCOURAGEMENTS DU DÉBUT À LA FIN DE CE TRAVAIL,ET AUSSI L'INGÉNIEUR MOHAMED ABOU MUSTAPHA POUR SON SOUTIEN ET SON ACCUEIL AFIN DE FOURNIR TOUS LES BESOINS NÉCESSAIRES AFIN DE FAIRE UN BON TRAVAIL, MERCI BEAUCOUP.

ON REMERCIE SINCÈREMENT LES MEMBRES DU JURY POUR AVOIR ACCEPTÉ ET PRIS LE TEMPS DE JUGER CE TRAVAIL.

ON TIENT À REMERCIER AUSSI TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUÉ DE LOIN OU DE PRÈS À LA RÉALISATION DE CE MODESTE TRAVAIL.

ENFIN, ON REMERCIE, NOS AMIS QUI NOUS ONT ENCOURAGÉ ET SOUTENU, DURANT LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

Résumé

Ce mémoire porte sur la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) à partir d'un extrait végétal. Il s'intéresse à l'étude de leurs propriétés structurales, chimiques, électrochimiques, catalytiques et antibactériennes. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par DRX, FTIR, MEB/EDX et BET. L'analyse BET a révélé une surface spécifique de 23,44 m²/g. L'analyse DRX a confirmé une structure cristalline de haute pureté, avec 74,9 % de NiO et 25,1 % de Ni métallique. Les tests antibactériens ont montré une zone d'inhibition de 13 mm contre *Staphylococcus aureus* et aucune activité contre *E. coli*. L'évaluation de l'efficacité anticorrosive des NiO intégrées dans une matrice époxy a montré une protection accrue atteignant jusqu'à 88,4 % après 72 h en milieu acide (HCl 1M), confirmant leur potentiel pour des applications industrielles.

Mots clés : oxyde de nickel, synthèse verte, anticorrosive, tests antibactériens.

Abstract

This thesis focuses on the green synthesis of nickel oxide (NiO) nanoparticles from a plant extract. It focuses on the study of their structural, chemical, electrochemical, catalytic and antibacterial properties. The obtained nanoparticles were characterized by XRD, FTIR, SEM/EDX and BET. BET analysis revealed a specific surface area of 23.44 m²/g. XRD analysis confirmed a high-purity crystalline structure, with 74.9% NiO and 25.1% metallic Ni. Antibacterial tests showed a 13 mm inhibition zone against *Staphylococcus aureus* and no activity against *E. coli*. Evaluation of the anticorrosive efficacy of NiO embedded in an epoxy matrix showed increased protection reaching up to 88.4% after 72 h in an acidic medium (1M HCl), confirming their potential for industrial applications.

Keywords: nickel oxide, green synthesis, anticorrosive, antibacterial tests.

ملخص

تركز هذه الرسالة على التخليق الأخضر لجسيمات أكسيد النيكل (NiO) النانوية من مستخلص نباتي. وتركز على دراسة خصائصها البنيوية والكيميائية والكهروكيميائية والتحفيزية والمضادة للبكتيريا. وقد تم توصيف الجسيمات النانوية الناتجة باستخدام تقنيات XRD و FTIR و SEM/EDX و BET. وكشف تحليل BET عن مساحة سطح نوعية قدرها 23.44 متر مربع/جم. وأكد تحليل XRD بنية بلورية عالية النقاء، بنسبة 74.9% من أكسيد النيكل و 25.1% من النيكل المعدني. وأظهرت الاختبارات المضادة للبكتيريا منطقة تثبيط 13 مم ضد المكورات العنقودية الذهبية وعدم وجود نشاط ضد الإشريكية القولونية. وأظهر تقييم الفعالية المضادة للتآكل لأكسيد النيكل المضمن في مصفوفة إيبوكسي زيادة في الحماية تصل إلى 88.4% بعد 72 ساعة في وسط حمضي (1 مول من حمض الهيدروكلوريك)، مما يؤكد إمكاناتها في التطبيقات الصناعية.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، التخليق الأخضر، مضاد للتآكل، اختبارات مضادة للبكتيريا.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1	2
1.1.Généralités sur la corrosion	3
1.2. Différents types de la corrosion	3
1.2.1. Corrosion uniforme	3
1.2.2. Corrosion localisée	4
1.2.3. Corrosion galvanique	5
1.2.4. Corrosion caverneuse	5
1.2.5. Corrosion par piquûre	6
1.2.6. La Corrosion intergranulaire	6
1.2.7. Corrosion sélective	6
1.2.8. Corrosion sous contrainte	7
1.3. Différents processus de la corrosion	7
1.3.1. Corrosion chimique (sèche)	7
1.3.2. Corrosion biochimique	7
1.3.3. Corrosion électrochimique	8
1.4. Facteurs de la corrosion	8
1.5. Paramètres influent sur la vitesse de corrosion	9
1.5.1. Effet de la température	9
1.5.2. Effet de l'acidité	9
1.5.3. Régime hydrodynamique	9
1.5.4. Salinité	9
1.6. Inhibiteurs de corrosion	10
1.6.1. Définition	10
1.6.2. Propriétés	10
1.6.3. Classification des inhibiteurs	11
1.6.3.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur	11
1.6.3.2. Classement selon le mécanisme d'action	11

1.6.3.3. Classement selon le domaine d'application	13
1.6.4. Utilisations industrielles courantes	13
Chapitre 2	14
Synthèse verte des nanoparticules	14
2.1. Introduction	15
2.2. Présentation de la matière végétale	15
2.2.1 Chardon d'Espagne (<i>Scolymus hispanicus</i>)	15
2.3. Utilisation de la plante	16
2.4. le Nickel et ses propriétés	16
2.5.1. Propriétés Structurales	16
2.5.2. Propriétés catalytiques	17
2.5.3. Propriétés électrochimiques	17
2.5.4. Propriétés magnétismes	18
2.5.5. Propriétés de corrosion et d'oxydation	18
2.5.5.1. Corrosion	19
2.5.5.2. Oxydation	19
2.6. Applications de Nickel (Ni)	19
2.6.1. Fabrication des aciers inoxydables	19
2.6.2. Superalliages pour turbines et moteurs	19
2.6.3. Batteries rechargeables	20
2.6.4. Galvanoplastie	20
2.6.5. Catalyseurs industriels	20
Chapitre 3	21
Matériels et Méthodes	21
3.1. Introduction	22
3.2. Matériels et méthodes	22
3.2.1. Matériels	22
3.2.2. Préparation d'extrait de la plant	22
3.2.3. Biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs)	23
3.3. Screening phytochimique	23

3.3.1. Détection des alcaloïdes	23
3.3.2. Détection des flavonoïdes	23
3.3.3. Détection des phénoliques et tanins	24
3.3.4. Détection des saponines	24
3.3.5. Détection des terpénoïdes	24
3.3.6. Détection des Stéroïdes	24
3.3.7. Détection des glycosides	24
3.3.8. Détection des Anthraquinones	25
3.3.9. Détection des Glucides	25
3.3.10. Détection des protéines	25
3.4. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs) biosynthétiques	25
3.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	25
3.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	26
3.4.3. MEB-EDX	26
3.4.4. BET (Brunauer–Emmett–Teller)	26
3.5. Activité antibactérienne	27
3.5.1. Préparation des milieux de culture	27
3.5.2. Préparation des disques	27
3.5.3. Ensemencement	27
3.5.4. Interprétation	28
3.6. Test anticorrosive	28
3.6.1. Matériaux et équipement	28
3.6.2. Préparation du revêtement composite NiO-résine	28
3.6.3. évaluation de l'efficacité anticorrosive	29
3.6.4. Mesure de la perte de poids	29
3.6.5. Calcul Le taux de corrosion (C_R)	30
Chapitre 4	31
Résultats et discussion	31
4.1. Le screening phytochimique	32
4.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs) biosynthétiques	35

4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	35
4.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
4.2.3. MEB-EDX	38
4.2.4 BET(Brunauer–Emmett–Teller)	40
4.3. Évaluation de Test antibactérienne	42
4.4. Évaluation de l'efficacité anticorrosive	43
Conclusion	57
Références bibliographiques	58

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Facteurs de la corrosion.....	8
Tableau 4.1 .Résultats des tests phytochimiques.....	32
Tableau 4.2. Identification des phases principales (NiO et Ni).....	35
Tableau 4.3. Tableau des pics FTIR observés et de leur interprétation en termes de vibrations moléculaires.....	38
Tableau 4.4. La composition chimique de l'oxide préparé obtenu par l'analyse EDX.....	40
Tableau 4.5. Caractéristiques texturales du NiO oxydé déterminées par physisorption d'azote.....	42
Tableau 4.6. zone d'inhibition de NiO avec E.coli et Staphylococcus aureus.....	43
Tableau 4.7. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy, et époxy chargé en NiO.....	44
Tableau 4.8.Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy, et époxy chargé en NiO.....	45
Tableau 4.9. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy, et époxy + NiO.....	47
Tableau 4.10. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy, et époxy + NiO.....	48
Tableau 4.11. Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO.....	49
Tableau 4.12. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy et époxy + NiO.....	51
Tableau 4.13. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO.....	52
Tableau 4.14. Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO.....	54
Tableau 4.15. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy	

et époxy + NiO.....	55
Tableau 4.16. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO.....	56
Tableau 4.17. Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO.....	56
Tableau 4.18. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy et époxy + NiO.....	57

Liste des figures

Figure1.1. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	4
Figure1.2. Corrosion localisée.....	4
Figure1.3. La corrosion galvanique.....	5
Figure1.4. Corrosion sous contrainte.....	7
Figure1.5. Caractéristiques que doit avoir un inhibiteur.....	10
Figure1.6. Mécanisme d'action électrochimique.....	12
Figure2.1. Scolymus hispanicus.....	15
Figure2.2. structure cristallographique de Nickel (Ni).....	17
Figure4.1. Spectre de diffraction des rayons X montrant les pics caractéristiques du NiO	35
Figure 4.2.Spectre FTIR de l'oxyde de nickel (NiO).....	37
Figure 4.3. Spectre FTIR de la plante.....	37
Figure 4.4. les images MEB du l'oxyde préparé à différentes amplifications.....	39
Figure 4.5. spectre EDX du l'oxyde préparé.....	40
Figure4.6.Courbe isotherme	41
Figure 4.7. Zones d'inhibition des deux souches.....	42
Figure 4.8.Évolution de ΔW au cours du temps.....	44
Figure 4.9.Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO.....	46
Figure 4.10. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersi.....	47
Figure 4.11. Évolution de ΔW au cours du temps.....	48

Figure 4.12. Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO.....	50
Figure 4.13. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersion.....	51
Figure 4.14. Évolution de ΔW au cours du temps.....	53
Figure 4.15. Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO.....	54
Figure 4.16. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersion.....	55

LISTE DES ABREVIATIONS

Ni :Nickel

NiO: Oxyde de nickel

ml : Millilitre.

pH : Potentiel hydrogène.

min : Minute

h : Heure

mL : millilitre

° C : Degré Celsius.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

BET : Brunauer–Emmett–Teller

DRX :Diffraction des rayons X

KI: Iodure de potassium

NPs: Nanoparticules

CR: Taux de corrosion

ΔW :Perte de poids

A :Surface

t :Temps

P :Densité

SA: Staphylococcus aureus

E. coli: Escherichia coli

Introduction Générale

Introduction

La corrosion des matériaux métalliques est un phénomène naturel inévitable qui engendre d'importants impacts économiques et environnementaux dans de nombreux secteurs industriels, notamment les industries chimiques, pétrolière et maritime. Face à l'ampleur des dégâts occasionnés, la recherche de solutions de protection efficaces et durables est devenue un enjeu majeur. Parmi les approches développées, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion a démontré son efficacité, bien que la majorité des inhibiteurs conventionnels soient d'origine chimique et potentiellement nocifs pour l'environnement et la santé humaine[1].

Dans un contexte de transition vers une chimie plus verte et respectueuse des principes du développement durable, la synthèse verte de nanomatériaux suscite un intérêt croissant. Cette méthode repose sur l'utilisation de ressources naturelles, telles que les extraits végétaux, comme agents réducteurs et stabilisants dans la synthèse de nanoparticules, remplaçant ainsi les procédés chimiques classiques souvent coûteux et polluants.

Le présent travail s'inscrit dans cette démarche écoresponsable en s'intéressant à la synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO), une plante locale à fort potentiel biochimique. Une fois synthétisées, ces nanoparticules sont caractérisées à l'aide de techniques telles que la DRX, la FTIR, le MEB/EDX et la méthode BET, afin d'évaluer leurs propriétés structurales, texturales et chimiques.

L'étude se poursuit par l'évaluation des performances des NiO-NPs dans deux domaines d'application majeurs : la protection contre la corrosion, notamment en milieu acide, et l'activité antibactérienne. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec des matériaux conventionnels afin de valider le potentiel industriel de ces nanoparticules biosynthétisées.

Ainsi, ce mémoire vise à proposer une solution innovante, durable et peu coûteuse pour la protection des matériaux métalliques, en valorisant les ressources naturelles locales et en contribuant à la réduction de l'empreinte écologique des traitements anticorrosion[2].

Chapitre 1

Généralités sur la corrosion

De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour mieux les protéger [3].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [4].

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées.

1.1. Généralités sur la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 (Corrosion des métaux et alliages - Terminologie), est la détérioration progressive, locale ou uniforme, d'un matériau due à des réactions chimiques avec son environnement, causées par des facteurs environnementaux et mécaniques. Elle entraîne une fragilisation du matériau, une modification des propriétés de surface et une dégradation des performances.

Des facteurs tels que le pH, la température, les produits chimiques ou la radioactivité peuvent provoquer et accélérer la corrosion. Cela entraîne une dégradation des matériaux et des défaillances, et nuit à la sécurité et à la longévité. Les contraintes et l'usure peuvent également contribuer à la corrosion en dégradant la surface, en particulier dans les composants exposés aux contraintes et aux frottements, aggravant ainsi la détérioration des matériaux [5].

1.2. Différents types de la corrosion

1.2.1. Corrosion uniforme

On parle de corrosion uniforme, connu aussi comme la corrosion généralisée lorsque toute la surface du métal est en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif (Figure 1.1). Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [6].



**Figure1.1. Corrosion générale (rouille)
d'une pièce en acier**

1.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure1.2). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée arpon choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique [7]. La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques[8].

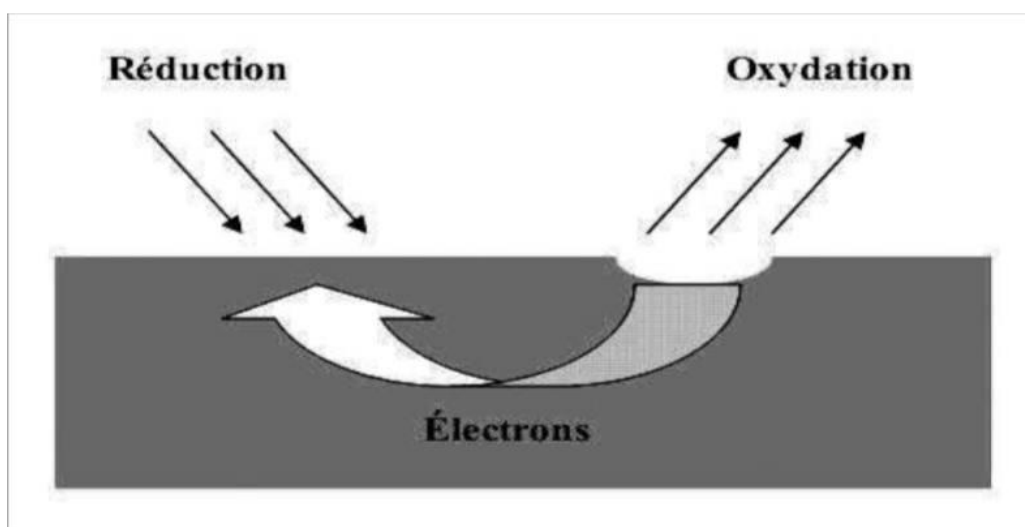


Figure1.2. Corrosion localisée

1.2.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique (**corrosion bimétallique**) intervient suite à occurrence des nombreux facteurs tels que la mise en contact de deux métaux aux potentiels différents, l'humidité ambiante, la température . Ce principe électrochimique est analogue à une pile en court-circuit. Le terme galvanique désigne un courant électrique circulant entre deux métaux avec déplacement d'ions métalliques. Par courant électrique nous entendons un déplacement d'électron (e^-) d'un métal vers l'autre. Cette perte d'électron (de l'anode vers la cathode) entraîne une modification structurelle des métaux [9].

Macroscopiquement cette modification se traduit par « lors d'un contact de 2 métaux différents, le métal du couple avec le potentiel électrochimique le plus faible sera rongé ». La différence de potentiel électrochimique ne doit donc pas être trop élevée afin d'assurer la pérennité structurelle de l'installation bimétal [9].

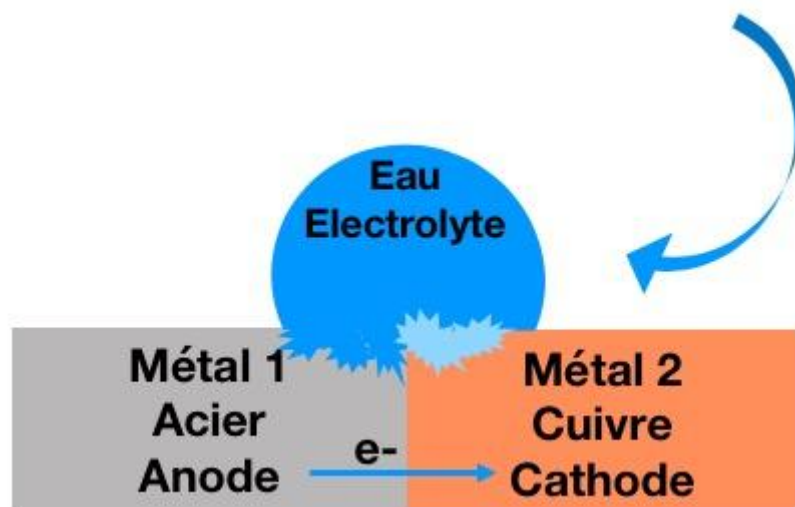


Figure1.3. La corrosion galvanique.

1.2.4. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus [10].

Parmi les industries concernées par la corrosion caverneuse :

- Industrie pétrolière et gazière
- Industrie maritime et navale
- Industrie chimique
- Centrale nucléaire
- Industrie agroalimentaire
- Industrie pharmaceutique

1.2.5. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface[11].

1.2.6. La Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales)[10].

1.2.7. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [10].

1.2.8. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, à savoir une initiation et une de propagation. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température[10].

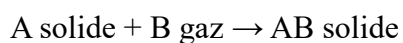


Figure1.4. Corrosion sous contrainte

1.3. Différents processus de la corrosion

1.3.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de Corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O₂, H₂ et CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [12,13]. La réaction qui se produit est de la forme [12,13] :



1.3.2. Corrosion biochimique

La corrosion biochimique ou bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [14].

1.3.3. Corrosion électrochimique

Si le réactif est sous forme liquide, il est généralement associé à une corrosion électrochimique résultant principalement de l'oxydation d'un métal en ions ou en oxydes, ce qui réduit l'agent corrosif présent dans la solution électrolytique. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [15]. Pour une corrosion électrochimique on a :

$A \text{ solide} + B \text{ liquide} \rightarrow AB \text{ solide}$.

1.4. Facteurs de la corrosion

La plupart des métaux purs n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice. Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et la constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal [16].

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs. Ces facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau 1.1):

Tableau 1.1. Facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
• Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH de milieu • Température • Pression du	• Composition de l'alliage • Procèdes d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique	• Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procèdes d'assemblage	• Vieillessement • Tensions mécanique • Modification des revêtements protecteurs

1.5.Paramètres influent sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [17,18].

1.5.1.Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [19].

Par exemple , une température au-dessus de 50-60°C.

1.5.2.Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu en particulier pour les métaux comme le **fer**, **l'aluminium**, ou encore **le cuivre**, qui sont sensibles aux environnements acides[20].

1.5.3.Régime hydrodynamique

La vitesse de la réaction est fixée par les conditions hydrodynamiques en contrôlant le transport de matière dans la couche de diffusion (couche de Nernst), ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion aux laboratoires[21] .

1.5.4.Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leurs présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [22].

1.6. Inhibiteurs de corrosion

1.6.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté en faible concentration au milieu corrosif. Son rôle est de ralentir ou inhiber le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci[23]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et les facteurs influençant comme la température et les concentrations utilisées de l'inhibiteur.

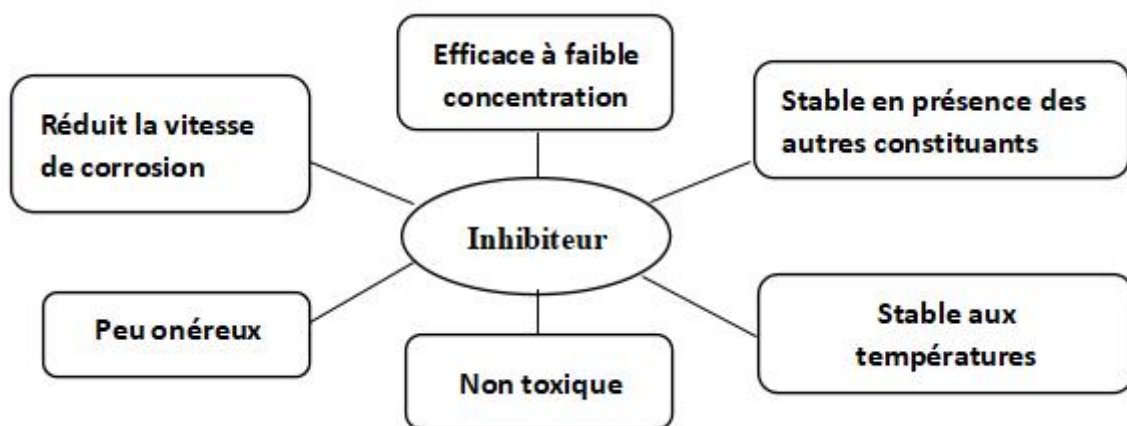


Figure 1.5. Caractéristiques que doit avoir un inhibiteur

1.6.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères, principalement il doit [23] :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier des oxydants tels que l'oxygène ou le chlore.
- Être efficace à faible concentration.
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

1.6.3. Classification des inhibiteurs

1.6.3.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion.

A. Les inhibiteurs minéraux

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et se sont plutôt leurs produits de dissociation, autrement dit les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux cations inhibiteurs sont le Ca^{2+} et Zn^{2+} . Tandis que les primordiaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates et les molybdates[24,25,26].

B. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité de ces inhibiteurs est liée principalement à la structure, à la concentration de l'inhibiteur et aux propriétés chimiques de la couche formée sur le métal. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. La plupart de ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leurs structures. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine ($-\text{NH}_2$), mercapto ($-\text{SH}$), hydroxyle ($-\text{OH}$) et le carboxyle ($-\text{COOH}$). La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur[27].

1.6.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution). Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas[27].

A. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution : $Ox + ne^{-} \rightarrow Red$ Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal). Dans ce cas, il est appelé inhibiteur anodique.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique[28].

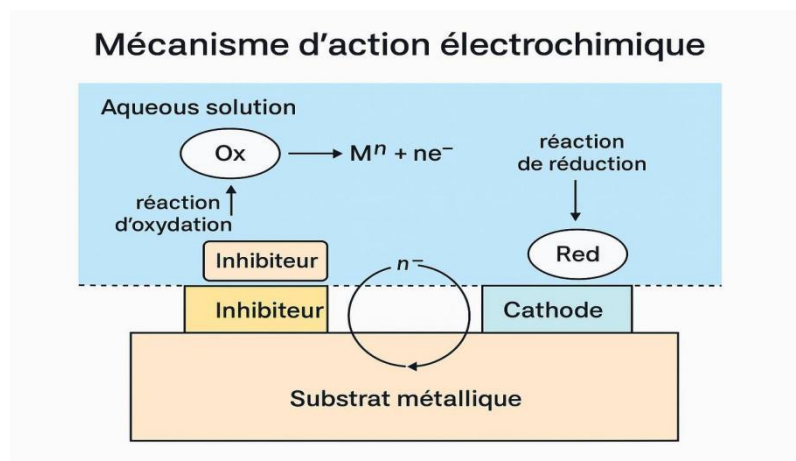


Figure1.6. Mécanisme d'action électrochimique

B. Mécanismes d'action interfaciale

On distingue :

- Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel).
- Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (films tridimensionnels)[28].

1.6.3.3.Classement selon le domaine d'application

Selon l'applicabilité, on distingue

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence.
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines)[28].

1.6.4. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines industriels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc...) .
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations .
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux[29].

Chapitre 2

Synthèse verte des nanoparticules

2.1.Introduction

Les plantes sont connues pour produire un grand nombre de composés de bas poids moléculaire dont les structures ont été reconnues récemment, bien qu'elles aient été exploitées et utilisées, depuis des temps immémoriaux, comme médicaments ou aliments. En raison du développement remarquable des méthodes d'analyse chimique (par exemple, la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide à haute performance), il est devenu possible de distinguer même les composés secondaires trouvés dans les plantes. Considérés classiquement comme des métabolites secondaires, ils sont présents dans toutes les plantes qui se caractérisent par une distribution qualitative et quantitative très inégale selon les espèces considérées mais aussi les organes et les têtes. Ils correspondent à une très large gamme de structures chimiques[30].

2.2. Présentation de la matière végétale

2.2.1 Chardon d'Espagne(*Scolymus hispanicus*)

Le Chardon d'Espagne, ou Scolyme d'Espagne (*Scolymus hispanicus*), est une espèce de plantes à fleurs de la famille des Astéracées . C'est une bisannuelle à feuilles et tiges épineuses, assez commune en terrain sec dans la région méditerranéenne. Cette espèce est originaire principalement des bords de la Méditerranée : Afrique du Nord, du Maroc à l'Égypte, Europe méridionale du Portugal à la Grèce, Europe orientale (Roumanie, Ukraine), Asie occidentale, de Chypre et la Turquie jusqu'à l'Iran. Elle s'est naturalisée dans de nombreux pays, y compris en Amérique. Aux États-Unis, elle est considérée comme plante envahissante[31].



Figure2.1. *Scolymus hispanicus*

2.3.Utilisation de la plante

Scolymus hispanicus a été utilisée pour ces propriétés dans différentes applications pharmaceutiques et alimentaires. Les fleurs de *S. hispanicus* ont été utilisées depuis longtemps comme substitut du safran. Plusieurs parties de cette plante ont une saveur assez délicate. Les jeunes feuilles basales sont consommées comme légume en salade, cuites, dans les soupes, les ragoûts, les omelettes[32].

2.4. le Nickel et ses propriétés

Le nickel (Ni) appartient à la famille des métaux de transition. Son numéro atomique est 28. Ce métal a été découvert en 1751 par Axel Fredrik Cronstedt qui s'est ensuite rendu compte qu'il pouvait tirer un bénéfice économique de ce métal grâce à ses propriétés chimiques et physiques[33].

2.5.Propriétés du Nickel (Ni)

2.5.1.Propriétés Structurales

Le nickel a une structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) qui lui confère les caractéristiques suivantes : une densité de 8,90 g/cm³ et un point de fusion de 1455 °C.

Par ailleurs, le nickel possède une dureté considérable, tout en restant ductile et peut être facilement façonné sans se briser. Il présente une grande malléabilité et peut être converti en fines feuilles ou fils. En plus Le nickel, avec ses alliages (comme le monel ou l'Inconel), affiche une grande résistance mécanique, même à des températures élevées.

Le nickel et ses alliages conservent une bonne résistance mécanique dans un large domaine thermique, ce qui les rend adaptés aux applications à haute température[33].

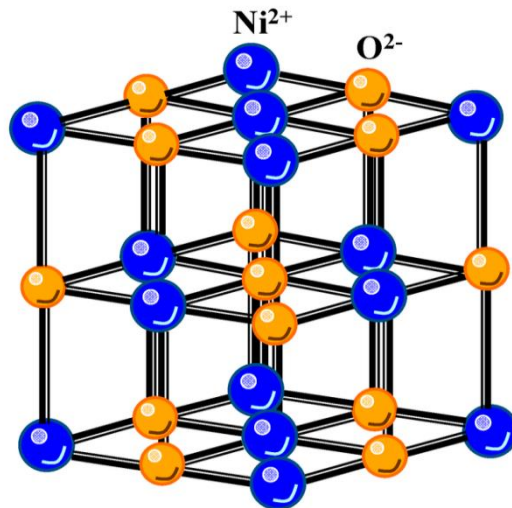


Figure2.2. structure cristallographique de Nickel (Ni)

2.5.2. Propriétés catalytiques

L'oxyde de nickel (NiO), en revanche, agit comme un catalyseur important dans un grand nombre d'industries, surtout en ce qui concerne les processus d'hydrogénation et de reformage.

Ses propriétés catalytiques sont les suivantes :

- Réactions de reformage : Il est utilisé dans la réaction de reformage du pétrole comme catalyseur pour la transformation des hydrocarbures en molécules.
- Agissant comme un accélérateur dans les réactions chimiques, tels que la réduction des oxydes d'azote (NOx) dans les convertisseurs catalytiques de véhicules, et dans certains scénarios de nitrification.
- Réactivité chimique : Sa capacité à se lier à d'autres molécules organiques lui confère une aptitude quasi surnaturelle à agir comme catalyseur dans différents processus de polymérisation[34].

2.5.3. Propriétés électrochimiques

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :

A solide + B liquide AB solide En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif. Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions. Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis. Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles). Lorsqu'une électrode composite est plongée clans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales[35].

2.5.4. Propriétés magnétismes

- Ferromagnétisme : à température ambiante, le nickel est un métal ferromagnétique, ce qui signifie qu'il peut être magnétisé et utilisé pour fabriquer des aimants.
- Température de Curie: le nickel perd ses capacités magnétiques en dessus de 358 °C, lequel est sa température de Curie[36].

2.5.5. Propriétés de corrosion et d'oxydation

L'oxyde de nickel (II), ou NiO, présente des propriétés de corrosion et d'oxydation spécifiques. Il résiste bien à la corrosion dans de nombreux environnements, notamment les alcalins et les acides, mais il est sensible aux acides oxydants et aux solutions salines contenant des espèces oxydantes. L'oxydation du nickel peut se traduire par la formation de NiO en milieu acide et de NiO₂ en milieu basique.

2.5.5.1. Corrosion

- **Résistance à la corrosion:** le nickel, et par extension l'oxyde de nickel, est connu pour sa bonne résistance à la corrosion, notamment dans les environnements alcalins et dans de nombreux acides.
- **Vulnérabilité aux acides oxydants:** il est toutefois sensible aux acides oxydants, comme l'acide nitrique, et aux solutions salines contenant des espèces oxydantes.
- **Forme d'oxyde protectrice:** en présence de dioxygène, le nickel forme une couche d'oxyde adhérente (NiO), qui lui confère une protection contre la corrosion.

2.5.5.2. Oxydation

- **Potentiel d'oxydation:** Le nickel a un potentiel d'oxydation relativement faible par rapport à certains métaux comme le fer ou le chrome.
- **Formations d'oxydes:** En milieu acide, le nickel peut être oxydé en Ni^{2+} , puis en NiO et NiO_2 . En milieu basique, l'oxydation peut conduire à la formation de NiO_2^{2-} et finalement de NiO_2 .
- **Conditions réductrices:** Les conditions réductrices retardent généralement l'attaque du nickel et de son oxyde[37].

2.6. Applications de Nickel (Ni)

2.6.1. Fabrication des aciers inoxydables

Le nickel est utilisé comme élément d'alliage principal pour améliorer la résistance à la corrosion, la ductilité et la résistance mécanique de l'acier inoxydable.

Exemple : L'acier inoxydable 304 contient environ 8–10 % de nickel[38].

2.6.2. Superalliages pour turbines et moteurs

Le nickel constitue l'élément principal des superalliages employés dans les moteurs d'avions et les turbines industrielles, grâce à sa remarquable résistance aux hautes températures et à l'oxydation.

2.6.3. Batteries rechargeables

Le nickel est essentiel dans les batteries Ni-Cd (Nickel-Cadmium) et NiMH (Nickel-Metal Hydride) grâce à sa grande capacité de stockage d'énergie et sa longévité[40].

2.6.4. Galvanoplastie

Ou le **Nickelage**, On dépose une fine couche de nickel sur d'autres métaux pour rendre ces derniers plus résistants à la corrosion, plus esthétiques et plus durs[41].

2.6.5. Catalyseurs industriels

Le nickel joue un rôle important comme catalyseur dans diverses réactions chimiques dans l'industrie. On l'utilise pour :

- L'hydrogénation des huiles végétales,
- Le reformage du méthane avec de la vapeur pour obtenir de l'hydrogène,
- Le traitement des gaz d'échappement[42].

Chapitre 3

Matériels et Méthodes

3.1.Introduction

L'oxyde de nickel (NiO) est un oxyde métallique de transition polyvalent avec de nombreuses applications, notamment dans la catalyse, les capteurs, le stockage d'énergie et les systèmes électrochimiques. Traditionnellement, le NiO est synthétisé par des méthodes chimiques et physiques qui utilisent souvent des réactifs toxiques, consomment beaucoup d'énergie et produisent des sous-produits nocifs. Cependant, la demande croissante pour des technologies durables et respectueuses de l'environnement a conduit au développement de méthodes de synthèse verte.

La synthèse verte du NiO repose sur l'utilisation de matériaux écologiques, comme des extraits de plantes, des micro-organismes ou des biopolymères, en tant qu'agents réducteurs et stabilisants. Ces méthodes réduisent non seulement l'impact environnemental, mais aussi les coûts et les risques pour la santé. De plus, elles permettent souvent d'obtenir des nanoparticules de NiO avec des propriétés morphologiques et fonctionnelles uniques, idéales pour diverses applications avancées.

Ce travail explore les principes, les techniques et les avantages des méthodes de synthèse verte du NiO, en mettant en lumière leur potentiel à remplacer les méthodes classiques dans le respect de la chimie verte et des objectifs du développement durable.

3.2.Matériels et méthodes

3.2.1.Matériels

Les produits utilisés sont : nitrate de nickel (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %), la biomasse, hydroxyde de sodium (98 %).

3.2.2.Préparation d'extrait de la plant

La plante a été bien lavée avec l'eau de robinet, séchée et conservée à l'obscurité à température ambiante. Elle a été lavée deux fois à l'eau distillée et séchée à température ambiante pendant 48 heures. Dans un bécher de 250 ml une certaine masse de la plante a été ajoutée au 200 ml de l'eau distillée, puis chauffée dans un micro-onde. Après ont été filtrer avec un papier filtre.

3.2.3. Biosynthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs)

Les nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs) ont été synthétisées par la méthode de précipitation en utilisant l'extrait aqueux déjà préparée. Dans un bécher de 250 mL, 20 mL d'une solution de nitrate de nickel (II) hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à un certain volume d'extrait, selon un rapport extrait/sel de 3:1. Le mélange a été agité avec un agitateur à 900 tr/min sous chauffage

La formation des NiO-NPs biosynthétiques a été indiquée par un changement de couleur et l'apparition d'un précipité vert après environ 5 minutes. Le précipité obtenu a été lavé trois fois à l'eau distillée puis à l'éthanol (98%), séché à 60 °C pendant 24 heures, et enfin calciné à 500 °C dans un four à moufle pendant 5h. Le produit final a été conservé dans un récipient en verre.

3.3. Screening phytochimique

3.3.1. Détection des alcaloïdes

Pour détecter la présence d'alcaloïdes, on mélange 2 mL d'extrait avec 2 mL du réactif de Mayer, préparé à partir de chlorure mercurique (HgCl_2) et d'iodure de potassium (KI). L'apparition d'un précipité blanc ou crème indique un résultat positif, confirmant la présence d'alcaloïdes dans l'échantillon.

3.3.2. Détection des flavonoïdes

Pour identifier certains composés flavonoïdes, on mélange 2 mL d'extrait avec 2 mL de solution de soude (NaOH) à 10 %. Une coloration jaune apparaît, indiquant une réaction positive. En ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M), la coloration disparaît, ce qui confirme la nature réversible de la réaction.

3.3.3. Détection des phénoliques et tanins

Un certain volume de l'extrait est ajoutée une solution aqueuse de FeCl_3 . L'apparition d'une coloration bleu-noir ou vert-noir indique respectivement la présence de tannoïdes ou de tanins vrais.

3.3.4. Détection des saponines

Les saponines ont été mises en évidence par le test de mousse, un volume de l'extrait est introduits dans un tube à essai. Le tube à essai est agité vigoureusement. La formation d'une mousse (hauteur supérieure à 1cm) stable, persistant pendant 10 min indique la présence abondante de saponines.

3.3.5. Détection des terpénoïdes

l'extrait est mixé avec 2ml de chloroforme, puis un certain volume d'acide sulfurique est ajouté .L'apparition d'une Interface brun rougeâtre indique la présence des terpénoïdes.

3.3.6. Détection des Stéroïdes

Pour la mise en évidence des stéroïdes, un volume de l'extrait est mélangés au d'anhydride acétique, puis l'acide sulfurique concentré est ajouté avec précaution. L'apparition d'une coloration bleu-vert traduit un résultat positif, indiquant la présence de stéroïdes dans l'échantillon analysé.

3.3.7. Détection des glycosides

l'extrait avec l'acide acétique, puis quelques gouttes de FeCl_3 et de H_2SO_4 sont ajoutées .L'apparition d'une couche brun rougeâtre à l'interface indique la présence des glycosides.

3.3.8. Détection des Anthraquinones

Pour la détection des anthraquinones, l'extrait est porté à ébullition avec l'acide chlorhydrique, puis le mélange est filtré. Le filtrat est ensuite extrait avec du chloroforme, auquel on ajoute ensuite de l'ammoniaque. L'apparition d'une coloration rose ou rouge dans la phase ammoniacale indique un résultat positif, confirmant la présence d'anthraquinones dans l'échantillon.

3.3.9. Détection des Glucides

La réaction chimique pour la démonstration des glucides requiert 2 mL d'extrait et 2 gouttes de réactif de Molisch . Enfin, il faut ajouter délicatement l'acide sulfurique concentré le long de la paroi du tube à essai. Un anneau violet à l'interface entre les deux phases signifie le résultat positif, ce qui montre que le sac doit contenir des glucides.

3.3.10. Détection des protéines

Ce test appelé test xanthoprotéique, consiste à ajouter un volume d'extrait à 2ml d'acide nitrique puis le chauffer légèrement. L'apparition d'une coloration jaune confirme la présence d'acides amines aromatiques, tels que la tyrosine et le tryptophane, dans l'extrait analysé.

3.4. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO-NPs) biosynthétiques

3.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du NiO a pour objectif principal de caractériser sa structure cristalline et d'évaluer sa pureté. La structure cristalline du NiO synthétisé a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre à poudre ECO D8 ADVANCE (BRUKER, États-Unis) équipé d'une source de rayonnement Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm). Les mesures ont été effectuées en mode θ -2 θ continu avec une plage angulaire de 10° à 80°, et un temps d'acquisition de 0,5s par pas et un courant de 10 mA. Les données brutes ont été traitées à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA pour identifier les phases cristallines présentes.

3.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du NiO et l'extrait a été réalisée afin d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présentes à la surface. Les spectres ont été enregistrés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} , en utilisant la méthode de pastillage avec du bromure de potassium (KBr). Cette technique permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons, ainsi que d'éventuelles espèces adsorbées comme les groupements hydroxyle.

3.4.3. MEB-EDX

La caractérisation du NiO a été réalisée en suivant un protocole rigoureux : après dépôt de la poudre sur un support conducteur, une métallisation par pulvérisation cathodique d'un alliage Or-Palladium a été effectuée à 30 mA sous atmosphère d'argon à l'aide d'un pulvérisateur LEICA EM ACE200. L'échantillon a ensuite été analysé par microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG Phenom Pharos G2) couplé à un détecteur EDS, avec une tension d'accélération de 5 à 20 kV, permettant d'étudier la morphologie des particules et d'effectuer une analyse élémentaire. Les données recueillies ont fourni des informations précieuses sur la taille des particules, la structure morphologique et la composition chimique du matériau, confirmant ainsi sa pureté et ses propriétés texturales.

3.4.4. BET(Brunauer–Emmett–Teller)

L'analyse texturale du nickel oxyde (NiO) par adsorption de gaz (méthode BET) est réalisée pour déterminer sa surface spécifique, sa distribution de taille de pores et son type d'isotherme. Ces paramètres sont essentiels pour comprendre ses performances dans diverses applications catalytiques, électrochimiques ou de stockage d'énergie, où une surface élevée et une porosité contrôlée améliorent l'activité et l'efficacité du matériau.

La préparation de l'échantillon implique un séchage et un dégazage sous vide ou sous un flux d'azote/argon à une température de 200-300°C pendant plusieurs heures pour éliminer les impuretés et les adsorbats préexistants. L'adsorption est ensuite réalisée à l'aide d'azote (N_2) à une température de 77 K, correspondant à celle de l'azote liquide. La plage de pressions relatives (P/P_0) est généralement maintenue entre 0,05 et 0,35 pour permettre l'application de l'équation BET. La quantité de gaz adsorbé est mesurée à différentes pressions, et le modèle BET est ajusté aux données pour déterminer la surface spécifique en m^2/g , la taille des pores et le type

d'isotherme, fournissant ainsi des informations essentielles sur les propriétés texturales du matériau analysé.

3.5. Activité antibactérienne

Pour évaluer l'activité antibactérienne de l'extrait ainsi que l'oxyde synthétisés, nous avons adopté la méthode de diffusion sur milieu gélose en utilisant des disques stériles en cellulose. Le principe de la méthode est tiré à partir du titrage des antibiotiques. Le principe de la méthode repose sur la diffusion du composé antibactérien en milieu solide dans une boîte de pétri, avec création d'un gradient de concentration après un certain temps de contact entre le produit et le micro-organisme cible. L'effet du produit antibactérien sur la cible est apprécié par la mesure d'une zone d'inhibition, et en fonction du diamètre d'inhibition. La souche sera qualifiée de sensible, très sensible, extrêmement sensible ou résistante.

3.5.1. Préparation des milieux de culture

La gélose stérile de Muller Hinton prêtes à l'utilisation a été versées dans des boîtes de pétrie aseptisées. La gélose a une épaisseur uniforme de 2 mm distribuée de manière égale dans les boîtes. Il est nécessaire de sécher ces dernières pendant 30 minutes à une température ambiante du laboratoire avant de les utiliser.

3.5.2. Préparation des disques

On prépare des disques de papier Whatman n°1 de 6mm de diamètre, stériles (stérilisation à 120°C pendant 20 minutes via autoclave), chargés d'extrait naturel à tester, ainsi que des disques imbibés de sérum sale qui serviront de contrôle négatif.

3.5.3. Ensemencement

Des boîtes de pétrie stériles préalablement coulées, sontensemencées par étalage à l'aide d'un écouvillon, l'ensemencement s'effectue de telle sorte à assurer une distribution homogène des bactéries. En utilisant une pince stérilisée, les disques de papier filtre qui contiennent les produits à examiner sont appliqués sur la surface de la gélose qui a été préalablement inoculée.

L'activité antibactérienne est évaluée en fonction du diamètre de la zone d'inhibition générée autour des disques après une incubation de 24 heures à 37° C pour les bactéries.

3.5.4. Interprétation

L'interprétation se réalise en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition entourant chaque disque avec une règle (en mm). Les résultats sont indiqués par le diamètre de la zone d'inhibition et peuvent être représentés par des symboles selon la sensibilité :

- Non sensible (-) ou résistante : diamètre 9 mm .
- Sensible (+) diamètre compris entre 9 à 14 mm .
- Très sensible (+++): diamètre variant de 15 à 19 mm .
- Très sensible (+++) : diamètre de 20mm.

3.6. Test anticorrosive

3.6.1. Matériaux et équipement

- Nanoparticules de NiO synthétisées en vert : S'assurer qu'elles sont bien dispersées et caractérisées (par exemple, taille, morphologie, cristallinité).
- Des coupons en acier de carbone enduits.
- Résine : Utilisez une résine appropriée).

3.6.2. Préparation du revêtement composite NiO-résine

Étape 1 : Disperser les nanoparticules de NiO

- Pesez la quantité souhaitée de nanoparticules.
- Disperser le NiO dans une petite quantité de solvant (par exemple, l'éthanol) à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 15 à 30 minutes pour briser les agglomérations.

Étape 2 : Mélanger NiO avec de la résine

- Ajouter la suspension NiO dispersée à la résine lentement tout en remuant (par exemple, en utilisant un agitateur magnétique ou un mélangeur mécanique).
- Bien mélanger pendant 30 à 60 minutes pour assurer une distribution uniforme du NiO dans la résine.

- la résine est un système en deux parties (résine epoxy (A)+ durcisseur(B)), ajoutez d'abord le NiO au composant de résine (A), puis mélangez le durcisseur(B).

Étape 3 : Appliquer le revêtement

- Préparation de surface : Nettoyer le substrat métallique (coupons) avec de l'acétone pour éliminer la graisse et les impuretés.
- Application de revêtement : Appliquer le mélange NiO-résine de manière unitte sur les coupons.
- Assurer que l'épaisseur du revêtement est cohérente (par exemple, 50 à 100 μm).

3.6.3. évaluation de l'efficacité anticorrosive

Le test d'immersion des coupons a été mené pour évaluer la résistance à la corrosion du matériau dans différents environnements, incluant l'eau de robinet, l'eau de mer et des solutions de HCl à diverses concentrations (1M, 5M). Les échantillons, préalablement polis (, ont été immergés dans les solutions à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) pour des durées allant de 24 à 72 heures. Avant et après immersion, les coupons ont été pesés avec une balance analytique (précision $\pm 0,1$ mg) afin de déterminer la perte de masse et calculer le taux de corrosion (en mm/an).

A noter que les coupons ont été aussi testés dans une solution électrolytique .

3.6.4. Mesure de la perte de poids

- La perte de poids (ΔW) est calculée comme suit :

$$\Delta W = W_0 - W_1$$

Où :

- W_0 : Poids initial du coupon (avant l'immersion).
- W_1 : Poids final du coupon (après immersion et nettoyage).

3.6.5. Calcul Le taux de corrosion (C_R)

est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$C_R = \frac{K \cdot \Delta W}{A \cdot t \cdot \rho}$$

Où :

- C_R : Taux de corrosion (mm/an ou mils par an, MPY).
- K :Constant (dépend des unités utilisées ; voir ci-dessous).
 - Si le C_R est en mm/an : $k=8,76 \times 10^4$.
 - Si le C_R est en mils par an (MPY) : $k=3,45 \times 10^6$.
- ΔW :Perte de poids (grammes).
- A :Surface du coupon (cm^2).
- t :Temps d'exposition (heures).
- P :Densité du métal (g/cm^3 ; pour l'acier de carbone, $\rho=7,87 \text{ g/cm}^3$).

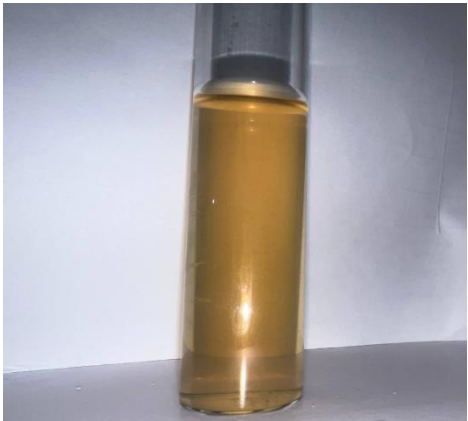
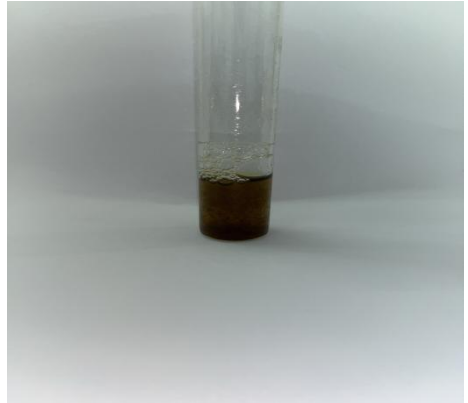
Chapitre 4

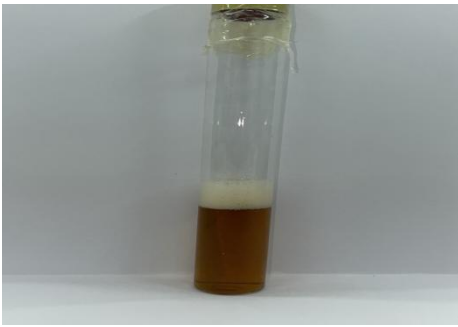
Résultats et discussion

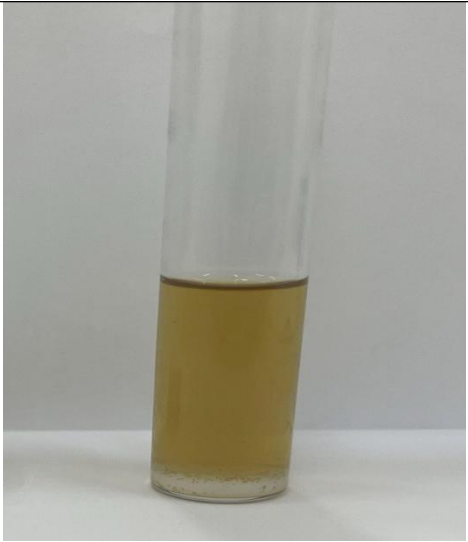
4.1. Le screening phytochimique

Les tests phytochimiques des extraits sont des outils essentiels utilisés pour identifier et caractériser les composés chimiques présents dans les extraits des plantes, tels que la plante *scolymus hispanicus*. Ces tests permettent de déterminer la présence de divers groupes de composés, les résultats sont représentés dans le tableau :

Tableau 4.1.Résultats des tests phytochimiques

Composés	Extrait	Observation
Alcaloïdes	-	
Flavonoïdes	+	
Phénoliques et tanins	+	

Saponines	++++	
Terpénoïdes	++++	
Stéroïdes	-	
Glycosides	+	

Anthraquinones	+	
Glucides	-	
Protéines	+	

(-) : Absence

(+) : présence en quantité moyenne

(+++): présence en quantité importante

- L'extrait est riche en multiples composés bio-actifs notables : flavonoïdes, saponines, terpènes, anthraquinones, glycosides, sans oublier les protéines et les composés phénoliques. Cela indique un potentiel pharmacologique prometteur, en particulier pour ses effets antioxydants, anti-inflammatoires et antimicrobiennes [43].
- Selon l'application thérapeutique envisagée, le fait que les alcaloïdes, les stéroïdes et les glucides soient absents peut également constituer un atout (réduction du risque de toxicité potentiel).

4.2. Caractérisation des nanoparticules d'oxyde de nickel

4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

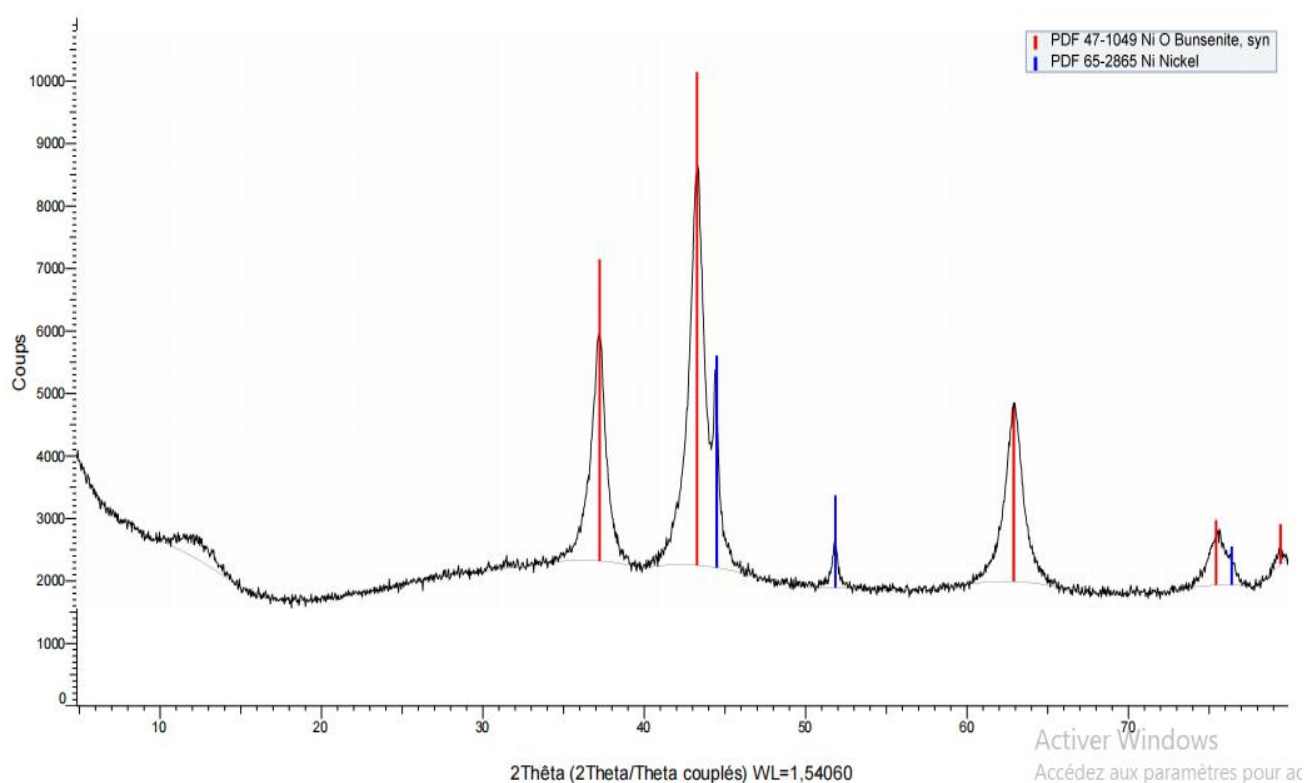


Figure4.1. Spectre de diffraction des rayons X montrant les pics caractéristiques du NiO

Tableau 4.2. Identification des phases principales (NiO et Ni)

	Nom de compose	Formule	%
	Oxyde de nickel	NiO	74,9%
	Nickel	Ni	25,1%

Le diffractogramme DRX obtenu pour l'échantillon présente plusieurs pics intenses et bien définis, témoignant d'une structure cristalline de bonne qualité. L'analyse des positions angulaires (2θ) permet d'identifier principalement la phase NiO et, dans une moindre mesure, la phase Ni (nickel métallique).

Les pics les plus caractéristiques du NiO apparaissent aux alentours de $37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,9^\circ$ et $79,3^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallographiques (111), (200), (220) et (222), en accord avec la carte de référence PDF 47-1049 (bunsénite, structure cubique). Ces résultats confirment la formation d'une phase NiO cristallisée.

4.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

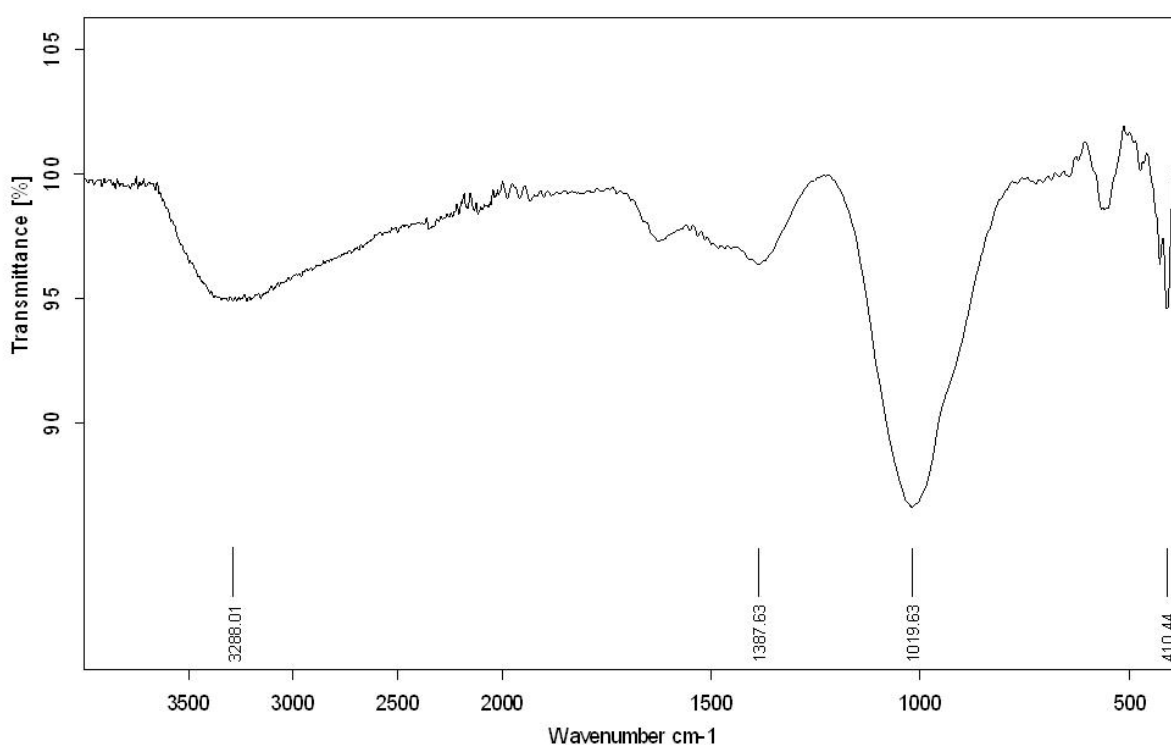


Figure 4.2. Spectre FTIR de l'oxyde de nickel (NiO)

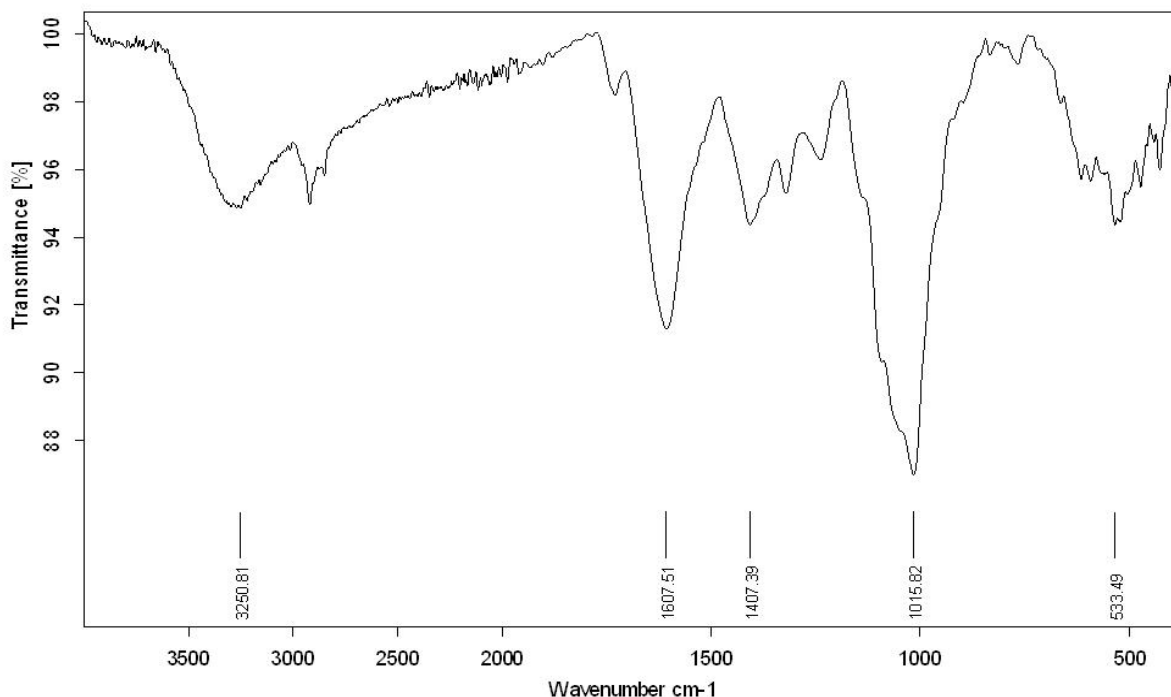


Figure 4.3. Spectre FTIR de la plante

- Le NiO (substance inorganique) est censé présenter peu ou pas de pics marqués dans les zones associées aux liaisons organiques (telles que C–H, O–H, C=O).
- La poudre de plante (matière organique) présente des bandes spécifiques aux groupes fonctionnels organiques.
- Pour le spectre de NiO (oxyde de nickel) on note des pics dans la partie inférieure du spectre (au-dessous de 1000 cm^{-1}). Ces pics correspondent typiquement aux vibrations de liaison Ni–O [42]:
 - vers $520\text{--}550\text{ cm}^{-1}$
 - Il y a également un second sommet vers $420\text{--}450\text{ cm}^{-1}$.
 - Ces valeurs correspondent à celles rapportées dans la littérature pour l'oxyde de nickel, présentant des bandes spécifiques dans la zone métal-oxygène.
- Pour la plante en poudre présente un spectre riche, avec des pics bien définis caractéristique des groupes fonctionnels organiques (COO^- , $\text{C}=\text{C}$)

Tableau 4.3. Tableau des pics FTIR observés et de leur interprétation en termes de vibrations moléculaires

Position estimée (cm ⁻¹)	Vibration
~3300	O–H ou N–H (groupes hydroxyle, amine)
~2900	C–H (liaisons aliphatiques)
~1700	C=O (carbonyle, acide, ester)
~1600	C=C aromatique ou amide
1407 (confirmé)	COO ⁻ ou déformation CH ₃
~1250–1050	C–O (alcool, ester, éther)

4.2.3. MEB-EDX

La figure 4.4 montre les images générées par la microscopie à balayage à différentes magnifications, l'images à gauche montre clairement une structure poreuse avec des rassemblements des particules. En appliquant un agrandissement plus grand de 800 nm, nous constatons la présence des particules avec une forme semi sphérique et une taille nanométrique.

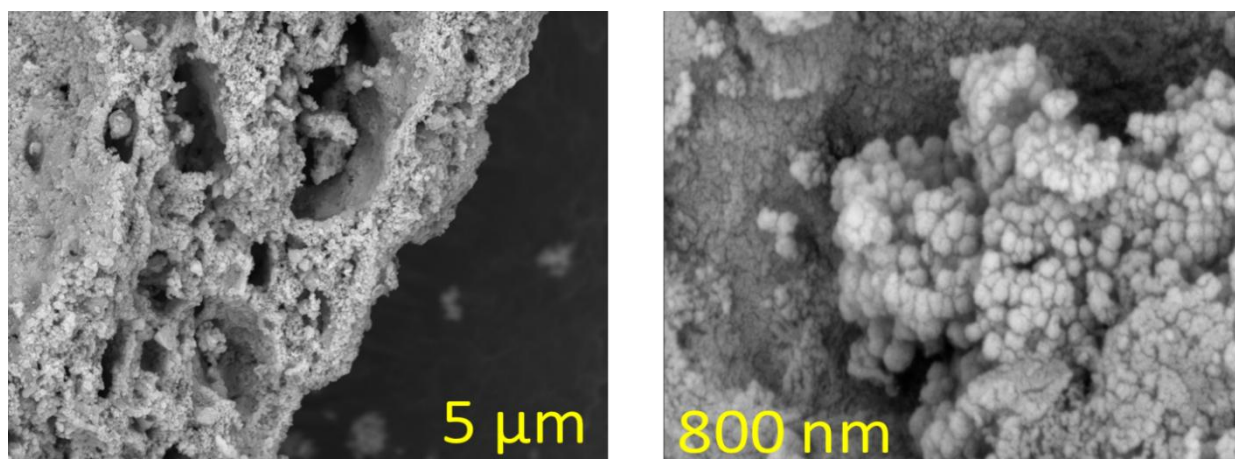


Figure 4.4. Les images MEB du l'oxyde préparé à différentes amplifications.

Les résultats obtenus indiquent que l'utilisation de l'extrait dans la synthèse permet d'obtenir des nanoparticules avec une morphologie semi sphérique.

D'autre part l'analyse EDX (Figure 4.5) a été établie afin de déterminer la composition chimique du matériau synthétisé. Cette technique indique clairement la synthèse réussie de l'oxyde NiO avec la présence d'atomes d'oxygène et de nickel, d'autre part l'absence de tout autre élément confirme la haute qualité et la pureté de l'oxyde préparé. L'occurrence du carbone est du probablement à l'analyse elle-même.

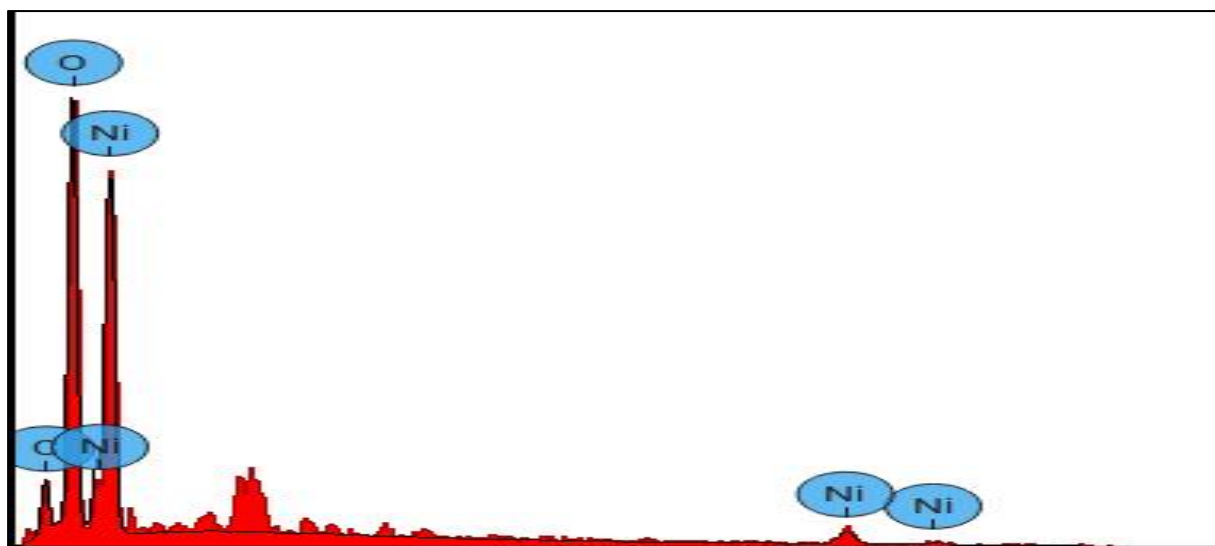


Figure 4.5. Spectre EDX du l'oxyde préparé.

Le pourcentage massique de chaque élément est présenté dans le tableau ci-dessous:

Tableau 4.4. La composition chimique de l'oxide préparé obtenu par l'analyse EDX.

Nom de l'élément	Symbol	Pourcentage massique (%)
Carbone	C	7.200
Oxygène	O	25.500
Nickel	Ni	67.300

4.2.4 BET(Brunauer–Emmett–Teller)

La caractérisation par la technique BET, a montré que le NiO préparé a un comportement mésoporeux, selon la Classification des isothermes de physisorption (Classification l'UPAC), cette isotherme adsorption-désorption obtenue est une isotherme de Type (IV)

- L'isotherme montre une boucle de type (H3) fortement dépendantes des conditions expérimentales, notamment du seuil de saturation, d'autre part, souvent elles ne correspondent pas à une porosité rigide et on obtient par exemple ce type d'hystérèse pour des agrégats, des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire, Type (H3) qui se ferme à une pression relative (P/P°) égale à 0,44 p/p° .

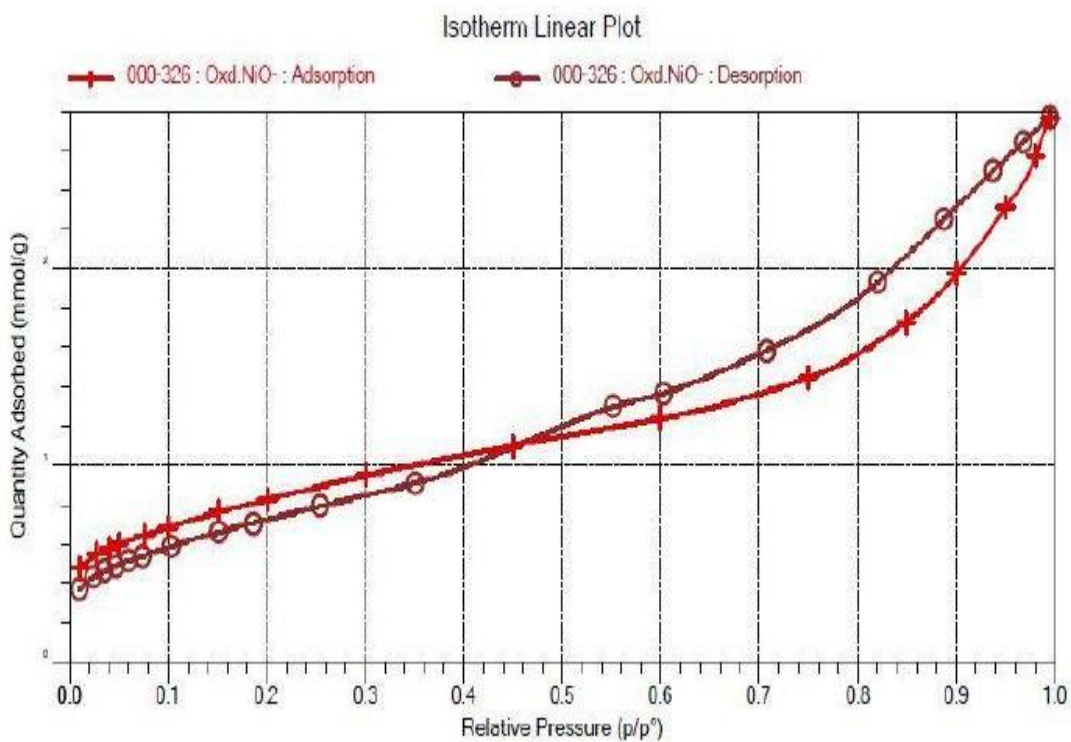


Figure 4.6.Courbe isotherme

- Ce type d'isotherme est caractéristique par le remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores.
- Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de l'adsorption, on observe un phénomène appelé 'hystérésis', la courbe de désorption ne coïncident pas avec la courbe d'adsorption.

- La méthode BJH adsorption largeur moyenne des Pores (4V/A): 0,9939 nm et BJH désorption largeur moyenne des pores (4V/A) : 5,7725 nm.
- Le diamètre moyen des pores(taille des pores) d'adsorption (4V/A selon BET) : 6,3710 nm et le diamètre moyen des pores de désorption (4V/A selon BET) : 5,6365 nm.
- La taille dominante présente une structure mésoporeuse avec une distribution de la taille des pores allant de 6,3710 nm et 5,6365 nm. Et noter que la surface spécifique BET du (Oxyde-NiO) est d'environ : 66,5540 m²/g.
- La méthode t-Plot nous a permis de déterminer la surface externe et de nous prononcer sur la présence ou l'absence de micropores, comme suit :
 - Conclure sur l'absence des micro-pores
 - Présence de surface externe : S= 70,1900 m²/g
- L'échantillon de nature (Oxyde-Ni O) présente une surface spécifique Importants de l'ordre de : surface totale (BET) = 66,554 m²/g, avec un Coefficient de corrélation R= 0,9999105.

Tableau 4.5. Caractéristiques texturales du NiO oxydé déterminées par physisorption .

Surface spécifique (m ² /g)	Surface spécifique t-plot (m ² /g)	Taille des pores BJH(nm)		Volume des pores BJH (cm ³ /g)	
		Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption
66.5634	70.1900	6.3710	5.6365	0.087834	0.090177

4.3. Évaluation de l'activité antibactérienne

Les résultats des tests antimicrobiens sont regroupés dans le Tableau :

Tableau 4.6. Zone d'inhibition de NiO avec E.coli et Staphylococcus aureus

Bactérie	Concentration de NiO	Zone d'inhibition (mm)
Staphylococcus aureus (SA)	1mg/ml	8
	2mg/ml	11
	5mg/ml	10.6
	L'extrait	8
E.coli	1mg/ml	6
	2mg/ml	6
	5mg/ml	6
	L'extrait	6

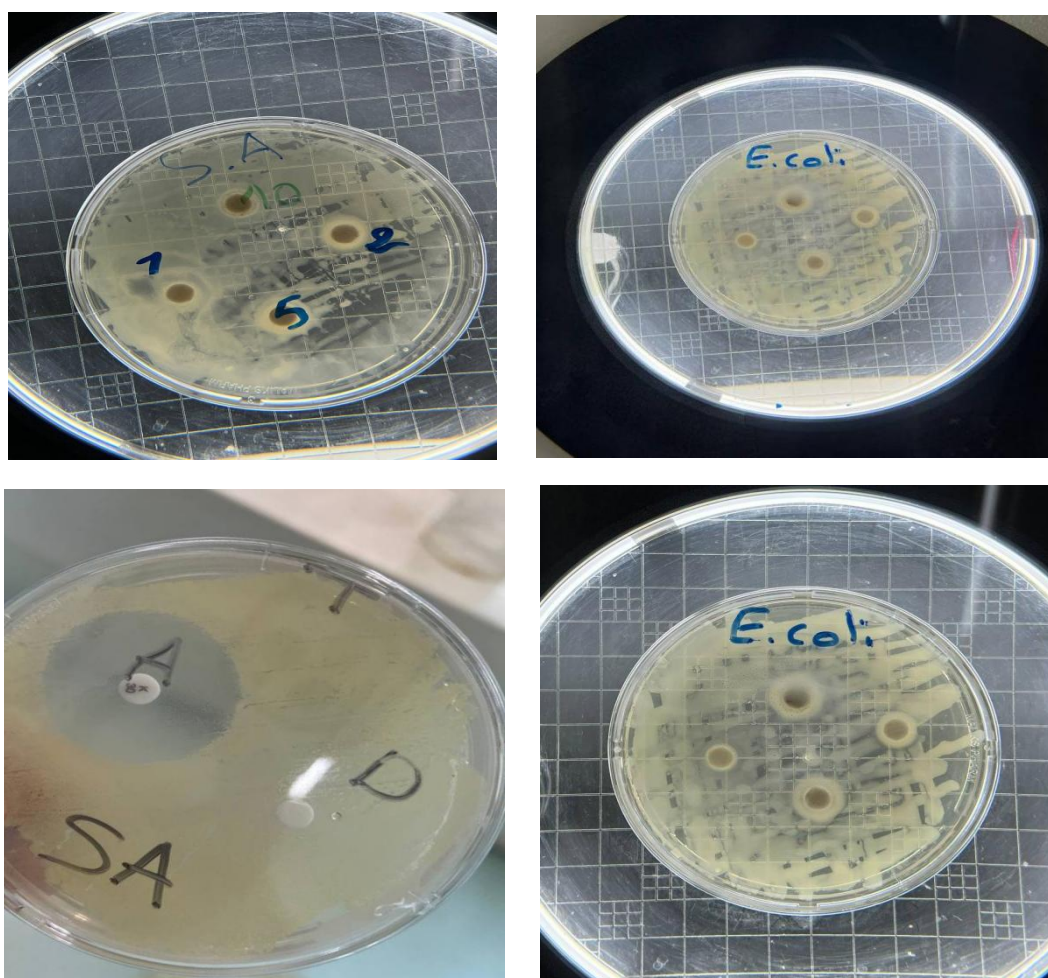


Figure 4.7. Zones d'inhibition des deux souches

D'après les résultats présentés dans le tableau et la figure, on observe que :

- Pour *Staphylococcus aureus* (SA) , les zones d'inhibition étaient de 8mm pour l'extrait et la concentration de 1mg/ml, 11mm pour une concentration de 2mg/ml et 10.6 mm pour la concentration de 5mg/ml.
- Pour *E.coli* il y a aucune zone d'inhibition pour l'extrait et pour les différents concentrations de NiO.
- Les nanoparticules de NiO semblent avoir une activité antibactérienne efficace pour le *Staphylococcus aureus* (gram positif), par contre cela n'affecte pas pour *E.coli* (gram négatif).

4.4. Évaluation de l'efficacité anticorrosive

➤ Pour le milieu HCl (1M)

Tableau 4.7. Évolution de (ΔW) en fonction du temps

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	ΔW (g)	0	0.007	0.0243	0.0315	0.0482	0.0541	0.0628
epoxy	t (h)	0	6	24	30	48	54	72
	ΔW (g)	0	0	0.0051	0.0105	0.0204	0.0265	0.0468
Epoxy+NiO	t (h)	0	6	24	30	48	54	72
	ΔW (g)	0	0	0	0	0	0.0002	0.0012

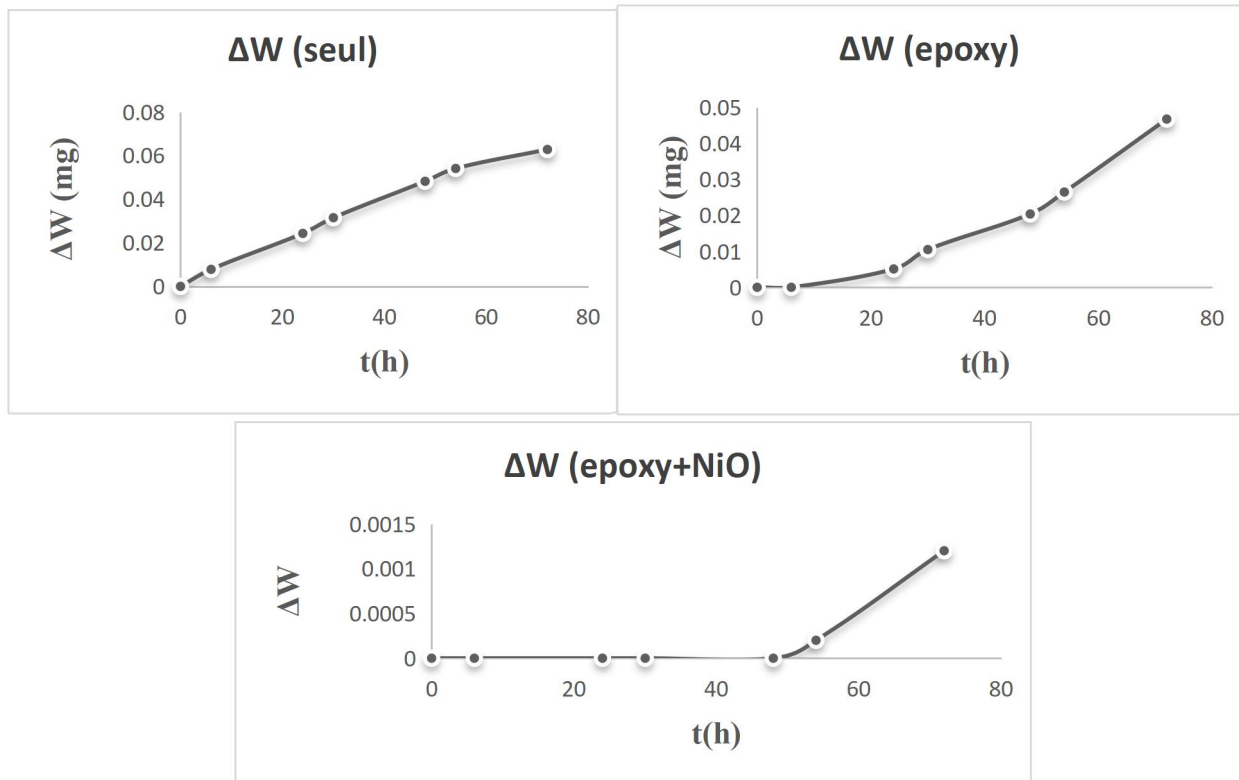


Figure 4.8. Évolution de ΔW au cours du temps.

- Pour le ΔW (seul): la perte de masse (ΔW) augmente régulièrement avec le temps. La courbe montre une corrosion continue et relativement rapide, surtout au début. La vitesse de corrosion diminue légèrement avec le temps, probablement à cause de l'accumulation de produits de corrosion sur la surface du métal, mais aucune protection réelle ne se met en place.
- Pour le ΔW (epoxy): la perte de masse est faible au début, grâce à la barrière physique formée par le revêtement époxy. Après environ 25 h, la corrosion commence à progresser lentement, ce qui suggère que le film protecteur s'affaiblit ou se fissure avec le temps. À long terme, la protection reste partielle la corrosion reprend, mais moins rapidement qu'en absence d'inhibiteur.
- Pour le ΔW (epoxy+NiO): pendant environ 50 h, la perte de masse est quasiment nulle, ce qui indique une protection exceptionnelle. Ce n'est qu'après 50 h que la corrosion commence très légèrement, mais la ΔW reste extrêmement faible (≈ 0.0013 à 75 h). Les nanoparticules de NiO renforcent la structure du film époxy, comblent les défauts microscopiques, et améliorent les propriétés barrières du revêtement.

Tableau 4.8.Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy, et époxy chargé en NiO.

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	1.39	1.08	1.12	1.07	1.07	0.93
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0	0.22	0.37	0.45	0.52	0.69
Epoxy+NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	CR	0	0	0	0	0	0.003	0.01

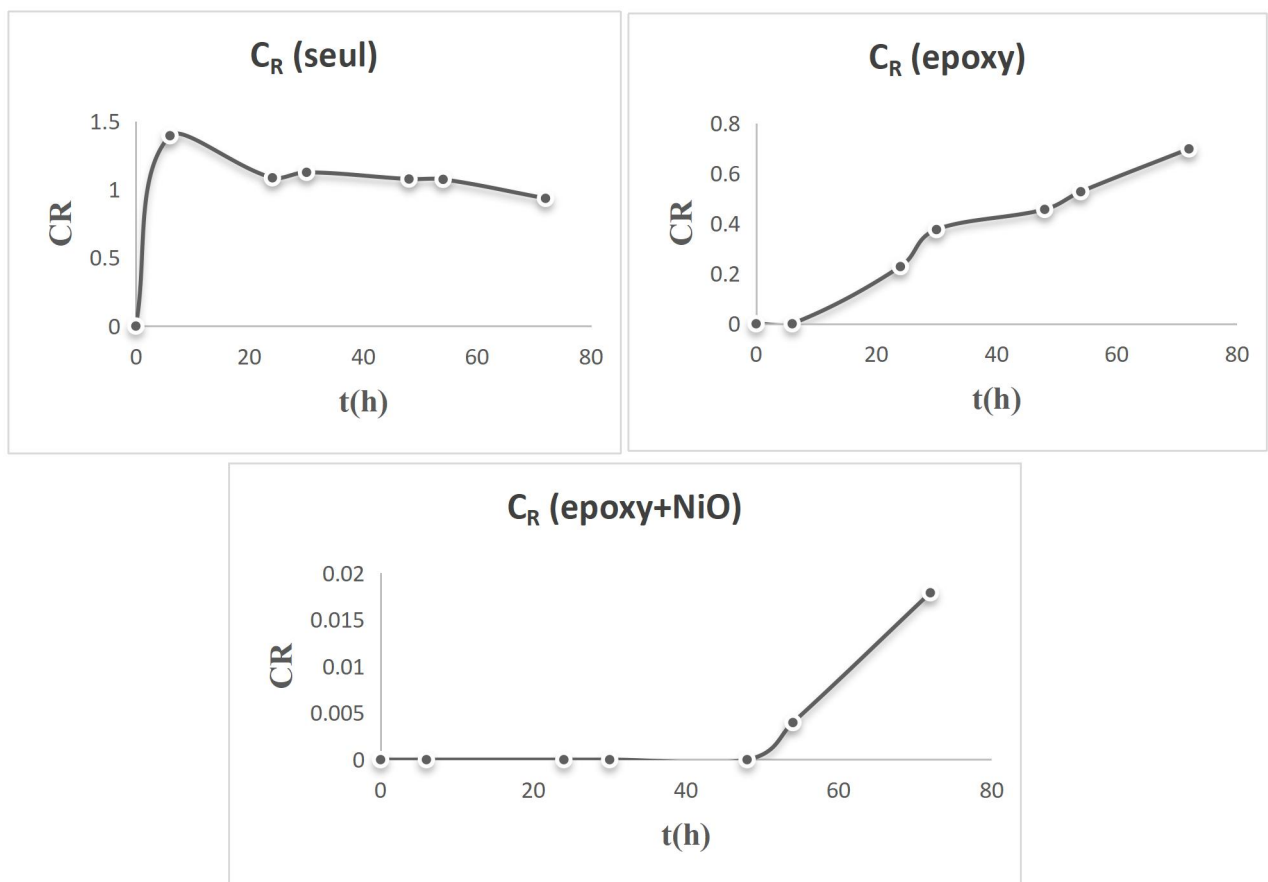


Figure 4.9. Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO

- Pour le C_R (seul): le graphique montre que la vitesse de corrosion (C_R) augmente rapidement au début de l'exposition, atteignant un pic élevé vers 5 heures (~1.5). Ensuite, une diminution progressive est observée jusqu'à 72 h (~0.9). Cette tendance traduit une attaque initiale agressive du métal par l'acide, suivie d'une légère stabilisation due à la formation de produits de corrosion (comme des oxydes ou chlorures) qui peuvent former une barrière partielle. Toutefois, la corrosion reste soutenue, montrant l'absence de protection efficace.

- Pour le C_R (epoxy): la vitesse de corrosion reste faible pendant les premières heures. Une augmentation lente et régulière est observée au fil du temps, atteignant environ 0.75 à 72 h. Cela indique que l'époxy joue bien son rôle de barrière protectrice, retardant la pénétration de l'acide. Toutefois, la protection diminue progressivement, probablement en raison de la dégradation du film (microfissures, porosité, diffusion du HCl).
- Pour le C_R (epoxy+NiO): la vitesse de corrosion reste extrêmement faible (< 0.002) pendant près de 48 h. Une légère augmentation est observée ensuite, atteignant un maximum de ~ 0.018 à 72 h, ce qui reste très inférieur aux autres systèmes. Ce comportement met en évidence la synergie entre l'époxy et les nanoparticules, qui forment une barrière dense, stable et résistante à l'infiltration de HCl. Ce système présente une excellente durabilité.

Tableau 4.9. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy, et époxy + NiO

Temps (h)	6	24	30	48	54	72
Efficacité (epoxy)	100%	79.01%	66.66%	57.67%	51.01%	25.47%
Efficacité (epoxy+NiO)	100%	100%	100%	100%	99.63%	98.08

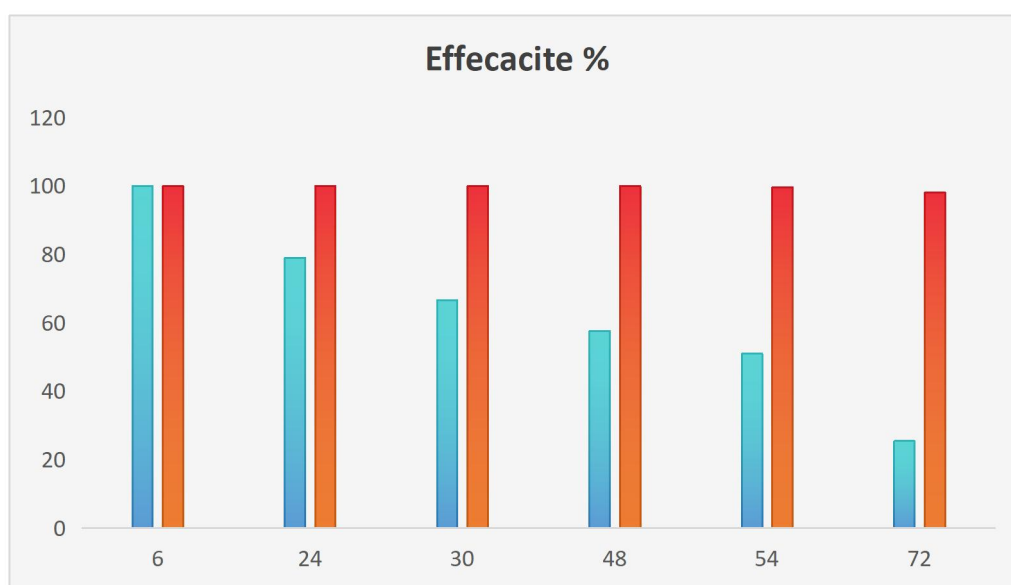


Figure 4.10. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersion

- L'efficacité inhibitrice pour epoxy seul est élevée initialement (~95–100 %) mais diminue rapidement avec le temps : ~80 % à 24 h, ~65 % à 48 h, ~40 % à 72 h. Cette chute d'efficacité traduit une perte progressive des propriétés protectrices du revêtement sous l'effet corrosif de HCl.
- L'efficacité pour epoxy+NiO reste constante à presque 100 % jusqu'à 48 h, puis diminue légèrement à 98.5 % à 72 h. Ce comportement démontre une excellente stabilité chimique et mécanique du système composite. Il offre une protection durable contre la corrosion dans un milieu acide agressif.

➤ **Pour le milieu HCl (5M)**

Tableau 4.10. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy, et époxy + NiO.

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0.05	0.19	0.21	0.30	0.33	0.40
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0	0.017	0.03	0.087	0.10	0.2
Epoxy+NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0	0.0018	0.0029	0.02	0.03	0.04

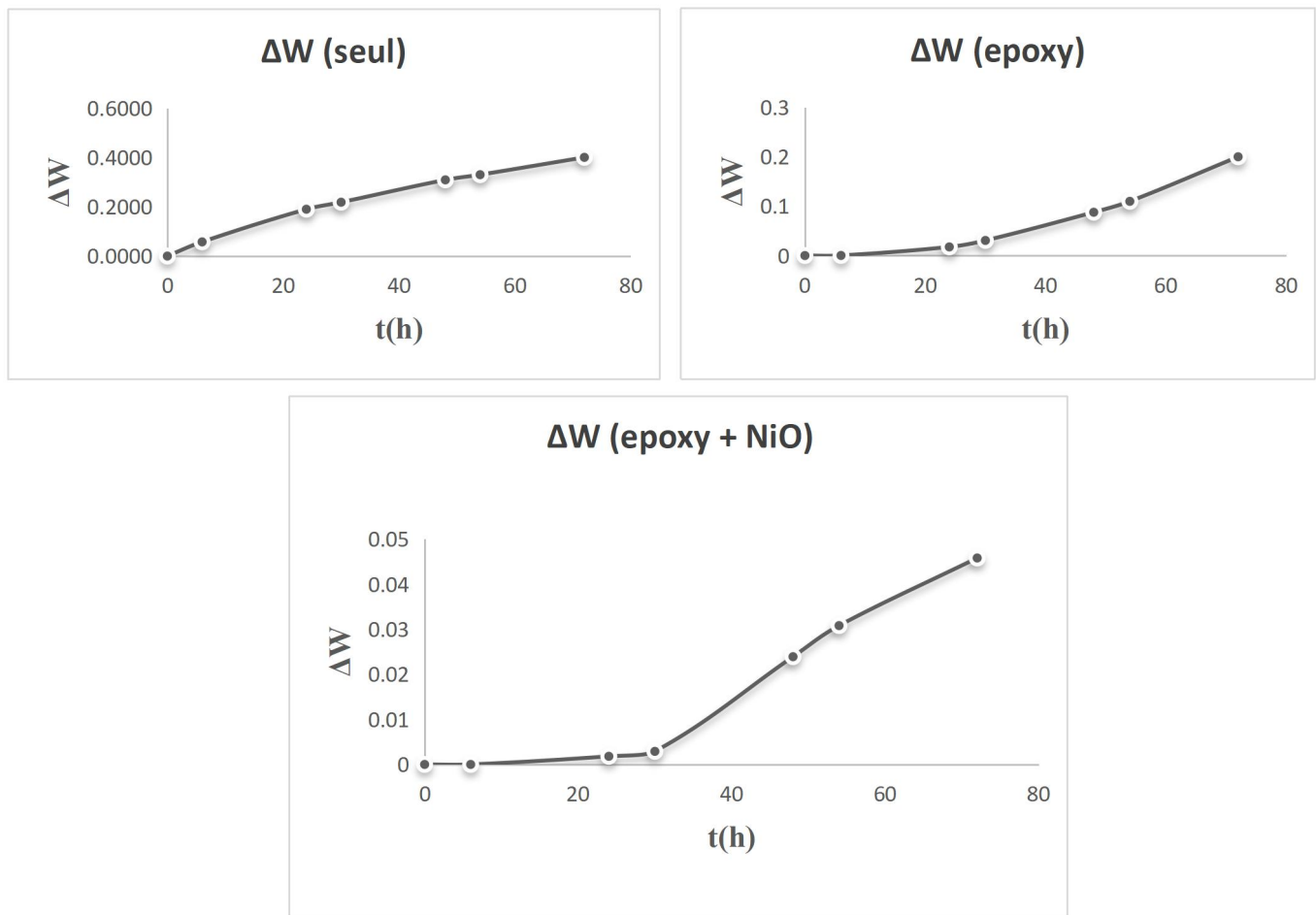


Figure 4.11. Évolution de ΔW au cours du temps

- Pour le ΔW (seul): la courbe montre une augmentation rapide et continue de la perte de masse au cours du temps. Cela indique que le matériau subit une corrosion intense lorsqu'il est exposé directement à la solution acide sans aucune protection. La perte de masse atteint environ 0,42 au bout de 72 heures, ce qui en fait la valeur la plus élevée parmi les trois cas.
- Pour le ΔW (epoxy): la courbe montre une augmentation plus lente de la perte de masse par rapport à l'échantillon sans protection. L'époxy forme une barrière physique qui limite l'interaction entre l'acide et la surface du matériau, ce qui réduit considérablement la vitesse de corrosion. La perte de masse atteint environ 0,20 après 72 heures, soit une réduction significative de la corrosion par rapport à l'échantillon seul.

- Pour le ΔW (epoxy+NiO): la courbe présente la plus faible perte de masse parmi les trois conditions étudiées. La progression est très lente, surtout pendant les premières 36 heures, ce qui témoigne d'une excellente résistance à la corrosion. L'ajout de nanoparticules de NiO renforce la barrière protectrice de l'époxy et peut également agir comme inhibiteur actif contre la corrosion. La perte de masse atteint environ 0,045 au bout de 72 heures, représentant une réduction d'environ 90 % par rapport à l'échantillon sans protection.

Tableau 4.11. Évolution de C_R en fonction du temps

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	10.30	8.50	7.81	6.916	6.56	5.97
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0.03	0.78	1.09	1.96	2.18	2.98
Epoxy +NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0	0.08	0.10	0.53	0.61	0.68

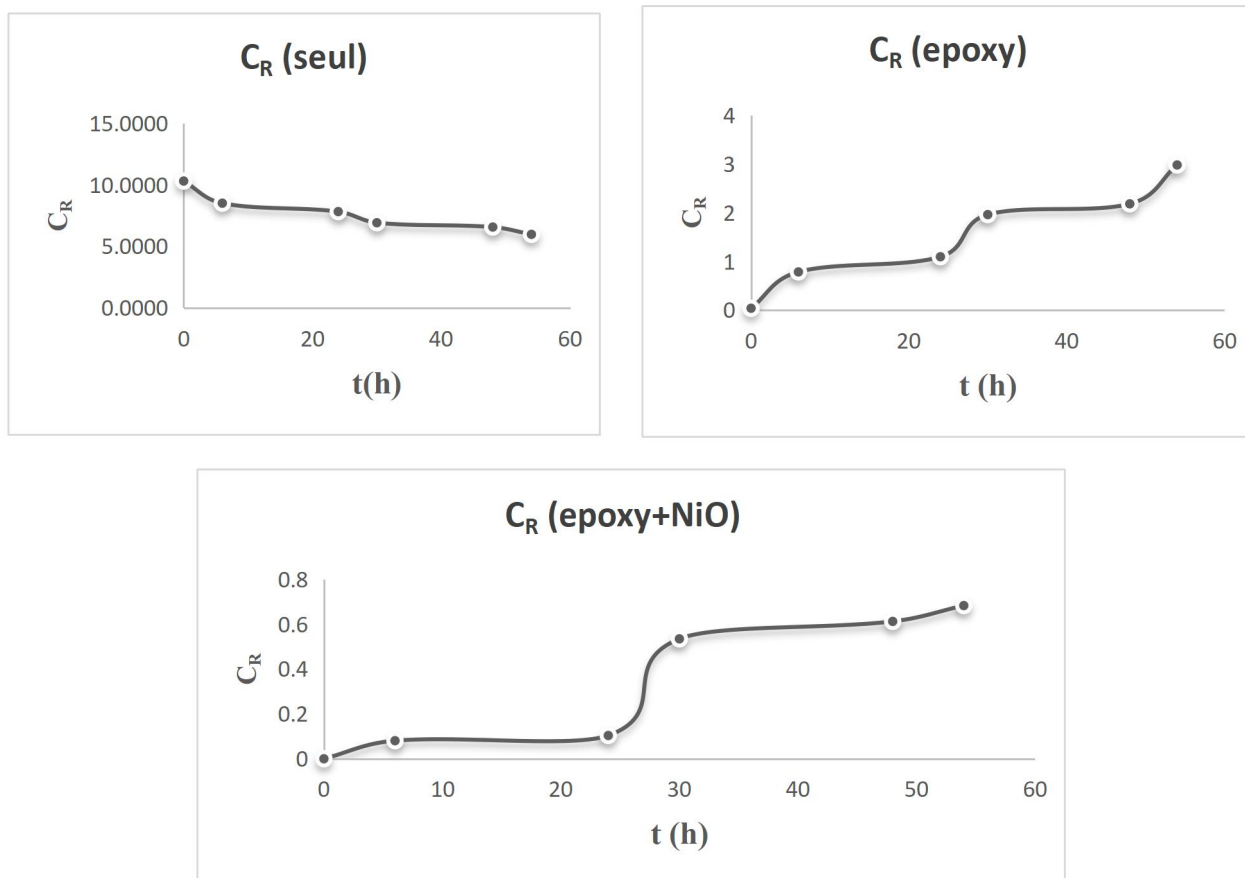


Figure 4.12. Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO

- Pour le C_R (seul): la vitesse de corrosion est très élevée au départ, atteignant environ 11,5 mm/ans, ce qui reflète une attaque corrosive intense dès le début. Avec le temps, une lente diminution de la vitesse de corrosion est observée, suggérant la formation de produits de corrosion à la surface, pouvant agir comme une barrière partielle. Cependant, même après 54 heures, la corrosion reste forte et persistante, avec une vitesse d'environ 6,5 mm/ans.
- Pour le C_R (epoxy): la vitesse de corrosion est très faible au début (environ 0,3 mm/ans), indiquant une excellente efficacité initiale du revêtement époxy comme barrière protectrice. Toute fois, à mesure que le temps passe, la vitesse de corrosion augmente progressivement, notamment après 30 heures, où elle dépasse 3 mm/ans. Cela montre que le revêtement se dégrade progressivement, laissant la surface exposée à l'attaque acide. L'époxy assure une protection temporaire, mais sa résistance dans le temps est limitée, surtout dans un milieu aussi agressif que HCl 5M.

- Pour le C_R (epoxy+NiO): la vitesse de corrosion est la plus faible et elle reste relativement stable dans le temps. La présence de nanoparticules de NiO renforce le revêtement, en améliorant à la fois sa cohésion mécanique et son efficacité inhibitrice contre les ions corrosifs. Le système époxy + NiO offre une protection durable et efficace, avec une corrosion faible et bien maîtrisée tout au long de l'exposition.

Tableau 4.12. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy et époxy + NiO

Temps (h)	6	24	30	48	54	72
Efficacité (epoxy)	99.65%	90.79%	86%	71.65%	66.76%	50.09%
Efficacité (epoxy+NiO)	100%	99.05%	98.67%	92.27%	90.67%	88.57%

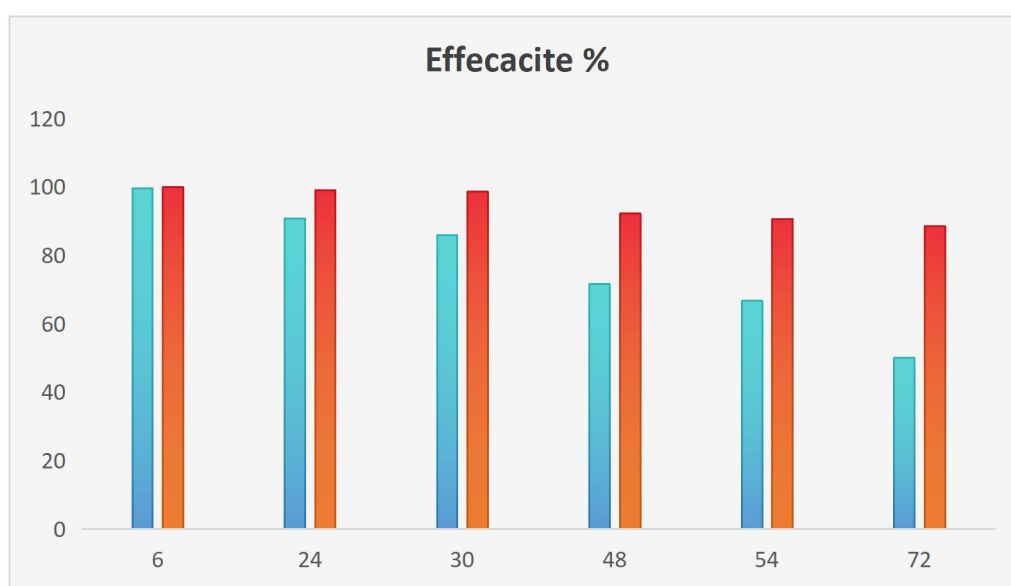


Figure 4.13. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersion

- Pour epoxy au début (t = 0 h), l'efficacité est très élevée, proche de 100 %, ce qui signifie que le revêtement empêche presque totalement la corrosion. Cependant, au fil du temps, une baisse continue et marquée de l'efficacité est observée. À 72 heures, l'efficacité chute à environ 50 %, ce qui montre que le revêtement époxy perd progressivement sa capacité protectrice. Cette dégradation peut être liée à une attaque chimique du polymère par l'acide,

à une perméation progressive de la solution ou à des défauts formés dans le film. Le revêtement époxy est efficace au début, mais son efficacité diminue rapidement, limitant sa performance à long terme en milieu acide.

- Pour l'époxy+NiO l'efficacité initiale est également très élevée ($\approx 100\%$), et elle reste presque constante jusqu'à 30 heures. Une légère baisse apparaît après 36 h, mais elle reste modérée même à 72 heures, atteignant environ 89 %, ce qui reste une très bonne protection. La présence de nanoparticules de NiO renforce le revêtement, améliore sa stabilité, et retarde sa dégradation. Donc le revêtement époxy + NiO offre une protection plus stable et durable contre la corrosion. Il conserve une efficacité élevée même après une exposition prolongée.

➤ **Pour l'eau de robinet**

Tableau 4.13. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0.0010	0.0028	0.0040	0.0041	0.0030	0.0685
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0	0	0	0	0	0
Epoxy+NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0	0	0	0	0	0

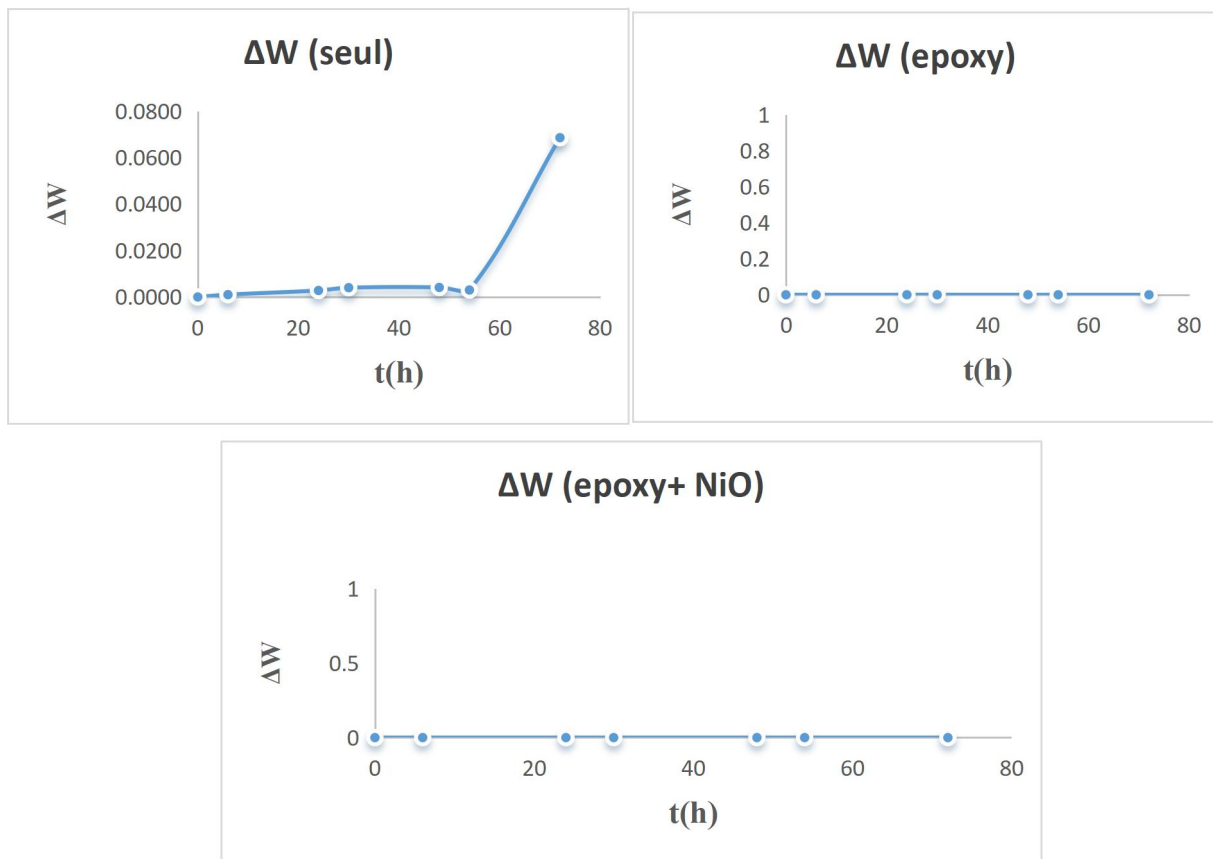


Figure 4.14. Évolution de ΔW au cours du temps

- Pour le ΔW (seul): la courbe présente une faible variation initiale, suivie d'une augmentation marquée après 60 heures, atteignant un pic à 72 h. Cette évolution traduit une dégradation progressive du matériau, caractéristique d'un phénomène de corrosion non contrôlé en milieu aqueux.
- Pour le ΔW (epoxy): la perte de masse reste nulle tout au long de l'expérience, indiquant que le revêtement époxy agit comme une barrière efficace, empêchant l'interaction entre le substrat métallique et l'environnement corrosif. L'adhérence et l'imperméabilité de l'époxy contribuent ainsi à une excellente stabilité.
- Pour le ΔW (epoxy+NiO): De manière similaire au cas précédent, la perte de masse est insignifiante. L'introduction de NiO n'altère pas l'efficacité du revêtement, et pourrait même contribuer à renforcer la résistance globale du système, bien que son effet ne soit pas directement perceptible sur la perte de masse à court terme.

Tableau 4.14. Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0.1788	0.1252	0.1431	0.0917	0.0596	1.0206
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0	0	0	0	0	0
Epoxy +NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0	0	0	0	0	0

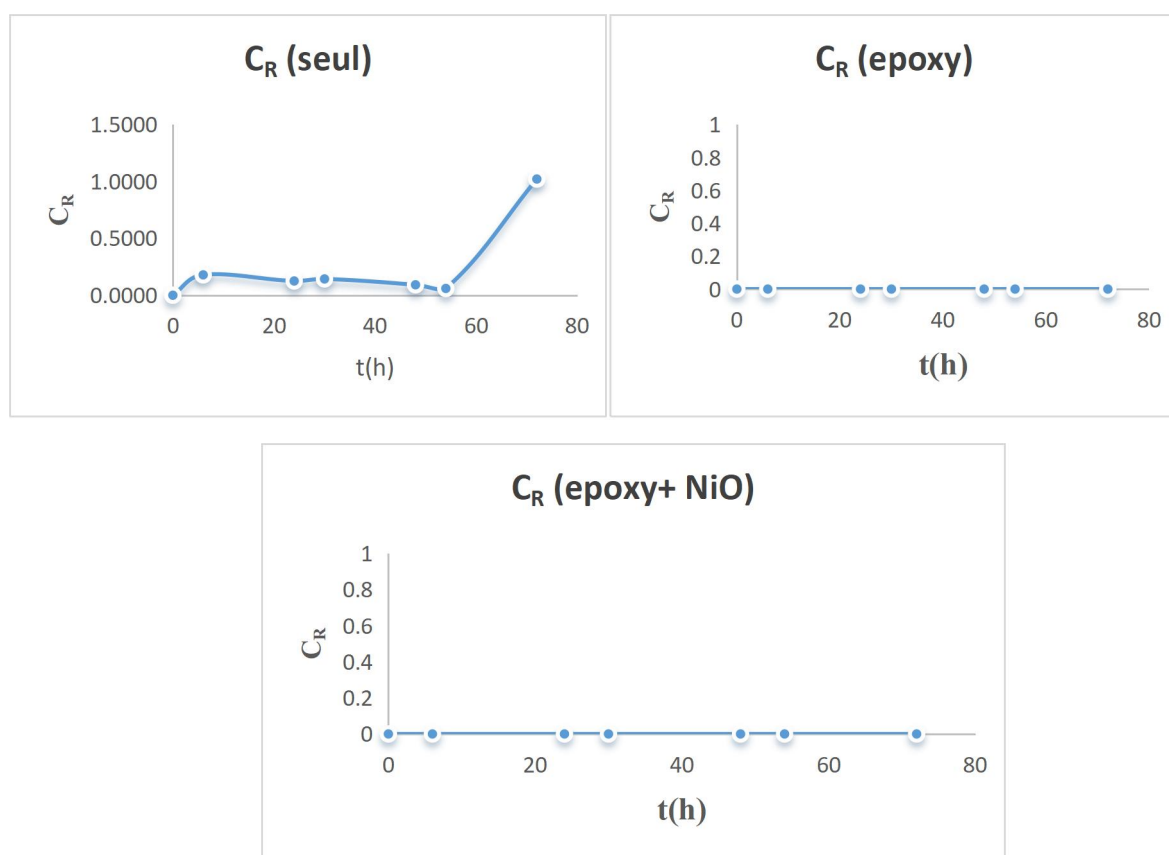


Figure 4.15. Variation du taux de corrosion (C_R) en fonction du temps pour différents systèmes : seul, époxy, et époxy+NiO

- Pour échantillon non protégé (seul): la courbe montre une faible vitesse de corrosion dans les premières heures, suivie d'une augmentation significative après 60 heures, atteignant une valeur maximale proche de 1,1mm/an.Cela indique une corrosion progressive, probablement liée à la dégradation de la surface métallique exposée, favorisée par les ions présents dans l'eau du robinet.

- Pour échantillon protégé par époxy : dans ce cas, la vitesse de corrosion reste quasi nulle et stable tout au long du test. Le revêtement époxy agit comme une barrière physique efficace, empêchant les espèces corrosives de pénétrer jusqu'à la surface métallique.
- Pour la protection époxy + NiO: les résultats obtenus sont comparables à ceux de l'époxy seul : la vitesse de corrosion reste négligeable et constante. L'ajout de NiO ne modifie pas visiblement la performance du revêtement à court terme, mais peut renforcer la stabilité globale du film protecteur.

Tableau 4.15. Évolution de l'efficacité % en fonction du temps pour les échantillons époxy et époxy + NiO

Temps (h)	6	24	30	48	54	72
Efficacité (epoxy)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Efficacité (epoxy+NiO)	100%	100%	100%	100%	100%	100%

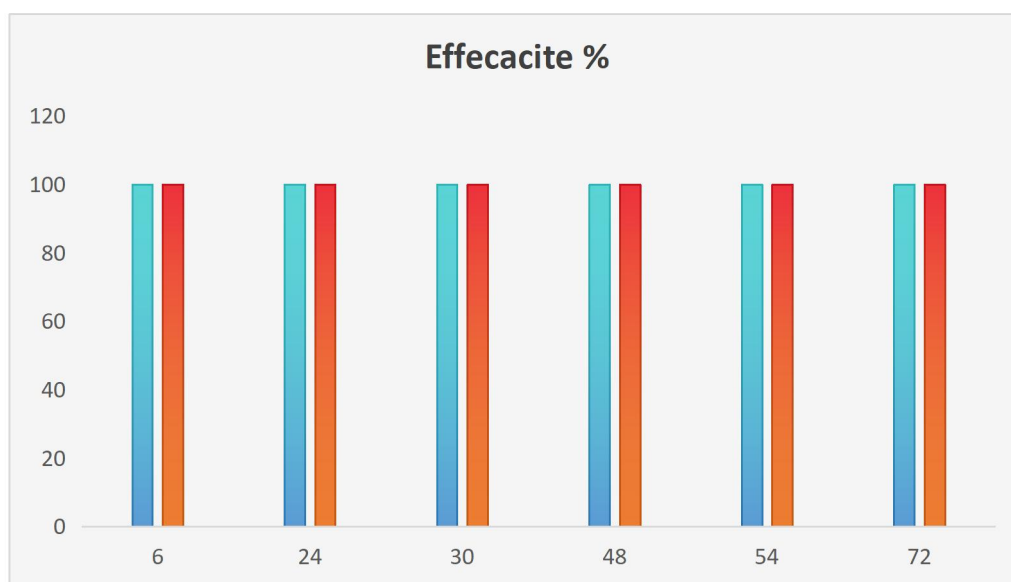


Figure 4.16. Variation de l'efficacité anticorrosion (%) des revêtements époxy et époxy+NiO au cours du temps d'immersion

- Le revêtement époxy et epoxy+NiO assure une excellente efficacité anticorrosion dans l'eau de robinet, avec une performance quasiment constante au fil du temps. Cela confirme que l'époxy constitue une barrière protectrice fiable, adaptée aux environnements aqueux à long terme.

➤ **Pour l'eau de mer**

Tableau 4.16. Évolution de (ΔW) en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	0.0002	0.0006	0.0022	0.0024	0.0026	0.0041
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	-0.0002	-0.0004	-0.0002	-0.0014	-0.0005	-0.0009
Epoxy+NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	$\Delta W(g)$	0	-0.0024	-0.0062	-0.0058	-0.0078	-0.0086	-0.0091

Tableau 4.17. Évolution de C_R en fonction du temps pour les échantillons seul, époxy et époxy + NiO

seul	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	0.0358	0.0268	0.0787	0.0537	0.0517	0.0611
epoxy	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	-0.0357	-0.0178	-0.0071	-0.0312	-0.0099	-0.0134
Epoxy +NiO	t(h)	0	6	24	30	48	54	72
	C_R	0	-0.4292	-0.2771	-0.2074	-0.1743	-0.1708	-0.1356

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce projet permet de tirer plusieurs conclusions majeures : La synthèse verte de nanoparticules de NiO à partir d'un extrait végétal constitue une méthode efficace, simple, économique et respectueuse de l'environnement. Les nanoparticules obtenues présentent une bonne cristallinité majoritairement constituée de NiO (74,9 %), une surface spécifique importante de $66.5634\text{m}^2/\text{g}$, et une morphologie homogène, des caractéristiques favorables à leur intégration dans des revêtements protecteurs. L'étude anticorrosion a démontré une réduction significative du taux de corrosion et une efficacité allant jusqu'à 88,4 % après 72 h d'immersion en milieu HCl 1M. Ces résultats confirment le fort potentiel des NiO-NPs biosynthétisées comme inhibiteurs de corrosion et agents antimicrobiens dans diverses applications industrielles.

Ce travail démontre ainsi le potentiel réel des nanoparticules de NiO biosynthétisées pour des applications industrielles durables, dans le cadre de la protection des métaux contre la corrosion, tout en s'inscrivant pleinement dans une approche de chimie verte et de développement durable. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux revêtements intelligents, économiques et écologiques, applicables dans divers secteurs industriels où la protection des matériaux est une priorité.

Références bibliographiques

- [1]:Ramesh, S., & Rajeswari, S. (2005). Corrosion inhibitors: a review. *Corrosion Reviews*, 23(3-4), 233–248.
- [2]:Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638–2650.
- [3]:D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne ,1993.
- [4]:F. Bentiss,« hétérocycles penta atomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, 2006.
- [5]:AFNOR «Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition »NF EN ISO8044, Paris, AFNOR(2000).
- [6]:A.Karout, A.C.Pierre, J. Sol-Gel. *SciTechnol.* 49, 2009, 364.
- S. Kherraf, Mémoire de magister « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs » Université de Skikda, 2008.
- [7]:O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [8]:Commission exploitation., Corrosion et inhibition des puits et collectes, chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Edition Technip, Paris, 1981.
- [9]: Principe de la corrosion galvanique GBM France
- [10] :A. Oulabbas, Mémoire de magister « nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », université de Souk-ahras, 2012-2013.
- [11] :H. Elbakouri, Mémoire pour l'obtention du Diplôme d'étude supérieures en enseignement supérieur « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique »,Université Mohammed 1 – Oujda

Maroc, 2000.

[12] :Pierre R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 2000.

→ Il présente cette réaction dans le contexte des milieux gazeux à haute température.

[13] :Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*, 3rd edition, McGraw-Hill, 1986.

→ C'est une référence classique utilisée dans de nombreuses universités. Voir chapitre sur la corrosion sèche.

[14] :Roberge, Pierre R. *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 2000.

Chapitre 11 : Microbiologically Influenced Corrosion (MIC)

ISBN : 9780071344096

[15] :Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - IFP training, France, 2005.

[16] :Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel.Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique,Paris, 1986.

[17] :H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.

[18] :P. Olav Gartland, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.

[19] :P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.

[20] :R.D. Kane, S. Srinivasan, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX.

[21] :P. OLAV GARTLAND, Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr ocean USA paper n 83, Nace, Houston, 1998,P83

[22] :P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, "electrochemical characterization of a

corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.

[23] :Norman E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms", Mat. Prot. 4 1965) 79.

[24] :E.E.Fouad el-Sherbini, "Perchlorate pitting corrosion of tin in NazCO, solutions and effect of some inorganic inhibitors" Corros. Sci. 48 (2006) 1093-1105.

[25] :M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, "On the Nature of Surface Films Formed on Iron in Aggressive and Inhibiting Polyphosphate Solutions" J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1186-1192.

[26] :G.H. Nancollas, "Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms" Corrosion. 39 (1983) 77-82.

[27] :Florian Constantin, Etude De L'efficacité D'inhibiteurs De Corrosion Utilisés Dans Les Liquides De Refroidissement. Autre. INSA de lyon; UniversitatendinPitest. Fcultalen de Litere (Romania), 2011. Français. NNT: 2011ISAL0117.

[28] :Mémoire master académique Développement d'un revêtement anti-corrosion à base de TMOS sur l'acier doux A9 et l'acier inoxydable C0400-08 via le procédé sol-gel, université de Guelma 2019.

[29] :THESE DE DOCTORAT en Génie des procédés «EXTRACTION ET POUVOIR BIO-INHIBITEUR DE SUBSTANCES NATURELLES D'ORIGINE VEGETALE VIS-à-VIS DE LA CORROSION ACIDE DE L'ACIER» par KHADRAOUI Abdelkader, blida , decembre 2014 .

[30] :L'huillier, A., Contribution à l'étude photochimique de quatre plantes malgaches: Agauria salicifolia Hook. f ex Oliver, Agauria polyphylla Baker (Ericaceae), Tambourissa trichophylla Baker (Monimiaceae) et Embelia concinna Baker (Myrsinaceae). 2007.

[31] :Benoît Larroque et Jean Favennec, Guide de la flore du littoral sableux méditerranéen : De la Camargue au Roussillon, Éditions Sud Ouest, 2016, 277 p. (ISBN 9782817704487), p. 105

[32] :Albergamo A, Rotondo A, Salvo A, Pellizzeri V, Bua DG, Maggio A, Cicero N, Dugo G.

2016. Metabolite and mineral profiling of "Violetto di Niscemi" and "Spinoso di Menfi" globe artichokes by ¹H NMR and ICP-MS. *Nat Prod Res.* 31:990-999. doi: 10.1080/14786419.2016.1258563.

[33] : Moskalyk, R. R., & Alfantazi, A. M. (2002). Nickel laterite processing technologies – where to next? *JOM*, 54(2), 18-23.

[34] :Manos, M. J., & Freni, S. (2009). Nickel-based catalysts for hydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, 10(4), 500-515.

[35] :Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.

➤ Chapitre 3 : Types de corrosion – corrosion électrochimique localisée.

[36] :Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2005). *Corrosion Engineering* (3rd ed.). McGraw-Hill.

[37] :Tzvetkoff, T., & Gencheva, P. (2003). "Mechanism of formation of corrosion layers on nickel and nickel-based alloys in melts containing oxyanions—a review." *Materials Chemistry and Physics*, 82(3), 897–904.

[38] :Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). *Handbook of Batteries* (3rd ed.). McGraw-Hill.

[39] :Schweitzer, P. A. (2010). *Corrosion Engineering Handbook*. CRC Press.

[40] :Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). *Handbook of Batteries* (3rd ed.). McGraw-Hill.

[41] :Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2010). Electrodeposition of nickel. In *Modern Electroplating* (5th ed., pp. 79–114). John Wiley & Sons.

[42] :Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes* (2nd ed.). Wiley.

[43] :Gul, R., Jan, S. U., Faridullah, S., Sherani, S., & Jahan, N. (2017). Preliminary phytochemical screening, quantitative analysis of alkaloids, and antioxidant activity of crude plant extracts from *Ephedra intermedia* indigenous to Balochistan. *The Scientific World Journal*, **2017**, Article ID 5873648.