



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement  
Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE CHADLI BENDJEDID-ELTARF  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

# THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf

En Physique de Rayonnement et Matière

Par : *M<sup>me</sup> MESSAST Sarah*

Intitulée :

**Etude de l'effet synergique d'un inhibiteur vert et  
des nanoparticules de ZnO sur la corrosion d'un  
acier dans différents milieux**

Soutenue le 10/06/2025

Devant le jury composé de :

Président	Prof.	KHIARI Saidi	U. Chadli Bendjedid-El Tarf
Rapporteur	Prof.	Mme. ABDERRAHMANE Sihem	U. Badji Mokhtar- Annaba
Co-Rapporteur	MCA	Mme. BOUASLA Nabila	U. Chadli Bendjedid-El Tarf
Examinatrice	Prof.	TRIKI Houria	U. Badji Mokhtar- Annaba
Examineur	MCA	MEHELLOU Said	U. El Oued
Examineur	MCA	HAMDI Salah	U. Chadli Bendjedid-El Tarf

*Année Universitaire 2024-2025*

## Résumé

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs ZnO), reconnues pour leurs propriétés uniques, sont largement utilisées dans les industries chimiques. Récemment, les NPs ZnO biosynthétisées à partir d'extraits de plantes émergent comme une alternative écologique et efficace. Elles se distinguent par leur haute performance, leur coût réduit et leur sécurité pour la santé humaine et l'environnement. Dans ce travail, nous avons bio-synthétisées des NPs-ZnO à partir de l'extrait des feuilles de la plante *Plectranthus amboinicus*(P.a), et nous les avons utilisé comme inhibiteurs de corrosion de l'acier A9M et l'acier X60 dans HCl à 1M. Nous avons aussi utilisé le gel des feuilles de la plante *Plectranthus amboinicus*(GFP.a) contre la corrosion de l'acier X60 dans le même milieu. Les méthodes d'analyse utilisées sont la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), la Polarisation Potentiodynamique (PPD) et la Perte de Masse (PM). Les méthodes de caractérisations de l'inhibiteur et du film inhibiteur sont la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, le FTIR, la profilométrie et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'un film inhibiteur adsorbé sur la surface des aciers d'étude, avec une efficacité maximale de 90,98 % à  $25 \cdot 10^{-2}$  ppm. Ce qui confirme le bon effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 et A9M dans HCl à 1 M, ainsi que celui du GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans la même solution corrosive.

**Mots clés :** NPs-ZnO ; Inhibiteur ; Corrosion ; X60 et A9M

## Abstract

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs), renowned for their unique properties, are widely used in the chemical industry. Recently, ZnO NPs biosynthesized from plant extracts have emerged as an ecological and efficient alternative. They stand out for their high performance, low cost and safety for human health and the environment. In this work, we biosynthesized NPs-ZnO from the leaf extract of the plant *Plectranthus amboinicus*(P.a), and used them as corrosion inhibitors for A9M steel and X60 steel in 1M HCl. We also used the leaf gel of the plant *Plectranthus amboinicus* (GFP.a) against corrosion of X60 steel in the same medium. The methods used are Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Potentiodynamic Polarization (PPD) and Weight Loss (WL), while the inhibitor and inhibitor film were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, FTIR, profilometry and Scanning Electron Microscopy (SEM), coupled with the Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The results obtained show the presence of an inhibitor film adsorbed on the surface of the steels studied, with a maximum efficiency of 90.98% at  $25 \cdot 10^{-2}$  ppm. This confirms the good inhibiting effect of P.a-NPs ZnO against corrosion of X60 and A9M steel in 1 M HCl, as well as that of GFP.a against corrosion of X60 steel in the same corrosive solution.

**Keywords:** NPs-ZnO; Inhibitor; Corrosion; X60 and A9M.

## ملخص

تستخدم جسيمات أكسيد الزنك النانوية (ZnO NPs)، التي تشتهر بخصائصها الفريدة، على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية. وفي الآونة الأخيرة، برزت جسيمات أكسيد الزنك النانوية المصنعة حيويًا من المستخلصات النباتية كبديل صديق فعال للبيئة. وهي تتميز بأدائها العالي وتكلفتها المنخفضة وسلامتها على صحة الإنسان والبيئة. في هذا العمل، قمنا بتخليق جسيمات الزنك النانوية حيويًا من مستخلص أوراق نبات (*Plectranthus amboinicus* (P.a))، واستخدمناها كمثبطات تآكل للفولاذين A9M وX60 في وسط حمض كلور الهيدروجين HCl عند 1 مول/لتر. واستخدمنا أيضًا الهلام المستخلص من أوراق (*Plectranthus amboinicus* (GFP.a)) ضد تآكل الفولاذ X60 في نفس وسط. كانت الطرق التحليلية المستخدمة هي التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS)، والاستقطاب الديناميكي الفعال (PPD) وفقدان الكتلة (WL)، وكانت الطرق المستخدمة لتوصيف المثبط والغشاء المثبط هي حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية المرئية، وقياس الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وقياس الملامح الجانبية والفحص المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي (SEM)، مقترنا بمطياف تشتت الطاقة (EDS). أظهرت النتائج وجود غشاء مثبط ممتاز على كلا الفولاذين المدروسين. بكفاءة قصوى تبلغ 90.98 % عند  $25 \cdot 10^{-2}$  جزء في المليون (ppm). وهذا يؤكد التأثير المثبط الجيد لـ ZnO P.a-NPs ضد تآكل الفولاذين X60 وA9M في وسط حمض كلور الهيدروجين HCl عند 1 مول/لتر، وكذلك تأثير GFP.a ضد تآكل الفولاذ X60 في نفس محلول التآكل.

**الكلمات المفتاحية:** جسيمات النانو لأوكسيد الزنك ; المثبط ; التآكل ; X60 ; A9M .

# DÉDICACE

*Avant tout, je dédie ce modeste travail :*

*À mes chers parents,  
À mon cher mari Adel et à mon cher fils Yamen,  
À mes frères Houssaem et Aymen,  
À ma chère sœur Meyada,  
À toute ma famille et ma belle-famille,  
À tous mes collègues et amies,  
À tous ceux qui me sont chers,  
À tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de  
loin pour l'élaboration de cette thèse,  
Et à tous les membres du Laboratoire d'Ingénierie  
de Surfaces (LIS).*

## *Remerciements*

Je tiens avant tout à exprimer ma profonde gratitude à Dieu le Tout-Puissant, qui m'a accordé le courage, la force et la patience indispensables à l'accomplissement de ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces(L.I.S), sous la direction de Mme **ABDERRAHMANE Sihem**, Professeure et Directrice du L.I.S de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée. J'ai eu l'honneur et le plaisir de travailler à ses côtés. Au-delà de ses remarquables contributions scientifiques, elle a fait preuve d'une grande disponibilité et d'une patience exemplaire, me soutenant et me conseillant tout au long de la préparation de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme **BOUASLA Nabila**, Maître de conférences A à l'Université Chadli Bendjedid d'El Tarf. Son encadrement scientifique et son soutien inconditionnel ont été pour moi une source d'inspiration tout au long de ce travail. Son implication, tant sur le plan académique que moral, a fait d'elle un véritable modèle pour moi. Sa confiance et ses encouragements constants m'ont donné la force et la détermination nécessaires pour surmonter les défis rencontrés au cours de la réalisation de ce travail. Je suis infiniment reconnaissante pour tout ce qu'elle m'a apporté.

J'adresse tous mes remerciements aux membres de jury,

Monsieur le Pr. **KHIARI Saidi.**, de l'Université Chadli Bendjedid- El Tarf, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à Madame **TRIKI Houria**, professeur à l'Université Badji Mokhtar ANNABA, pour l'honneur qu'elle me fait en prenant la charge d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Dr. **MEHELLOU Said** de l'Université d'El Oued, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Dr. **HAMDI Salah** de l'Université Chadli Bendjedid-El Tarf, pour l'attention qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire L.I.S, en particulier à mes collègues et amis. Leurs discussions enrichissantes et leurs échanges constructifs ont grandement contribué à l'avancement de mes travaux. Je remercie également les techniciens et assistants de laboratoire pour leur aide précieuse tout au long de mes expériences.

# Liste des figures

## Chapitre I

---

---

<b>Figure I.1.</b> Tailles des NPs par rapport aux principales structures chimiques et biologiques...	6
<b>Figure I.2.</b> Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface.....	7
<b>Figure I.3.</b> Plasmon de surface localisé (LSPR) sur la surface externe des NPs. ....	8
<b>Figure I.4.</b> NPs organiques .....	9
<b>Figure I.5.</b> Différentes formes de boules de fullerènes/boules de buck (A) C <sub>60</sub> et (B) C <sub>70</sub> .....	10
<b>Figure I.6.</b> Nanoparticules inorganiques.....	11
<b>Figure I.7.</b> Schéma systématique de la production de NPs. ....	12
<b>Figure I.8.</b> Évolution du nombre de publications portant sur « ZnO » d'après ISI Web of Knowledge.....	14
<b>Figure I.10.</b> Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a), synthétisé par technique de transport de gaz (b), et synthétisé par technique hydrothermale (c). ....	16
<b>Figure I.11.</b> Structures cristallines du ZnO : (a) rock Salt cubique(b) zinc blende et (c) hexagonale würtzite. ....	16
<b>Figure I.12.</b> Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant différentes sources .....	19
<b>Figure I.13.</b> Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte. ....	24
<b>Figure I.14.</b> Représentation de l'interaction de physisorption et de chimisorption entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules d'adsorbat. ....	25

---

---

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Plante <i>Plectranthus amboinicus</i> . .....	44
<b>Figure II.2.</b> Décoction.....	45
<b>Figure II.3.</b> Extraction par soxhlet.....	45
<b>Figure II.4.</b> Préparation de l'extrait des feuilles de P.a .....	46
<b>Figure II.5.</b> Elaboration des Pa-NPsZnO. ....	48
<b>Figure II.6.</b> Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin .....	49
<b>Figure II.7.</b> Diffractomètre Bruker D8. ....	50
<b>Figure II.8.</b> Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge . ....	50
<b>Figure II.9.</b> Spectromètre FTIR. ....	51
<b>Figure II.10.</b> Schéma de fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible. ....	51
<b>Figure II.11.</b> Spectrophotomètre de marque JENWAY 7315.....	52
<b>Figure II.12.</b> Schéma des différentes parties d'un MEB. ....	53
<b>Figure II.13.</b> MEB Quanta 250 .....	54
<b>Figure II.14.</b> Rugosimètre Mitutoyo.....	55
<b>Figure II.15.</b> Paramètres de mesure de la rugosité.....	55
<b>Figure II.16.</b> Dispositif expérimentale.....	57
<b>Figure II.17.</b> Suivi du potentiel à circuit ouvert. ....	58
<b>Figure II.18.</b> Droites de Tafel .....	59
<b>Figure II.19.</b> Schéma de principe de l'impédance électrochimique .....	60
<b>Figure II.20.</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. ....	61

<b>Figure II.21.</b> Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b). .....	62
<b>Figure II.22.</b> Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique, et son circuit électrique équivalent. ....	63
<b>Figure II.23.</b> Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.....	64
<b>Figure II.24.</b> Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion dans une couche infinie....	64
<b>Figure II.25.</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent <sup>[28]</sup> . ....	65
<b>Figure II.26.</b> Balance Electronique.....	68

## Chapitre III

<b>Figure III.1.1.</b> Spectre des rayons X des P.a-NPs ZnO.....	74
<b>Figure III.1.2.</b> Spectre FTIR de P.a-NPs ZnO .....	75
<b>Figure III.1.3.</b> (a) Spectre UV-Vis de l'absorbance des P.a-NPs ZnO et (b) bande interdite d'énergie.....	76
<b>Figure III.1.4.</b> MEB-EDS des P.a-NPs ZnO.....	77
<b>Figure III.2.1.</b> OCP de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations.....	80
<b>Figure III.2.2.</b> (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, (b) circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module. ....	81
<b>Figure III.2.3.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations. ....	83
<b>Figure III.2.4.</b> Micrographies MEB de la surface de l'acier X60 (a) poli (b) attaqué et (c) inhibé.....	84
<b>Figure III.2.5.</b> EDS de la surface de l'acier X60 (a) poli et (b) inhibé. ....	85
<b>Figure III.2.6.</b> Images 3D des profilométries de la surface de l'acier X69 (a) poli (b) attaqué et (c) inhibé.....	87

<b>Figure III.3.1.</b> OCP de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence de P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations. ....	89
<b>Figure III.3.2.</b> (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, (b) Circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module. ....	90
<b>Figure III.3.3.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations .....	92
<b>Figure III.3.4.</b> Efficacités inhibitrices des Pa-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, en fonction du temps. ....	94
<b>Figure III.3.6.</b> Isothermes d'adsorption de Langmuir aux différentes températures .....	97
<b>Figure III.3.7.</b> Isothermes d'adsorption de Temkin aux différentes températures .....	98
<b>Figure III.3.8.</b> Isothermes d'adsorption de Frumkin aux différentes températures .....	99
<b>Figure III.3.9</b> Micrographies MEB de la surface de l'acier A9M (a) poli, (b) dans HCl à 1M et (c) en présence de 0,15ppm Pa-NPs ZnO. ....	101
<b>Figure III.4.1.</b> Spectre FTIR du GFP.a .....	104
<b>Figure III.4.2.</b> Spectre UV-Visible de l'absorbance de GFP.a .....	104
<b>Figure III.4.3.</b> OCP de l'acier X60 en fonction du temps dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion, à 25°C. ....	105
<b>Figure III.4.4.</b> (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations après 30mn d'immersion, (b) circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module. ....	106
<b>Figure III.4.5.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion, à 25°C. ....	108
<b>Figure III.4.6.</b> Efficacités inhibitrices de GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M en fonction du temps. ....	109
<b>Figure III.4.7.</b> Micrographies MEB de la surface de l'acier X60 (a) poli (b) attaqué et (c) Inhibé par $8.10^{-2}$ ppm GFP.a. ....	110
<b>Figure III.4.8.</b> Images 3D de profilométrie de la surface de l'acier X60 dans HCl à 1M (a) poli (b) attaqué et (c) $8.10^{-2}$ ppm GFP.a. ....	111

# Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I.1.</b> Terminologie d'une nanoparticule.....	6
<b>Tableau I. 2.</b> Caractéristiques du ZnO .....	17
<b>Tableau I.3.</b> Revue bibliographique sur les NPs de ZnO synthétiser en utilisant différentes Sources.....	27

## Chapitre II

<b>Tableau II .1.</b> Composition de l'acier A9M .....	56
<b>Tableau II.2.</b> Composition de l'acier X60.....	56

## Chapitre III

<b>Tableau III.1.1.</b> Composition des P.a-NPs ZnO .....	78
<b>Tableau III.2.1.</b> Potentiels de l'OCP de l'acier X60 en fonction du temps dans HCl à 1M en présence de P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations .....	80
<b>Tableau III.2.2.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	82
<b>Tableau III.2.3.</b> Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.....	83
<b>Tableau III.2.4.</b> Analyses EDS de la composition de la surface de l'acier avant et après immersion dans HCl à 1M en absence et en présence de P.a- NPs ZnO.....	85
<b>Tableau III.2.5.</b> Paramètres de profilométrie de l'acier X60 nu et dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO.....	86
<b>Tableau III.3.1.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.....	91

<b>Tableau III.3.2.</b> Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A9M dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes Concentrations et efficacités inhibitrices calculées. ....	93
<b>Tableau III.3.3.</b> Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, aux différentes concentrations de P.a NPs ZnO et efficacités inhibitrices calculées .....	95
<b>Tableau III.3.5.</b> Les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard de l'adsorption P.a-NPs ZnO sur l'acier A9M dans HCl à 1M aux différentes températures. ....	100
<b>Tableau.III.4.1.</b> Résultats du screening phytochimique des feuilles de P.a. ....	103
<b>Tableau III.4.2.</b> Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion et efficacités inhibitrices calculées. ....	107
<b>Tableau III.4.3.</b> Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées. ....	108
<b>Tableau III.4.4.</b> Les rugosités moyennes de l'acier X60 ,poli, attaqué et inhibé . ....	112

# Sommaire

## Chapitre I .Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	5
I.2.La nanotechnologie .....	5
I.2.1. Histoire de la nanotechnologie .....	5
I.3.Les nanoparticules .....	5
I.3.1.Historique .....	5
I.3.2. Définition des nanoparticules.....	6
I.3.3.Terminologie d'une nanoparticule .....	6
I.3.4. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux .....	6
I.3.5.Propriétés physicochimiques des nanoparticules .....	7
I.3.6. Propriétés optiques et électroniques .....	7
I.3.7.Propriétés magnétiques.....	8
I.3.8.Propriétés mécaniques .....	8
I.3.9.Propriétés thermiques .....	8
I.4. Types des nanoparticules .....	9
I.4.1. Nanoparticules organiques.....	9
I.4.1.1. Nanoparticules à base de polymères .....	9
I.4.1.2.Nanoparticules à base de lipides .....	9
I.4.2.Nanoparticules inorganiques .....	10
I.4.2.1. Nanoparticules métalliques .....	11
I.4.2.2.Nanoparticules céramiques .....	11
I.4.2.3.Nanoparticules à base de semi-conducteurs .....	11
I.5.Les méthodes de préparation des nanoparticules .....	11
I.5.1.L'approche ascendante (bottom-up) .....	12
I.5.2. L'approche descendante (top-down) .....	12

<b>Figure I.7. Schéma systématique de la production de NPs.<sup>[48]</sup></b>	<b>12</b>
<b>I.6. Domaines d'utilisation des nanoparticules</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1. Applications en électronique</b>	<b>12</b>
<b>I.6.2. Applications dans l'environnement</b>	<b>12</b>
<b>I.6.3. Applications dans la récupération d'énergie</b>	<b>13</b>
<b>I.6.4. Applications médicales</b>	<b>13</b>
<b>I.6.5. Applications en dermo-cosmétique</b>	<b>13</b>
<b>I.6.6. Applications dans les industries mécaniques</b>	<b>13</b>
<b>I.7. Les nanoparticules de ZnO</b>	<b>14</b>
<b>I.7.1. Historique</b>	<b>14</b>
<b>I.7.2. Oxyde de zinc</b>	<b>15</b>
<b>I.7.2.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc</b>	<b>16</b>
<b>I.7.2.2. Propriétés optiques</b>	<b>17</b>
<b>I.7.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques</b>	<b>18</b>
<b>I.7.2.4. Propriétés électroniques</b>	<b>18</b>
<b>I.8. Les nanoparticules de ZnO</b>	<b>18</b>
<b>I.8.1. Techniques de synthèse des nanoparticules de ZnO</b>	<b>18</b>
<b>I.8.1.1. Méthodes physiques</b>	<b>19</b>
<b>I.8.1.2. Méthodes chimiques</b>	<b>19</b>
<b>I.8.1.3. Méthodes biologiques</b>	<b>19</b>
<b>I.9. Généralités sur la corrosion</b>	<b>20</b>
<b>I.9.1. Origine de la corrosion</b>	<b>20</b>
<b>I.9.2. Impact économique de la corrosion des métaux</b>	<b>20</b>
<b>I.9.3. Types de corrosion</b>	<b>20</b>
<b>I.9.3.1. Corrosion chimique (sèche)</b>	<b>21</b>
<b>I.9.3.2. Corrosion électrochimique (humide)</b>	<b>21</b>
<b>I.9.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne)</b>	<b>21</b>
<b>I.9.4. Processus de Corrosion</b>	<b>21</b>
<b>I.9.4.1. Réaction anodique</b>	<b>22</b>

I.9.4.2. Réaction cathodique .....	22
I.10. Inhibiteur de corrosion .....	22
I.11. Propriétés des inhibiteurs de corrosion .....	22
I.12. Classement des inhibiteurs de corrosion .....	23
I.12.1. Classement selon la nature des produits.....	23
I.12.1.1. Inhibiteurs organiques .....	23
I.12.1.2. Inhibiteurs minéraux.....	23
I.12.2. Classement selon les réactions électrochimiques partielles.....	23
I.12.2.1. Les inhibiteurs cathodiques.....	24
I.12.2.2. Les inhibiteurs anodiques.....	24
I.12.2.3. Les inhibiteurs mixtes.....	24
I.12.3. Classification selon le mécanisme réactionnel .....	25
I.12.4. Classement selon le domaine d'application .....	25
I.13. Phénomènes d'adsorption .....	25
I.13.1. Adsorption physique ou physisorption .....	26
I.13.2. Adsorption chimique ou chimisorption .....	26
I.14. Mécanisme d'inhibition de la corrosion par les nanoparticules de ZnO.....	26
Références bibliographiques .....	33

## Chapitre II .Techniques et conditions expérimentales

### Sommaire

II.1. Introduction .....	43
II.2. Matériel et méthodes .....	43
II.2.1. <i>Plectranthus amboinicus</i> .....	43
II.2.2. Préparation de la poudre de <i>Plectranthus amboinicus</i> .....	44
II.2.3. Préparation de l'extrait de <i>Plectranthus amboinicus</i> .....	44

II.2.3.1. La Décoction.....	44
II.2.3.2. Extraction par Soxhlet .....	45
II.3. Screening phytochimique de <i>Plectranthus amboinicus</i> .....	46
II.3.1. Test des alcaloïdes .....	46
II.3.2. Test des saponines.....	46
II.3.3. Test des flavonoïdes .....	46
II.3.4. Test des tannins.....	47
II.3.5. Test des anthocyanes.....	47
II.3.6. Test des huiles volatiles .....	47
II.3.7. Test des quinones .....	47
II.5. Techniques de caractérisation des Pa-NPsZnO.....	48
II.5.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	50
II.5.3. Spectroscopie UV-Visible .....	51
II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	52
II.5.5. Le rugosimètre .....	54
II.6. Conditions expérimentales .....	55
II.6.2. Milieu d'étude .....	56
II.7. Méthodes électrochimiques .....	56
II.7.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	57
II.7.2. La polarisation potentiodynamique .....	58
II.7.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	60
II.7.3.1. Représentation traditionnelle des données.....	61
II.7.3.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents ..	62
II.7.3.2.1. Transfert de charge.....	63
II.7.3.2.2. Hétérogénéités de surface .....	63
II.7.3.2.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie.....	64
II.7.3.2.4. Adsorption.....	65
II.7.4. Isothermes d'adsorption .....	65
II.7.5. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{adso}$ ).....	66

II.7.6.L'énergie d'activation ( $Ea$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) .....	66
II.8. Technique de la Perte de Masse (PM).....	67
Références bibliographiques .....	69

## Chapitre III. Résultats et discussion

### Sommaire

III. Introduction .....	72
<b>PARTIE 1 .Biosynthèse des nanoparticules de ZnO .....</b>	<b>73</b>
III.1.Biosynthèse des nanoparticules de ZnO .....	74
III.1.1.Caractérisation par DRX .....	74
III.1.2. Caractérisation par FTIR .....	75
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible .....	76
III.1.4.Caractérisation par MEB-EDS.....	77
<b>PARTIE 2.Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M.....</b>	<b>79</b>
III.2. Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M .....	80
III.2.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....	80
III.2.2.Diagrammes d'impédance électrochimique .....	81
III.2.3.Courbes de polarisation potentiodynamique .....	82
III.2.5. Spectres EDS .....	84
III.2.6.Profilométrie.....	86
<b>PARTIE 3.Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M.....</b>	<b>88</b>
III.3.Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acierA9M dans HCl à 1M .....	89
III. 3.1.Etude électrochimique.....	89
III.3.1.1.Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP) .....	89

III.3.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	89
III.3.3.Courbes de polarisation potentiodynamique .....	92
III.3.4. Méthode de la perte de masse .....	93
III. 3.4.1.Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice .....	93
III.3.5.Effet de la température .....	94
III.3.7.Microscopie MEB.....	100
<b>PARTIE 4.Etude de l'effet inhibiteur du Gel des Feuilles de <i>PLECTRANTHUS</i></b> <b><i>amboinicus</i>(GFP.a) contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M.....</b>	<b>102</b>
III.4.Etude de l'effet inhibiteur du GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1 M .....	103
III.4.1.Screening phytochimique des feuilles de P.a .....	103
III.4.2.Caractérisation de GFP.a par FTIR.....	104
III.4.3. Caractérisation de GFP.a par UV-Visible.....	104
III.4.4.Etude électrochimique.....	105
III.4.4.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP) .....	105
III.4.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	105
III.4.4.3.Courbes de polarisation potentiodynamique.....	107
III.4.5. Méthode de la perte de masse .....	109
III.4.5.1.Caractérisations de Surface .....	110
III.4.5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage .....	110
III.4.5.1.2.Profilométrie .....	110
Références bibliographiques .....	113

## Liste des abréviations et symboles

<b>P.a</b>	Plectranthus amboinicus
<b>ZnO</b>	Oxyde de zinc
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>tpm</b>	Tour par minute
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>OCP</b>	Potentiel à circuit ouvert
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>PPD</b>	Polarisation potentiodynamique
<b>CEE</b>	Circuit électrique équivalent
<b>FTIR</b>	Transformation de Fourier Infrarouge
<b>UV</b>	Ultra violet -visible
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>EDS</b>	Spectrométrie à dispersion d'énergie
$\beta_a$	Coefficients de Tafel anodique
$\beta_c$	Coefficients de Tafel cathodique
<b>E</b>	Potentiel
<b>R<sub>P</sub></b>	Résistance de polarisation
<b>I<sub>corr</sub></b>	Courant de corrosion
<b>i<sub>0</sub></b>	Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur
<b>i<sub>inh</sub></b>	Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur
<b>E%</b>	Efficacité inhibitrice
<b>C<sub>inh</sub></b>	Concentration de l'inhibiteur
$\theta$	Taux de recouvrement de surface
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante d'équilibre d'adsorption
<b>Z(w)</b>	Impédance
<b> Z </b>	Module de l'impédance
$\varphi$	Déphasage
<b>Z<sub>r</sub></b>	Partie réelle de l'impédance
<b>Z<sub>j</sub></b>	Partie imaginaire de l'impédance
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>C<sub>dc</sub></b>	Capacité de double couche
<b>CPE</b>	Élément à phase constante
<b>F</b>	Constante de Faraday (96500 C. mol <sup>-1</sup> )
<b>f</b>	Fréquence angulaire
<b>d</b>	L'épaisseur du dépôt
<b>n</b>	Nombre d'électrons transférés
<b>S</b>	Surface de l'électrode
$\alpha$	Coefficient de transfert de charge
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation
$\omega$	Pulsation angulaire
<b><math>\Delta G_{ads}</math></b>	Enthalpie libre d'adsorption standard (kJ/mol)
<b>E<sub>a</sub></b>	L'énergie d'activation (kJ/mol)
<b><math>\Delta H_a</math></b>	Variation d'enthalpie (kJ/mol)
<b><math>\Delta S_a</math></b>	Variation d'entropie (kJ/mol)
<b>m<sub>i</sub></b>	masse de l'échantillon avant l'essai en (g)
<b>m<sub>f</sub></b>	masse de l'échantillon après l'essai en (g)
<b><math>\Delta m</math></b>	Défaut de masse (g).

<b>R</b>	Constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
<b>T</b>	Température absolue (K).
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde
<b><math>\Theta</math></b>	Maximum de diffraction du pic de Bragg. En degré
<b><math>\beta(\text{hkl})</math></b>	Largeur totale à mi-hauteur (FWHM)

# Introduction générale



## *Introduction générale*

La nanotechnologie a réalisé d'importants progrès au XXI<sup>ème</sup> siècle, avec les nanomatériaux obtenus en manipulant des atomes et des molécules à l'échelle nanométrique, pour former des structures fonctionnelles, puis intégrés dans des systèmes plus complexes pour de nombreuses applications. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs-ZnO) se démarquent par leur grande polyvalence et leur efficacité dans diverses applications [1-4].

La synthèse des NPs-ZnO s'appuyait sur des méthodes physiques et chimiques qui impliquaient souvent l'utilisation de substances toxiques. Ces techniques présentent des risques majeurs pour l'environnement et soulèvent des questions sur leur durabilité. Pour répondre à ces préoccupations, la synthèse verte apparaît comme une alternative innovante et respectueuse de l'environnement. Elle utilise des micro-organismes (Bactéries, Champignons et algues) et des plantes (Feuilles, racines, tiges, fleurs et fruits) pour synthétiser des NPs-ZnO, réduisant ainsi les impacts environnementaux et minimisant les risques pour la santé associés aux procédés chimiques conventionnels [5,6]. La méthode de synthèse verte ou biosynthèse permet l'utilisation des nanoparticules à grande échelle. Les recherches récentes soulignent l'efficacité de cette technique pour produire des NPs-ZnO aux propriétés anticorrosives appréciables [7,8].

Les NPs-ZnO jouent un rôle essentiel dans la protection contre la corrosion des aciers grâce à leur aptitude à former des films inhibiteurs sur les surfaces métalliques. Ce qui rend leurs utilisations comme inhibiteurs de corrosion un enjeu particulièrement important dans les secteurs maritime et pétrolier [9-11].

Le marché mondial de ZnO, a évalué à environ 4,75 milliard de dollars en 2020 [12], et devrait atteindre 6,26 milliards de dollars en 2027 [13]. Cette expansion est due à une utilisation accrue dans divers secteurs comme les cosmétiques, l'électronique et les revêtements anticorrosifs. L'intérêt croissant des NPs-ZnO est également illustré par l'augmentation significative des publications scientifiques, mettant en avant les méthodes de synthèse verte et leurs applications potentielles [14].

Dans cette optique, nous nous sommes intéressées à la *Plectranthus amboinicus* (P.a), une plante de la famille des Lamiacées, couramment utilisée en médecine traditionnelle pour traiter diverses maladies telles que l'épilepsie, la pneumonie et la grippe. Ses feuilles présentent diverses caractéristiques, et des études phytochimiques ont révélé la présence de flavonoïdes, notamment l'apigénine, la lutéoline et la salvigénine [15].

Parmi les matériaux métalliques, nous avons opté pour deux aciers, l'acier X60 et l'acier A9M. L'acier X60, couramment utilisé dans les industries pétrolières et gazières pour la fabrication des pipelines, en raison de sa résistance mécanique et ténacité. Cependant, il reste susceptible à la corrosion dans des environnements riches en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ou en milieux marins où l'humidité et les agents corrosifs prédominent [16-20]. L'acier A9M est conçu pour offrir une meilleure résistance à la corrosion, notamment grâce à des éléments comme le chrome et le nickel. Des traitements, tels que la galvanisation, renforcent cette protection. Néanmoins, cet acier demeure sensible à la corrosion dans des environnements industriels très agressifs, tels que les milieux acides, salins ou fortement humides [21].

Cette étude se focalise en premier sur la biosynthèse des nanoparticules de ZnO en utilisant les feuilles de la *Plectranthus amboinicus* et comme précurseur l'acétate de zinc. Et en second sur l'utilisation de ces P.a-NPs ZnO comme inhibiteur de corrosion des aciers X60 et A9M dans HCl à 1M, ainsi que l'étude de l'effet inhibiteur du gel des feuilles de *Plectranthus amboinicus* (GFP.a) seul contre la corrosion de l'acier X60 dans le même milieu corrosif.

Cette thèse est composée d'une introduction, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

**Le chapitre I** présente une revue bibliographique sur les propriétés des nanoparticules, leurs applications en tant qu'inhibiteurs de corrosion, ainsi que leurs mécanismes d'inhibition.

**Le chapitre II** porte sur la méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO en utilisant les feuilles de *Plectranthus amboinicus* (Pa-NPs ZnO) et les méthodes électrochimiques (stationnaires (Polarisation Potentiodynamique (PDP)) et transitoires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)) et la méthode de perte de masse (PM) pour mettre en évidence les effets inhibiteurs des Pa-NPs ZnO et du GFP.a dans HCl à 1M contre la corrosion des aciers A9M et X60, ainsi que les conditions expérimentales.

**Le chapitre III** est structuré en quatre parties distinctes. La première porte sur les résultats de la caractérisation des P.a-NPs ZnO. La deuxième partie concernée sur l'étude de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M. La troisième présente les résultats de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M. Et la quatrième partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur du GFP.a seul contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M.

## Références bibliographiques

- [1] Cestino , Enrico, *et al.* "Effectiveness of Nanotechnology Treatments in Composite Aircraft Applications." *Applied Sciences* 14.5 (2024): 1721, <https://doi.org/10.3390/app14051721>
- [2] Loganathan, S., Selvam, K., Govindasamy, M. *et al.* Bioynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Passiflora foetida* Linn leaves extract and their biological applications. *Biomass Conv. Bioref.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05593-3>.
- [3] Begmatova, Dilfuza, *et al.* "Use of educational technologies in teaching the basics of nanophysics, nanomaterials and nanotechnologies." *Results in Optics* (2024): 100717. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2024.100717>.
- [4] Nasrollahzadeh, Mahmoud, *et al.* "An introduction to nanotechnology." *Interface science and technology*. 28. Elsevier, (2019). 1-27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>.
- [5] Cheng, Guohao, *et al.* "One-step synthesis of functional metal organic framework composite for the highly efficient adsorption of tylosin from water." *Journal of Colloid and Interface Science* 586 (2021): 269-278. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.090>
- [6] Nasrollahzadeh , Mahmoud, *et al.* "Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications." *Interface science and technology*. 28. Elsevier, (2019). 199-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>
- [7] Altammar, Khadijah A. "A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges." *Frontiers in microbiology* 14 (2023): 1155622. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>
- [8] Gaur, J., *et al.* "Photocatalytic degradation of Congo red dye using zinc oxide nanoparticles prepared using *Carica papaya* leaf extract." *Materials Today Sustainability* 22 (2023): 100339. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100339>
- [9] Zhou, Xian-Qing, *et al.* "Zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture." *Processes* 11.4 (2023): 1193. <https://doi.org/10.3390/pr11041193>
- [10] Neamah, Salma Aziz, *et al.* "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Capparis spinosa* L. fruit extract: Characterization, biocompatibility, and antioxidant activity." *Applied Sciences* 13.11 (2023): 6604. <https://doi.org/10.3390/app13116604>
- [11] Singh, Nahar, *et al.* "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using lychee peel and its application in anti-bacterial properties and CR dye removal from Waste water." *Chemosphere* 327 (2023): 138497. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138497>

- [13] Nava, O. J., *et al.* "Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles." *Journal of Molecular Structure* 1147 (2017): 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.078>
- [14] Yamina Ghozlane Habba. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Matériaux. Université Paris-Est, (2017). Français. [{NNT : 2017PESC1094}](#). [{tel-01619767v3}](#)
- [15] D. Janakiraman, C. Somasundaram, Evaluation of Anti-inflammatory effect of *Plectranthus amboinicus* leaf extract-An invitro study, *J. Adv. Pharm. Res.*4 (2) (2014) 229-232. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:85807161>
- [16] Shabalov, I., Matrosov, Y., Kholodnyi, A., Matrosov, M., Velikodnev, V. Manufacturing Technology of Steels for Pipes Ordered for Sour Service. In: Pipeline Steels for Sour Service. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer, Cham (2019). [https://doi.org/10.1007/978-3-030-00647-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-00647-1_7)
- [17] Romer, Andrew E., and Paul J. Passaro. "Risk management of pipeline corrosion in the water and wastewater industries." *Pipelines 2007: Advances and Experiences with Trenchless Pipeline Projects*. (2007). 1-8. [http://dx.doi.org/10.1061/40934\(252\)59](http://dx.doi.org/10.1061/40934(252)59)
- [18] Zhang, J., Liu, J., Hu, Q., Huang, F., Cheng, Z. and Guo, J. "The influence of tensile stress on the electrochemical behavior of X80 steel in a simulated acid soil solution", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, (2015), Vol. 62 No. 2, pp. 103-108. <https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1321>
- [19] Ech-chihbi, Elhachmia, *et al.* "Corrosion resistance assessment of copper, mild steel, and aluminum alloy 2024-T3 in acidic solution by a novel imidazothiazole derivative." *Materials Today Sustainability* 24 (2023): 100524 , <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100524>
- [20] Zhao Liu, Xiaoqiang Li, Lihua Pan, Jian Gao, Ke Zhang, Effects of weld penetration modes on laser welding characteristics of a novel ultra-high strength steel for aerospace application, *Journal of Manufacturing Processes*, Volume 90, (2023), Pages 111-124,ISSN 1526-6125, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.003>.
- [21] Manal Hessian, Recent progress in zinc oxide nanomaterials and nanocomposites: From synthesis to applications, *journal ceramics international*,(2022), 22609-22628. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.082>

# **Chapitre I**

## **Etude Bibliographique**



### **I.1.Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons défini dans un premier temps les nanotechnologies, l'histoire, la classification et les propriétés des nanoparticules (NPs), ainsi que leurs applications et leurs processus de production. Et dans un deuxième temps nous avons présenté une revue bibliographique exhaustive sur la corrosion et ses inhibiteurs et en particulier l'utilisation des NPs de ZnO comme inhibiteurs de corrosion des aciers ordinaires.

### **I.2.La nanotechnologie**

Ces dernières années, la nanotechnologie est devenue l'une des technologies à la croissance la plus rapide au monde grâce à des améliorations significatives des propriétés physiques, chimiques, optiques et mécaniques de la matière réduite à une taille nanométrique. En conséquence, plusieurs recherches ont été faites dans différents domaines [1-6].

#### **I.2.1. Histoire de la nanotechnologie**

L'histoire de la nanotechnologie est une saga d'évolution constante, commençant dans la pensée scientifique antique et se développant rapidement à travers les âges modernes. Elle débute avec la proposition de Richard Feynman dans les années 1950 sur le contrôle de la matière à l'échelle atomique. Ensuite des techniques, telles que la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique, ont été développées dans les années 1990. Depuis lors, la nanotechnologie a connu des progrès remarquables dans des domaines scientifiques et technologiques les plus passionnants et les plus en évolution de l'ère moderne tels que l'électronique et la médecine [7].

### **I.3.Les nanoparticules**

#### **I.3.1.Historique**

Bien que les NPs aient généralement été considérées comme une invention de la science moderne, en fait, elles ont une histoire assez longue. Les artisans de la Mésopotamie ont profité des propriétés optiques des NPs pour rendre les poteries brillantes. Ce phénomène est provoqué par un film métallique appliqué sur la surface d'un vitrage transparent (technique lustre). Le lustre peut encore être visible si le film résiste à l'oxydation et à une autre dégradation atmosphérique, il jaillit du même film contenant des NPs d'argent dispersées de manière homogène dans la matrice de verre de la surface céramique. L'exploitation de cette technique perdura jusqu'au Moyen Âge puis à la Renaissance. En 1847, les premières suspensions de NPs étudiées scientifiquement sont attribuées à Faraday qui a fondé une relation entre la taille des particules d'or et les couleurs de leurs solutions. Cette propriété était utilisée pour donner les couleurs vives aux vitraux [8, 9].

### I.3.2. Définition des nanoparticules

Les NPs peuvent être définies comme un assemblage atomique ou une partie microscopique qui varie de quelques centaines à quelques milliers d'atomes qui sont reliés les uns aux autres presque sphériquement et dont le rayon est inférieur à 100 nanomètres [10].

En raison de ces caractéristiques exceptionnelles, ces matériaux ont suscité un immense intérêt. Les tailles des NPs sont donc du même ordre que les protéines et les virus [11] (Figure I.1).

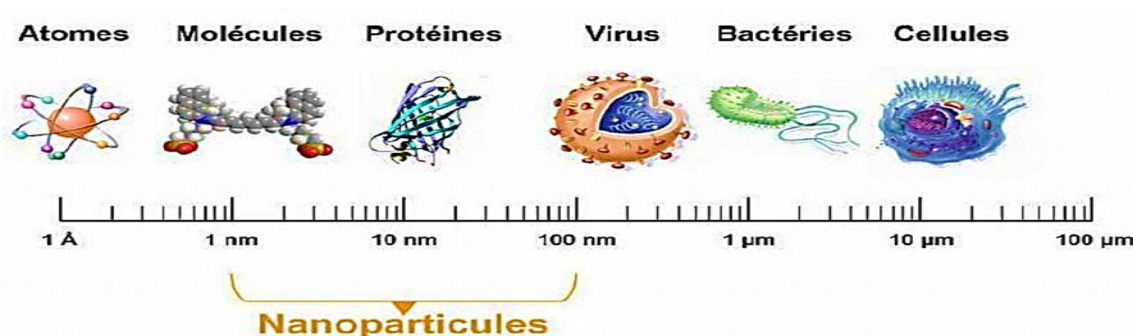


Figure I.1. Tailles des NPs par rapport aux principales structures chimiques et biologiques. [12]

### I.3.3. Terminologie d'une nanoparticule

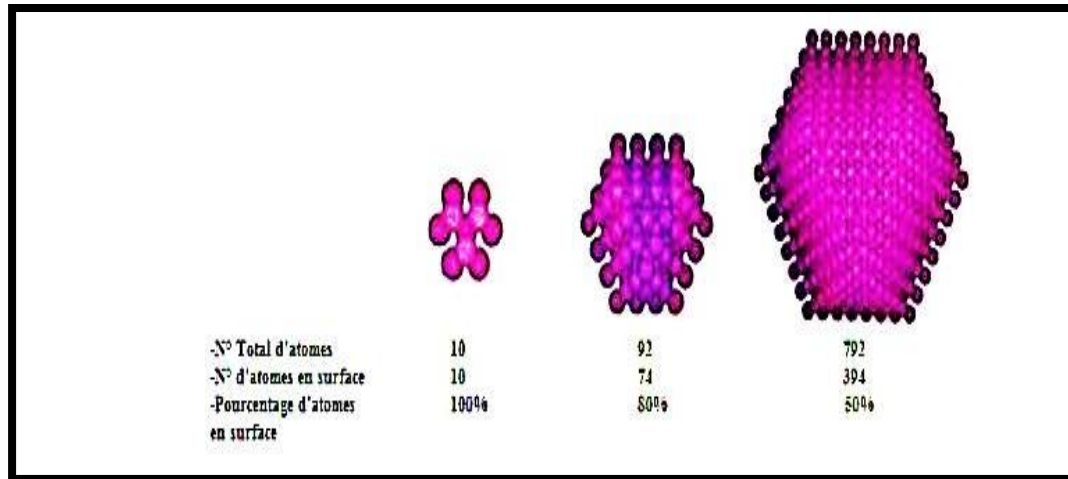
Tableau. I.1. Terminologie d'une nanoparticule

	Définition
<b>La nanotechnologie</b>	un ensemble de dispositifs, d'équipements et de méthodes qui permettent d'étudier, de contrôler, de produire et de mesurer des objets nanométriques, facilitant ainsi l'avancement des nanosciences [13].
<b>Le nano-monde</b>	Recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes ont des effets inattendus [14].
<b>Le nanomètre</b>	Le préfixe « nano », signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre $10^{-9}$ ou à un millionième de millimètre $10^{-6}$ ou encore 10 angströms [15].

### I.3.4. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés physiques des matériaux

L'intérêt des NPs réside dans leur capacité à servir de pont efficace entre les matériaux massifs et les structures atomiques. Quelle que soient leur taille et leur masse, les

matériaux en vrac présentent des propriétés physiques constantes. Cependant, les propriétés des NPs dépendent de leur taille, puisqu'une plus grande proportion d'atomes est présente à leur surface par rapport à leur volume, ce qui se traduit par une surface spécifique importante (**Figure I.2**). C'est pourquoi l'électronique, l'optique et les matériaux magnétiques subissent des changements importants lorsque leur taille est réduite à l'échelle nanométrique. Par conséquent, contrôler la taille des nanoparticules est particulièrement intéressant car cela peut affecter leurs propriétés [16].



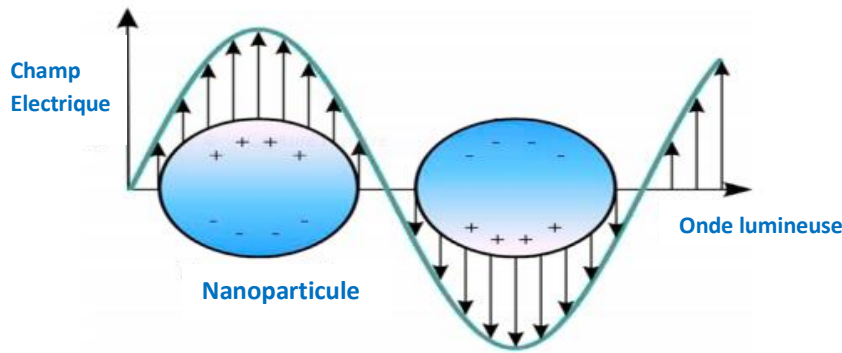
**Figure I.2.** Schéma illustrant la relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface. [16]

### I.3.5. Propriétés physicochimiques des nanoparticules

Le passage de l'état volumétrique au nano-corps fait apparaître de nouvelles propriétés (thermiques, électroniques, magnétiques et optiques) spécifiques et physico-chimiques, dues à des effets quantitatifs et de surface dépendant de la taille. Ces nouvelles propriétés occupent un état intermédiaire entre un atome et un cristal [17].

### I.3.6. Propriétés optiques et électroniques

Les propriétés optiques et électroniques des NPs sont plus interdépendantes. Par exemple, les NPs de métaux nobles ont des propriétés optiques dépendantes de la taille et présentent une forte bande d'extinction UV-visible qui n'est pas présente dans le spectre du métal en vrac. Cette bande d'extinction résulte lorsque la fréquence du photon incident est constante avec l'excitation collective des électrons de conduction et est connue sous le nom de résonance de plasma de surface localisée (LSPR) [18] (**Figure I.3**).



**Figure I.3.** Plasmon de surface localisé (LSPR) sur la surface externe des NPs.<sup>[19]</sup>

### I.3.7. Propriétés magnétiques

Les NPs fonctionnent mieux lorsque la taille est inférieure à la valeur critique (10-20nm)<sup>[20]</sup>. A une telle échelle, les propriétés magnétiques des NPs dominent efficacement, ce qui rend ces particules inestimables et peuvent être utilisées dans différentes applications <sup>[20-23]</sup>. La distribution électronique inégale dans les NPs conduit à une propriété magnétique. Ces propriétés dépendent également du protocole de synthèse et des diverses méthodes de synthèse telles que la solvothermie <sup>[24]</sup>, la coprécipitation, la microémulsion, la décomposition thermique et la synthèse par pulvérisation à flamme <sup>[25]</sup>.

### I.3.8. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques uniques des NPs permettent aux chercheurs de créer de nouvelles applications dans de nombreux domaines importants tels que : la tribologie, l'ingénierie des surfaces, la nano fabrication, ...etc.

Différents paramètres mécaniques, tels que : le module élastique, la dureté, la contrainte, la déformation, l'adhésion et le frottement, peuvent nous renseigner sur les propriétés mécaniques exactes des NPs. Outre ces paramètres, le revêtement de surface, la coagulation et la lubrification contribuent également aux propriétés mécaniques des NPs <sup>[26]</sup>.

### I.3.9. Propriétés thermiques

Les NPs métalliques ont des conductivités thermiques supérieures à celles des fluides sous forme solide, telles que celle du cuivre à température ambiante est environ 700 fois supérieure à celle de l'eau et environ 3000 fois supérieure à celle de l'huile moteur. Les fluides, contenant des particules solides en suspension, présentent des conductivités thermiques considérablement améliorées par rapport à celles des fluides de transfert de chaleur conventionnels<sup>[27]</sup>.

### I.4. Types des nanoparticules

Les NPs sont classées en différentes classes en fonction de leur forme, de leur taille, ainsi que de leurs caractéristiques chimiques et physiques. Les principaux types de NPs sont les suivants :

#### I.4.1. Nanoparticules organiques

Les NPs organiques, également connues sous le nom de NPs polymères, comme les nano-sphères ou les nano-capsules, sont largement utilisées pour l'administration de médicaments en raison de leurs caractéristiques uniques. Leur structure polyvalente permet une bonne biocompatibilité, un contrôle précis de la taille et une libération progressive des médicaments. Ces propriétés en font un choix idéal pour cibler spécifiquement les cellules malades ou pour délivrer des médicaments de manière ciblée dans le corp. (Figure I.4)

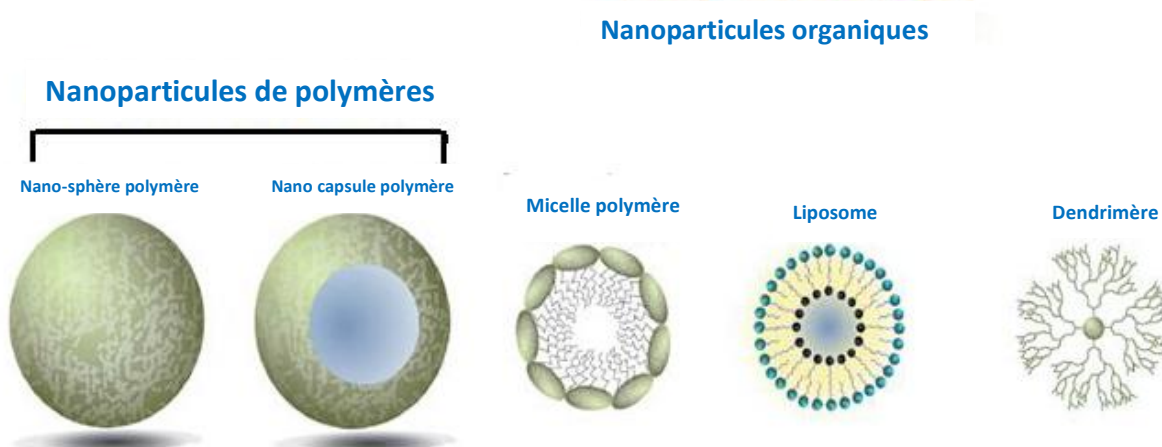


Figure I.4. NPs organiques

##### I.4.1.1. Nanoparticules à base de polymères

Il s'agit généralement de NPs organiques, connues dans la littérature sous le nom de nanoparticules polymères (NPP). Il s'agit principalement de nano sphères ou de nano capsules [28]. La première est une particule matricielle dont la masse globale est généralement solide, avec d'autres molécules adsorbées sur les limites extérieures de la sphère. Dans ce dernier cas, le matériau solide est complètement encapsulé dans les particules [29]. Les NPP peuvent être facilement fonctionnalisées et peuvent donc être utilisées dans diverses applications [30].

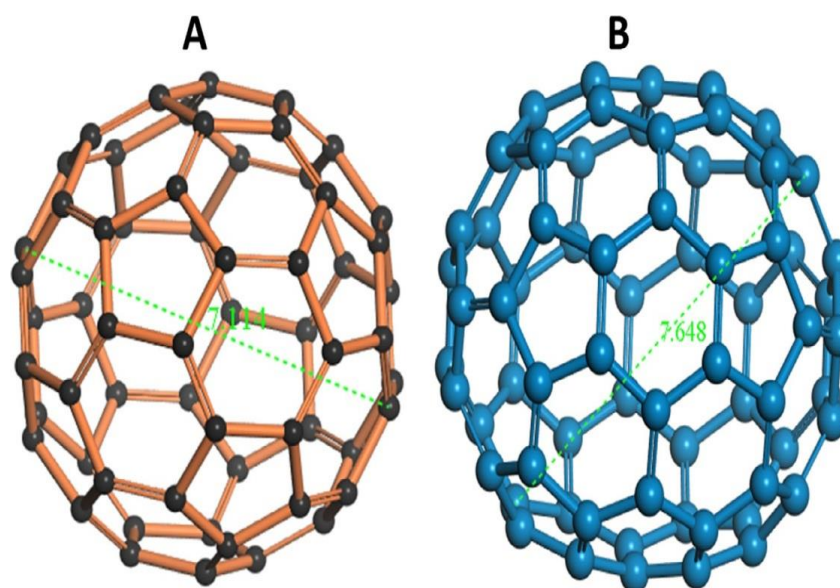
##### I.4.1.2. Nanoparticules à base de lipides

Ces NPs contiennent des fractions lipidiques et peuvent être utilisées efficacement dans de nombreuses applications biomédicales. Les NPs lipidiques sont généralement sphériques

avec des diamètres allant de 10 à 1000 nm. Semblables aux NPP, les NPs lipidiques possèdent un noyau lipidique solide et une matrice contenant des molécules lipophiles solubles [31]. La nanotechnologie lipidique est un domaine spécialisé axé sur la conception et la synthèse des NPs lipidiques pour diverses applications [32,33] et la libération de l'ARN dans le traitement du cancer [34].

### I.4.1.3. Nanoparticules à base de carbone

Les fullerènes et les nanotubes de carbone (NTC) représentent deux grandes classes de NPs à base de carbone. Les fullerènes contiennent des nanomatériaux qui sont faits de cage creuse globulaire similaires aux formes allotropiques de carbone. Ils ont suscité un intérêt comme notable en raison de leur conductivité électrique, haute résistance, structure, affinité électronique et polyvalence [35-37]. Ces matériaux sont composés de carbones disposés en pentagones et hexagones, tandis que chaque carbone est hybride  $sp^2$ . La figure I.5 montre certains des fullerènes bien connus consistant en  $C_{60}$  et  $C_{70}$  avec le diamètre de 7,144 et 7,648 nm, respectivement. Les NTC sont de structure tubulaire allongée, de 1 à 2 nm de diamètre [35, 38].



**Figure I.5.** Différentes formes de boules de fullerènes/boules de buck (A)  $C_{60}$  et (B)  $C_{70}$ .

### I.4.2. Nanoparticules inorganiques

Les NPs inorganiques (Figure I.6) sont des particules de taille nanométrique constituées de matériaux qui ne contiennent pas d'atomes de carbone dans leur structure. Elles sont caractérisées par leur non-toxicité, leur hydrophilie et leur stabilité supérieure par rapport aux substances organiques. Ces NPs sont classées en NPs de métal et en NPs d'oxyde

métallique. Elles jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines, tels que la nanotechnologie, la biologie, la médecine et l'ingénierie des matériaux, en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications diverses [39].

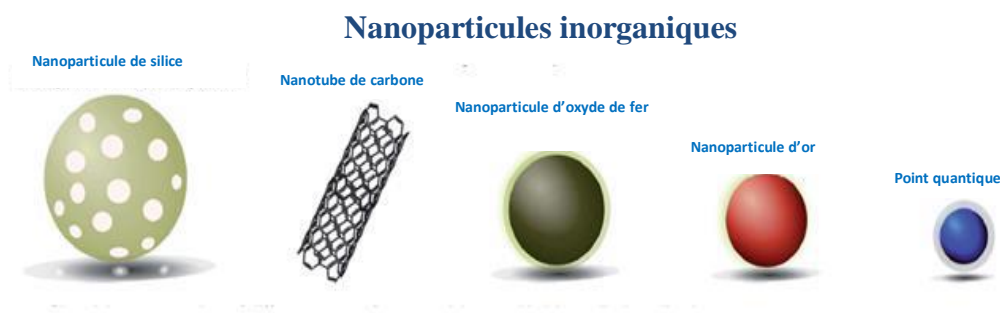


Figure I.6. Nanoparticules inorganiques

### I.4.2.1. Nanoparticules métalliques

Les NPs métalliques sont principalement constituées de précurseurs métalliques. Elles présentent des caractéristiques bien connues de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ce qui leur confère des propriétés optoélectroniques uniques. La synthèse contrôlée des NPs métalliques, en tenant compte de leur facette, taille et forme, revête une grande importance dans les technologies de pointe actuelles [40].

### I.4.2.2. Nanoparticules céramiques

Les NPs céramiques sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisées à travers des processus de chauffage et de refroidissement successifs. Elles peuvent se présenter sous forme amorphe, poly cristalline, dense, poreuse ou creuse [41]. Ces NPs suscitent un vif intérêt parmi les chercheurs en raison de leur utilisation potentielle dans diverses applications telles que la catalyse, la photocatalyse, la photo dégradation des colorants, ainsi que dans les domaines des applications d'imagerie [42].

### I.4.2.3. Nanoparticules à base de semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés entre les métaux et les non métaux, ce qui a permis leurs utilisations dans diverses applications [43,44]. Les NPs semi-conductrices possèdent de larges bandes interdites. Ce sont donc des matériaux très importants en photo-catalyse, photo-optique et les appareils électroniques [45].

## I.5. Les méthodes de préparation des nanoparticules

Il existe plusieurs méthodes de synthèses des NPs. Elles sont divisées en deux classes principales, à savoir (1) Approche ascendante et (2) Approche descendante [46,47]. Ces approches se divisent en outre en diverses sous-classes basées sur le fonctionnement, les conditions de réaction et les protocoles adoptés.

### I.5.1. L'approche ascendante (bottom-up)

Les NPs sont construites atome par atome ou molécule par molécule. C'est une approche de nano synthèse constructive, où les blocs de construction sont ajoutés sur le substrat pour former les nanostructures. Le sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la biosynthèse sont quelques méthodes contractuelles qui sont principalement utilisées pour la synthèse des NPs.

### I.5.2. L'approche descendante (top-down)

De haut en bas est une approche destructrice dans laquelle le matériau en vrac se réduit en particules à l'échelle nanométrique. L'ablation au laser et la décomposition thermique sont quelques-unes des méthodes descendantes les plus utilisées pour la synthèse des NPs.

Il y a plusieurs types de techniques triées par méthodes ascendante et descendante, qui sont utilisées pour l'obtention des NPs (Figure I.7).

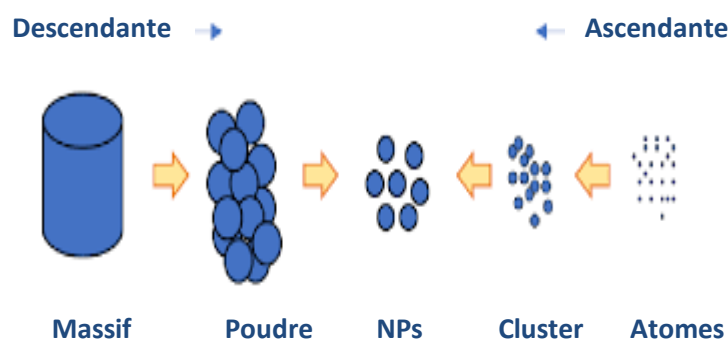


Figure I.7. Schéma systématique de la production de NPs.<sup>[48]</sup>

## I.6. Domaines d'utilisation des nanoparticules

Les NPs peuvent être utilisées dans diverses applications, parmi lesquelles :

### I.6.1. Applications en électronique

Les caractéristiques importantes des NPs sont la facilité de manipulation et l'assemblage réversible qui permettent d'incorporer les NPs dans des dispositifs électriques, électroniques ou optiques telles que les approches "bottom up" ou "auto-assemblage" qui sont la référence en matière de nanotechnologie [49].

### I.6.2. Applications dans l'environnement

La plupart des applications environnementales des nanotechnologies se répartissent en trois catégories :

1. Produits durables respectueux de l'environnement (par exemple, chimie verte ou prévention de la pollution).
2. L'assainissement des matériaux contaminés par des substances dangereuses.
3. Capteurs pour les étapes environnementales [50].

### **Applications dans la récupération d'énergie**

Les scientifiques ont modifiés leurs stratégies de recherche pour utiliser des ressources facilement disponibles et peu coûteuses pour produire de l'énergie renouvelable. Ils ont découvert que les NPs sont les meilleurs candidats à cet effet en raison de leur grande surface, de leur comportement optique et de leurs propriétés catalytiques. En particulier dans les applications photo-catalytiques, les NPs sont largement utilisées pour générer de l'énergie par photo-électrochimie (PEC) et division électrochimique de l'eau [51-53].

### **Applications médicales**

Le développement des nanotechnologies offre aujourd'hui des outils miniaturisés, dont les propriétés exceptionnelles permettent d'envisager des applications pointues en biomédecine: élaboration de traitements plus sûrs et possibilité de ciblage thérapeutique en font des applications prometteuses en oncologie et en dermatologie. D'autres travaux visent l'élaboration de surfaces biocompatibles pour les implants et les dispositifs orthopédiques, vaccins composés d'adjuvant à base de NPs, production d'agents antimicrobiens, et pour l'imagerie médicale (IRM) par la mise au point de NPs magnétiques comme agents de contraste [54].

### **Applications en dermo-cosmétique**

Dans sa quête d'amélioration des produits, l'industrie cosmétique travaille en permanence à l'amélioration de diverses propriétés telles que la tenue, la transparence, la brillance et les caractéristiques optiques. Pour y parvenir, les recherches se concentrent sur l'incorporation de NPs dans les formulations cosmétiques sous forme de nano-dispersions et demi-croémulsions. En utilisant des versions NPs dans leurs ingrédients, les entreprises cosmétiques visent à améliorer la protection contre les rayons UV, à augmenter la pénétration cutanée, à prolonger la longévité des produits et à améliorer des aspects tels que la couleur et l'éclat [55].

### I.6.6. Applications dans les industries mécaniques

Les NPs peuvent offrir de nombreuses applications dans les industries mécaniques notamment dans le revêtement, lubrifiants et applications adhésives. Les Propriétés tribologiques peuvent être contrôlées au niveau nanométrique en intégrant des NPs dans la matrice métallique et les polymères pour augmenter leurs forces mécaniques. De plus, les NPs offrent de bonnes propriétés de glissement et de délaminage, ce qui pourrait également avoir un faible frottement et une faible usure, et donc augmenter l'effet de lubrification [56].

### I.7. Les nanoparticules de ZnO

#### I.7.1. Historique

L'oxyde de zinc, un semi-conducteur, est étudié depuis l'invention du transistor en 1912. En 1960, les excellentes propriétés piézoélectriques de l'oxyde de zinc ont permis pour la première fois des applications électroniques à couches minces dans les dispositifs à ondes acoustiques. Le regain d'intérêt pour l'oxyde de zinc, en tant que matériau semi-conducteur, a conduit à des recherches intensives entre 1950 et 1970. Dans les années 1985, les difficultés de doper ZnO en type p (déficient en électrons) ont ralenti la recherche sur ce matériau. Dans les années 1990, le regain d'intérêt pour ZnO avec la possibilité d'obtenir du ZnO nanométrique et en couches minces. Ainsi, des émissions laser UV ont été observées à température ambiante dans des couches minces à base de ZnO nanostructuré. Depuis, une augmentation considérable du nombre de publications portant sur ZnO a eu lieu (Figure I.8) et de nouvelles applications prometteuses ont vu le jour [57].

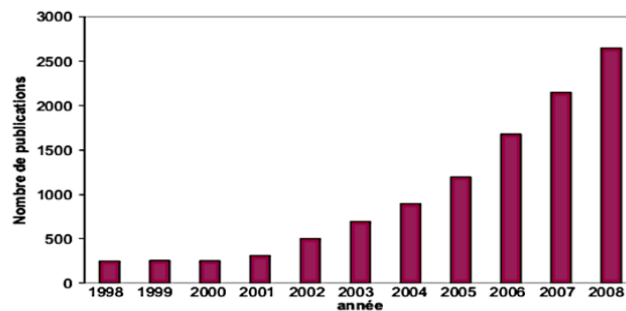
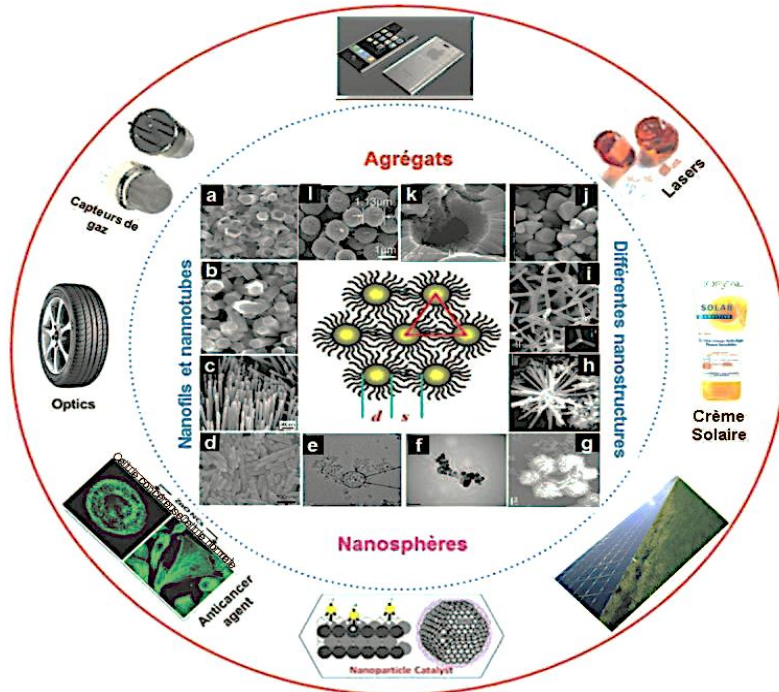


Figure I.8. Évolution du nombre de publications portant sur « ZnO » d'après ISI Web of Knowledge. [57]

En modifiant les conditions de synthèse, une grande variété de morphologies et de tailles d'oxyde de zinc nanométriques peuvent être obtenues. Nous pouvons ainsi obtenir des NPs de ZnO sphériques, en forme d'agrégats, des nano-fils, des nanotubes, des nano-fleurs, des tétrapodes, des nano-étoiles sous des nano-disques. Cette versatilité aboutit à des

propriétés différentes qui peuvent répondre aux besoins spécifiques de chaque application. Ces NPs constituent les briques élémentaires pour la fabrication de nouveaux nano-systèmes pour des applications catalytiques, électroniques ou biomédicales.

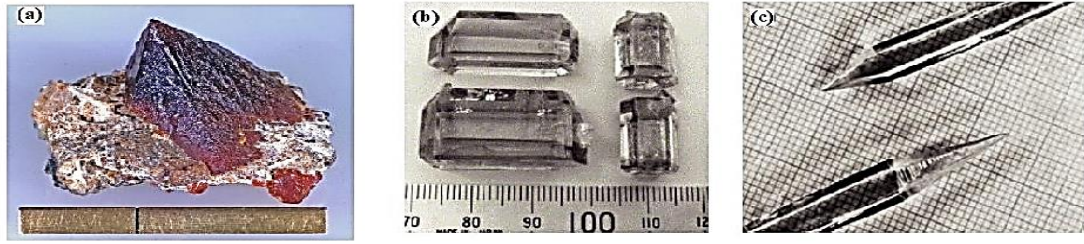
La **figure I.9** représente une vue d'ensemble, de quelques morphologies et tailles de nanostructures d'oxyde de zinc observées dans la littérature ainsi que les domaines de leurs applications [57].



**Figure I.9.** Différentes tailles et morphologies de nanoparticules d'oxyde de zinc et leurs domaines d'applications. [57]

### I.7.2. Oxyde de zinc

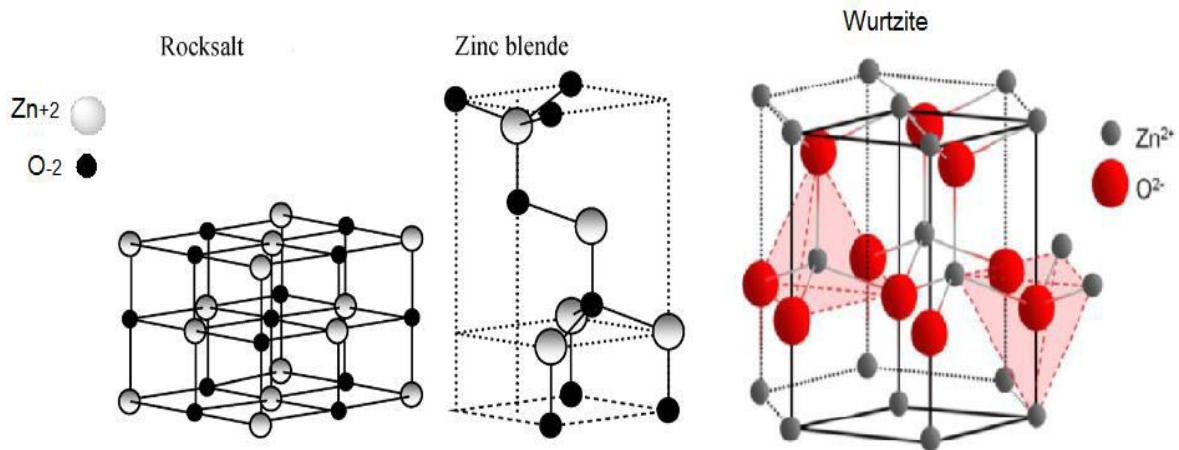
L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO, il appartient aux semi-conducteurs de classe II-VI et présente un comportement de type n. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables entre le jaune et le rouge selon le taux d'impuretés dans les cristaux (principalement du manganèse). Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc (**Figure I.10**). Ce semi-conducteur spécial possède une gamme de caractéristiques fascinantes, notamment une excellente transparence, une mobilité électronique élevée, une large bande interdite et une luminescence vibrante même à température ambiante. Le ZnO se décompose en vapeur de zinc et d'oxygène vers 1975°C, ce qui reflète sa grande stabilité [58]. De plus, l'oxyde de Zinc cristallin est thermo-chromique, passant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air. La couleur blanche revient lors du refroidissement ; cela est dû aux changements de sa stoechiométrie, en fonction de la température [59].



**Figure I.10.** Oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a), synthétisé par technique de transport de gaz (b), et synthétisé par technique hydrothermale (c).<sup>[60, 61]</sup>

### I.7.2.1. Propriétés cristallographiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc se manifeste dans la nature sous la forme d'une poudre cristalline, ou d'un cristal massif [62]. D'un point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc a la capacité de se former en l'une des trois structures distinctes, en fonction des conditions spécifiques de sa création : la wurtzite hexagonale, la structure zinc blende et la structure Rock Salt (Figure I.11). La première est la structure hexagonale, qui est stable dans des conditions normales, la deuxième est la structure cubique, qui est instable et apparaît à des pressions élevées, et le troisième est la structure de Rock Salt, qui apparaît à des pressions extrêmement élevées [63].



**Figure I.11.** Structures cristallines du ZnO : (a) rock Salt cubique, (b) zinc blende et (c) hexagonale wurtzite.

**Tableau I. 2.** Caractéristiques du ZnO [64]

Les caractéristiques de ZnO		
1	<b>Apparence</b>	<b>Poudre blanche à jaune</b>
2	<b>Odeur</b>	<b>Inodore</b>
3	<b>Masse molaire</b>	<b>81,38 g/mol</b>
4	<b>Structure cristalline</b>	<b>Cristallise souvent dans Wurtzite</b>
5	<b>Figure géométrique</b>	<b>Tétrahydratée</b>
6	<b>Constantes de réseau</b>	<b>a =3,25Å° et b = 5,2Å°</b>
7	<b>La bande de gap</b>	<b>3,3 (eV)</b>
8	<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>0 ,0004 (17,8°C)</b>
9	<b>Indice de réfraction</b>	<b>2 ,0041</b>
10	<b>Densité</b>	<b>5,606 g/m<sup>3</sup></b>
11	<b>Énergie de connectivité</b>	<b>60-80 meV</b>
12	<b>Point de fusion</b>	<b>1975°C</b>

### I.7.2.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc, appartient à la catégorie des oxydes semi-conducteurs transparents capables de transmettre la lumière visible en raison de leur écart énergétique. Ce matériau présente d'excellentes propriétés d'absorption et de diffusion du rayonnement ultraviolet. Avec un indice de réfraction de 2, Il conserve sa transparence. Lorsqu'il est soumis à une lumière intense d'une énergie supérieure à 3,4 eV ou à un bombardement d'électrons, ce composé émet des photons. Les caractéristiques optiques des films minces de ZnO sont fortement influencées par des facteurs tels que la méthode de production, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, ainsi que le type et la concentration des dopants [65].

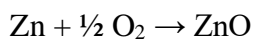
### I.7.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques

L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de sa méthode de préparation. Cela est essentiellement dû à la perfection du réseau cristallin et des propriétés des semi-conducteurs. Le ZnO en suspension dans l'eau peut servir de catalyseur photochimique à de nombreuses réactions, comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols [66].

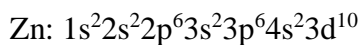
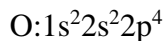
### I.7.2.4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des NPs sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les caractéristiques électroniques des nano cristaux semi-conducteurs sont dues à leur faible taille qui induit un effet de confinement d'excitation optique.

Lorsque l'oxygène et le zinc se lient dans le matériau, ils forment un semi-conducteur de ZnO et la réaction de formation est la suivante [67,68]:



Les structures électroniques de bande de l'oxygène et de zinc sont :



Les états  $2p$  de l'oxygène forment la bande de valence et les états  $4s$  du zinc constituent la zone de conduction de semi-conducteur du ZnO [67].

## I.8. Les nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs-ZnO) sont parmi les semi-conducteurs les plus utilisées en nanotechnologie et se caractérisent par leur grande énergie de liaison à l'excitation (60 meV) et à large bande interdite (3,37 eV) en plus de leurs caractéristiques électriques, optiques, catalytiques et propriétés photochimiques [69]. Parmi les avantages des NPs- ZnO par rapport aux autres NPs, sont leurs applications dans les domaines du traitement de l'environnement [70, 71] et de la protection contre la corrosion [72-76].

### I.8.1. Techniques de synthèse des nanoparticules de ZnO

Il existe plusieurs méthodes différentes qui peuvent être utilisées pour synthétiser des NPs. Ces méthodes peuvent être divisées en trois types : les méthodes chimiques, physiques et biologiques.

### I.8.1.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes nous citons : la technique d'ablation laser, le broyage à boulets à haute énergie, le dépôt en phase vapeur (*PVD*), le dépôt par évaporation thermique, l'épitaxie par jets moléculaires et le dépôt par ablation laser [77].

### I.8.1.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules, et elles ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : le spray pyrolyse, le sol-gel, la synthèse par voie organométallique, la précipitation, l'électrodéposition, la solvothermale, la sonochimie et la méthode hydrothermale [78].

### I.8.1.3. Méthodes biologiques

L'utilisation de la synthèse verte pour préparer des NPs est actuellement très importante, en raison de l'utilisation de moins de produits chimiques (toxiques et pollués) et de moins d'énergie. Un certain nombre de fragments naturels tels que les plantes, les champignons, les algues, les bactéries et les virus sont utilisés pour synthétiser le ZnO [79].

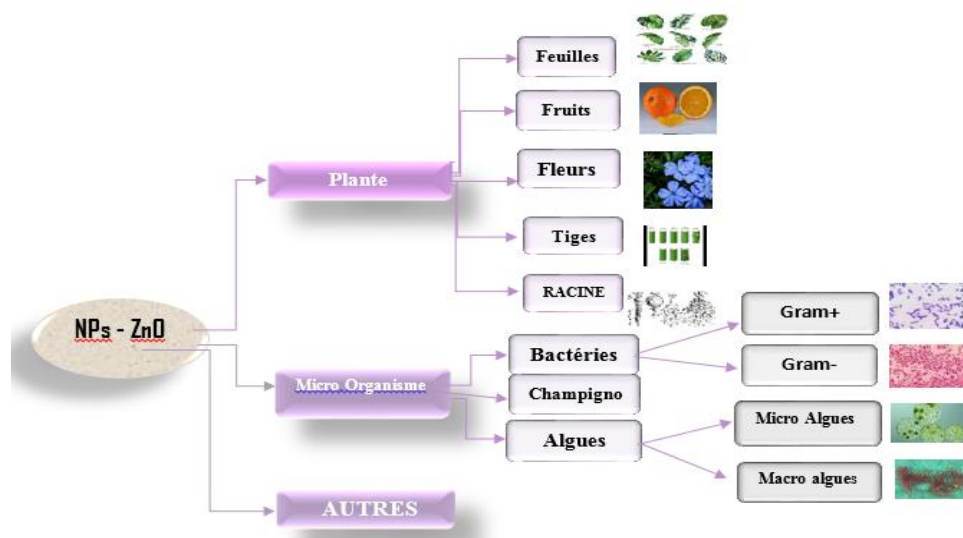


Figure I.12. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant différentes sources

### I.9. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie. Réduire l'impact économique de ce fléau exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoirs, machines...etc.), des structures marines (bateaux, ponts, conduites...etc.). Elle peut aussi compromettre la sécurité de fonctionnement d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les lames et les rotors des turbines, les composants d'avion...etc. Par ailleurs, la perte de métal par la corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et des efforts humains [80,81].

#### I.9.1. Origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- La composition chimique et la microstructure du métal.
- La composition chimique de l'environnement.
- Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, ...etc.)
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, ...etc.) [82].

Ce qui nous permet de conclure que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [83].

#### I.9.2. Impact économique de la corrosion des métaux

La corrosion affecte un large éventail de matériaux, incluant les métaux, les céramiques et les polymères, dans des environnements divers tels que les milieux aqueux, les atmosphères exposées et les conditions de haute température. Ce phénomène entraîne des dommages considérables dans de nombreux secteurs, notamment la construction, le génie civil, les transports, ainsi que les industries chimiques et pétrolières [84].

#### I.9.3. Types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, nous pouvons définir le type de corrosion. En général, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme suit :

### I.9.3.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique se manifeste par l'attaque directe d'un métal par son environnement. Ce type de corrosion se produit dans des solutions non-électrolytes ou sous l'action de gaz tels que l'oxygène ( $O_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) ou le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Lorsque le réactif est gazeux, cette corrosion se développe à haute température et est alors désignée sous le terme de corrosion sèche ou corrosion à haute température [83, 85]. L'agression d'un métal par un métal liquide, comme le mercure (Hg), par un sel fondu ou une solution non aqueuse (par exemple, l'aluminium dans le tétrachlorure de carbone,  $CCl_4$ ), est également classée dans la catégorie des corrosions chimiques. Ce phénomène est fréquemment rencontré dans les industries qui produisent ou manipulent des acide [84].

### I.9.3.2. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, la corrosion électrochimique se manifeste, principalement due à l'oxydation d'un métal en ions ou oxydes, ainsi qu'à la réduction des agents corrosifs présents dans l'électrolyte. Cette corrosion résulte de transferts d'électrons entre le métal et la solution électrolytique avec laquelle il est en contact, entraînant ainsi la circulation d'un courant électrique. Les hétérogénéités, présentes dans le métal ou le réactif, favorisent la formation d'une pile, ce qui permet au courant de circuler entre l'anode et la cathode dans le réactif. Les zones anodiques sont attaquées (corrodées) et cette réaction nécessite la présence d'un réducteur, tel que l'eau ( $H_2O$ ) ou l'hydrogène ( $H_2$ ), sans lequel la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [83 -85].

### I.9.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne résulte de la présence de colonies importantes de bactéries anaérobies qui prolifèrent dans les eaux riches en sulfates. Actuellement, la prévention de ce type de corrosion repose principalement sur des méthodes biologiques, consistant en l'injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [84].

## I.9.4. Processus de Corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui survient généralement par l'association de deux demi-réactions électrochimiques.

Une demi-réaction électrochimique implique le transfert d'électrons, apparaissant d'un côté de l'équation. Si les électrons sont produits, la réaction est une oxydation. En revanche, si les électrons sont consommés, il s'agit d'une réaction de réduction.

### I.9.4.1. Réaction anodique

C'est une réaction d'oxydation qui décrit la perte de matière, telles que les équations suivantes :



Où, nous remarquons une augmentation du nombre d'oxydation du métal et la libération d'électrons.

### I.9.4.2. Réaction cathodique

La réaction d'oxydation est couplée à une réaction de réduction, illustrée par la réduction des ions hydrogènes pour former de l'hydrogène gazeux :



Nous remarquons une augmentation du nombre d'oxydation et un gain d'électrons dans le site cathodique [86].

## I.10. Inhibiteur de corrosion

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [87].

Un inhibiteur peut agir en s'adsorbant sur la surface du métal, réduisant ainsi le taux de corrosion de plusieurs manières :

- En augmentant la cinétique des réactions anodiques et/ou cathodiques ;
- En ralentissant la diffusion des réactifs vers la surface métallique ;
- En diminuant la résistance électrique de la surface du métal. Cela permet de déterminer le type d'inhibiteur utilisé, qu'il soit anodique, cathodique ou mixte.

## I.11. Propriétés des inhibiteurs de corrosion

De manière générale, un inhibiteur de corrosion doit réduire le taux de corrosion d'un métal sans altérer ses propriétés physico-chimiques, notamment sa résistance mécanique (par exemple, éviter la fragilisation due à l'hydrogène en milieu acide). Il doit également répondre aux critères suivants :

- Être stable en présence des autres composants du milieu, notamment vis-à-vis des oxydants et aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Respecter les normes de non-toxicité ;
- Être peu coûteux.

### I.12. Classement des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés selon plusieurs critères :

- ✓ La nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- ✓ Le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- ✓ Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- ✓ Le domaine d'application.

#### I.12.1. Classement selon la nature des produits

##### I.12.1.1. Inhibiteurs organiques

L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend de plusieurs facteurs, notamment des propriétés chimiques de la couche formée, de sa structure, de sa concentration et de son action d'adsorption à la surface du métal. Il existe un grand nombre de composés organiques pouvant être utilisés comme inhibiteurs. De plus, la commercialisation d'un produit est largement influencée par son coût de production : les sous-produits de l'industrie pétrolière sont souvent privilégiés, car beaucoup d'entre eux possèdent un ou plusieurs centres actifs capables d'échanger des électrons avec le métal [88, 89]. Cependant, l'utilisation de ces produits peut être limitée par l'augmentation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

##### I.12.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont principalement utilisées en milieu alcalin, tandis que leur utilisation en milieu acide reste rare. Leur dissociation en anions ou cations contribue aux mécanismes d'inhibition de la corrosion. Parmi les anions inhibiteurs les plus courants, on retrouve les oxo-anions comme les chromates, molybdates, phosphates et silicates, qui jouent un rôle crucial dans la protection des surfaces métalliques [90].

#### I.12.2. Classement selon les réactions électrochimiques partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

### I.12.2.1. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques (Figure I.12) réduisent la densité de courant cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif en bloquant les sites cathodiques (sites de réduction de l'oxygène dans des environnements neutres aérés ou sites de réduction de protons  $H^+$  dans des milieux acides) [91].

Bien que ces inhibiteurs n'empêchent pas les réactions de corrosion, ils ne provoquent pas de corrosion localisée (précipitation de sels ou d'hydroxydes au site cathodique)

### I.12.2.2. Les inhibiteurs anodiques

Leur rôle consiste à réduire la densité de courant et à déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif en bloquant les sites anodiques (sites d'oxydation des métaux) (Figure I.12). En fait, si la fine couche protectrice change, cela peut entraîner une augmentation du potentiel de corrosion. Densité de courant sur la surface métallique, provoquant ainsi des processus de corrosion localisés.

### I.12.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ils ont les propriétés d'inhibiteurs à la fois anodiques et cathodiques (Figure. I.12), ils réduisent la vitesse des deux réactions partielles, tout en modifiant à peine le potentiel de corrosion [92].

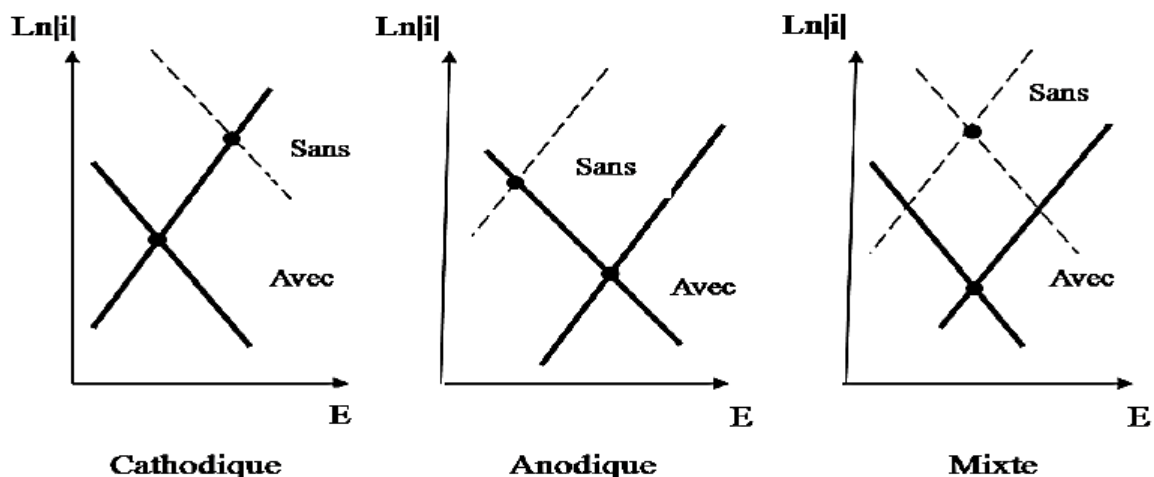


Figure I.13. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte. [92]

### I.12.3. Classification selon le mécanisme réactionnel

La formation d'un film inhibiteur de corrosion est le résultat de l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur la surface métallique protégée. L'efficacité de l'inhibition dépend de la couverture de la surface et de l'interaction entre les espèces adsorbées et la surface métallique.

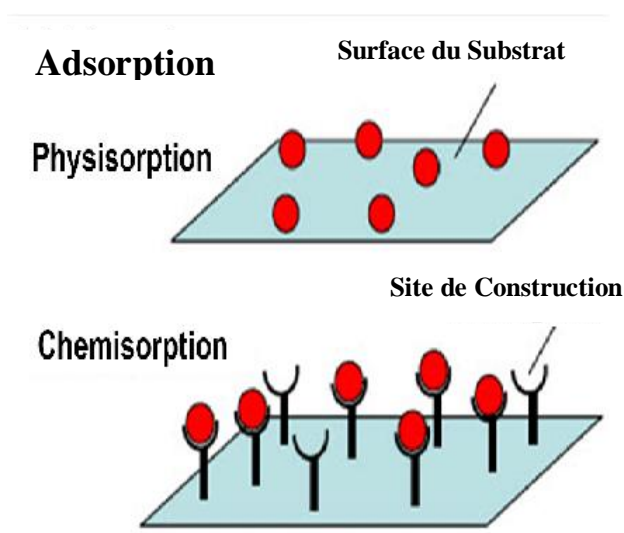
La compréhension des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est essentielle pour mieux appréhender le mécanisme d'inhibition de ces substances.

### I.12.4. Classement selon le domaine d'application

Pour la classification relative au domaine d'usage, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, gazeux ou organiques (pour les peintures, lubrifiants et pour l'essence). Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH.

### I.13. Phénomènes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique (**Figure. I.13**). Ces types d'adsorption dépendent de la nature et de la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [89].



**Figure I.14.** Représentation de l'interaction de physisorption et de chimisorption entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules d'adsorbat.

### I.13.1. Adsorption physique ou physisorption

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) 100[93]. Si  $E_{\text{corr}} < E_0$ , on observe l'adsorption des cations. Si au contraire  $E_{\text{corr}} > E_0$ , on observe préférentiellement l'adsorption des anions.




### I.13.2. Adsorption chimique ou chimisorption


La chimisorption est plus courante que la physisorption et conduit à une efficacité accrue de l'inhibiteur. Ce processus implique un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, entraînant ainsi la formation de liaisons chimiques plus stables.




### I.14. Mécanisme d'inhibition de la corrosion par les nanoparticules de ZnO





Les NPs de ZnO sont prometteuses comme inhibiteurs de corrosion en raison de leur grande surface spécifique, leur stabilité thermique et chimique, et leur faible coût. Elles agissent comme barrière physique contre les agents corrosifs et favorisent la passivation des surfaces métalliques. Lorsqu'elles sont combinées à d'autres inhibiteurs de corrosion, elles améliorent l'efficacité de protection. La synthèse verte des ZnO-NPs à partir d'extraits de plantes offre une méthode durable [Tableau I.3](#). Cependant, des défis subsistent, notamment pour assurer une dispersion uniforme et une adhésion durable sur les surfaces métalliques [\[79\]](#).





**Tableau I.3.** Revue bibliographique sur les NPs de ZnO synthétisées en utilisant différentes Sources.


<b>Le nom de la plante</b>	<b>Préparation de l'extrait</b>	<b>Méthodes de caractérisations</b>	<b>Taille (nm)</b>	<b>Domaine d'activité</b>	<b>Année et Réf</b>
<b>Aegle marmelos</b> 	Nettoyage Séchage Broyage Macération	DRX FTIR UV-visible SEM VSM	--	Applications biologiques	2018 [94]
<b>Artichaut (Cynara colymus)</b> 	Séchage des feuilles Découpage Filtration Stockage	UV-visible FTIR SEM TEM EDS	65,9	Domaine médicale	2019 [95]
<b>Peltophorum pterocarpum</b> 	Lavage Séchage Ébullition Filtration Refroidissement Conservation	SEM-EDS XRD FTIR TGA BET	11,64	Application biologique	2019 [96]

<p><b>Convolvulus arvensis</b></p> 	<p>Lavage des feuilles Séchage Découpage. Conservation</p>	<p>FTIR UV-Visible</p>	<p>--</p>	<p>Domaine industriel</p>	<p>2020 [97]</p>
<p><b>Capparis zeylanica</b></p> 	<p>Nettoyage Séchage Broyage Refroidissement Filtration</p>	<p>DRX, UV-visible DLS MEB MET FTIR</p>	<p>32 et 40</p>	<p>Domaine industriel</p>	<p>2020 [98]</p>
<p><b>Citrus reticulata</b></p> 	<p>Lavage Séchage Découpage Broyage Filtration Stockage</p>	<p>EDX FTIR DRX MET FTIR DLS UV-Visible</p>	<p>--</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2020 [99]</p>
<p><b>Ilex paraguariensis.</b></p> 	<p>Nettoyage des feuilles Rinçage Ébullition Broyage Réfrigération Conservation</p>	<p>DRX SEM EDS MET UV-Visible</p>	<p>18 à 33</p>	<p>Applications industrielle</p>	<p>2020 [100]</p>

<p><b>Sageretia theezans brongn</b></p> 	<p>Lavage Rinçage Séchage Broyage Ébullition Agitation filtration</p>	<p>DRX FTIR UV-Visible</p>		<p>Utilisation biologique</p>	<p>2020 <b>[101]</b></p>
<p><b>Alhagi maurorum</b></p> 	<p>Lavage Séchage Broyage Macération Filtration Stockage</p>	<p>EDS DRX SEM UV- Vis FTIR</p>	<p>21,46</p>	<p>Applications biologiques</p>	<p>2021 <b>[102]</b></p>
<p><b>P.Hydropiper</b></p> 	<p>Nettoyage Rinçage Ébullition Broyage Filtration</p>	<p>FTIR EDX SEM DLS UV-VISIBLE</p>	<p>17,91</p>	<p>Application biologique</p>	<p>2022 <b>[103]</b></p>

<p><b>Euphorbia abyssinica</b></p> 	<p>Lavage Séchage Broyage Macération Filtration Stockage</p>	<p>FTIR UV -Visible DRX</p>	<p>--</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2022 <a href="#">[104]</a></p>
<p><b>Euphorbia abyssinica bark</b></p> 	<p>Nettoyage Séchage Broyage Refroidissement Macération Filtration</p>	<p>DRX UV -Visible FTIR</p>	<p>8,11 à 14,90</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2022 <a href="#">[105]</a></p>
<p><b>Psidium guajava</b></p> 	<p>Lavage Séchage Broyage Filtration Stockage</p>	<p>SEM UV -Visible FTIR</p>	<p>1-200</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2023 <a href="#">[106]</a></p>
<p><b>Salvia officinalis</b></p> 	<p>Broyage Ébullition Refroidissement Conservation</p>	<p>UV-Visible SEM DRX</p>	<p>14,08- 14,17</p>	<p>Applications biologiques</p>	<p>2023 <a href="#">[107]</a></p>

<p><b>Phyllanthus emblica</b></p> 	<p>Nettoyage Rinçage Ébullition Broyage Réfrigération Conservation</p>	<p>EDX FTIR DRX MET UV-Visible</p>	<p>15,3 et 20,1</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2024 <a href="#">[108]</a></p>
<p><b>Bauhinia variegata</b></p> 	<p>Nettoyage Rinçage Broyage Conservation</p>	<p>FTIR DRX MET UV-Visible</p>	<p>10-55</p>	<p>Utilisation biologique</p>	<p>2024 <a href="#">[109]</a></p>
<p><b>Ruta chalepensis</b></p> 	<p>Lavage Séchage Ébullition Filtration Stockage</p>	<p>DRX UV-visible FTIR SEM EDS</p>	<p>17,72 - 25,0</p>	<p>Domaine industriel</p>	<p>2024 <a href="#">[110]</a></p>
<p><b>Persea americana (Avocado)</b></p> 	<p>Lavage Séchage Ébullition Filtration Refroidissement Conservation</p>	<p>SEM DRX FTIR DLS MET EDX UV-Visible</p>	<p>24</p>	<p>Utilisation alimentaire</p>	<p>2024 <a href="#">[111]</a></p>

<p><b>Cannabis sativa</b></p> 	<p>Lavage Séchage Broyage Chauffage Refroidissement Filtration Conservation</p>	<p>UV-Visible FTIR DRX SEM EDX DPPH</p>	<p>46</p>	<p>Applications biologiques</p>	<p>2024 <a href="#">[112]</a></p>
<p><b>Telfairia occidentalis</b></p> 	<p>Séchage des feuilles Ébullition Filtration Stockage</p>	<p>FTIR EDX SEM BET</p>	<p>3,69-8,91</p>	<p>Application biologique</p>	<p>2024 <a href="#">[113]</a></p>

### Références bibliographiques

- [1] Saeedi, Majid, *et al.* "Applications of nanotechnology in drug delivery to the central nervous system." *Biomedicine & pharmacotherapy* 111 (2019): 666-675. [https://doi: 10.1016/j.biopha.2018.12.133](https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.133)
- [2] Leso, Veruscka, Luca Fontana, and Ivo Iavicoli. "Biomedical nanotechnology: Occupational views." *Nano Today* 24 (2019): 10-14. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.11.002>
- [3] Ahmadi, Zahed. "Epoxy in nanotechnology: A short review." *Progress in organic coatings* 132 (2019): 445-448. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.003>
- [4] Roy, Jagannath, Sudip Chandra, and Saikat Maitra. "Nanotechnology in castable refractory." *Ceramics International* 45.1 (2019): 19-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.261>
- [5] De Francisco, Elena Villena, and Rosa M. García-Esteba. "Nanotechnology in the agrofood industry." *Journal of Food Engineering* 238 (2018): 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.024>
- [6] Adams, Freddy, and Carlo Barbante. "Nanotechnology and analytical chemistry." *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. 69. Elsevier, (2015). 125-157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63439-9.00004-9>
- [7] Padovani, S., *et al.* "Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment." *Journal of Applied Physics* 93.12 (2003): 10058-10063. <https://doi.org/10.1063/1.1571965>
- [8] Padovani, S., *et al.* "Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of Italian Renaissance pottery: an EXAFS study." *Applied Physics A* 79 (2004): 229-233. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2516-2>
- [9] Faraday, Michael. "X. The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light." *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 147 (1857): 145-181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
- [10] Shin, WK., Cho, J., Kannan, A. *et al.* Cross-linked Composite Gel Polymer Electrolyte using Mesoporous Methacrylate-Functionalized SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Lithium-Ion Polymer Batteries. *Sci Rep* 6, 26332 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep26332>
- [11] BELFENACHE Djamel Eddine. *Elaboration et étude de nanoparticules au/tio 2 et ag/tio 2*. diss. mémoire de Magister . Université de Constantine 1, (2012).
- [12] Lu, Yu-Chieh, and Kan-Sen Chou. "A simple and effective route for the synthesis of nano-silver colloidal dispersions." *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39.6 (2008): 673-678. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2008.06.005>

- [13] Pidgeon, Nick, *et al.* "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties." *The Royal Society, The Royal Academy of Engineering* 29.07(2004):
- [14] M. Tchangna, « Les nanotechnologies et les risques de santé » *Nature*, pp. 1-42, (2008).
- [15] ZADAM, Besma. *Synthèse de catalyseurs de type ruthénium (Ru) et iridium (Ir) supportés sur les matériaux nanostructurés. Application dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide*. Diss. thèse de doctorat, (2021). <http://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/11089>
- [16] Guitou, M.-A.,. Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO<sub>2</sub>, DUMAS - Dépôt Universitaire de Mémoires Après Soutenance. France. Retrieved from (2014) <https://coiink.org/20.500.12592/3jerv58> on 31 Oct 2024. COI: 20.500.12592/3jerv58
- [17] Bouabid Amel, Chibani Warda et Yahia Amina. "L'évaluation du potentiel génotoxique des nanoparticules (cas SiO<sub>2</sub>) par une approche prédictive (Relation Quantitative Structure-Activité-QSAR)." (2014). Mémoire de Master, <http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/handle/123456789/1570>
- [18] Eustis, S., El-Sayed, M.A.,. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc.* (2006), Rev. 35, 209-217. <https://doi.org/10.1039/B514191E>
- [19] Khlebtsov, N.G., Dykman, L.A., b. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111, 1-35. (2010) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>
- [20] Reiss, G., Hu'tten, A.,. Magnetic nanoparticles: applications beyond data storage. *Nat. Mater.* 4, 725-726, (2005). <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1494>.
- [21] Faivre, D., Bennet, M. Magnetic nanoparticles line up. *Nature* 535, 235–236 (2016). <https://doi.org/10.1038/535235a>.
- [22] Priyadarshana, Gayan, *et al.* "Synthesis of magnetite nanoparticles by top down approach from a high purity ore." *Journal of Nanomaterials* 2015.1 (2015): 317312.. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/317312>
- [23] Zhu, Y. U. A. N., Alan G. Goodridge, and Susan R. Stapleton. "Zinc, vanadate and selenate inhibit the tri-iodothyronine-induced expression of fatty acid synthase and malic enzyme in chick-embryo hepatocytes in culture." *Biochemical Journal* 303.1 (1994): 213-216. <https://doi.org/10.1042/bj3030213>
- [24] Qi, M., Zhang, K., Li, S., Wu, J., Pham-Huy, C., Diao, X., Xiao, D., He, H.,. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system. (2016), *New J. Chem.* 4480, 4480 - 4491. <http://dx.doi.org/10.1039/c5nj02441b>

- [25] Qi, Man, *et al.* "Superparamagnetic Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system." *New Journal of Chemistry* 40.5 (2016): 4480-4491. <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- [26] Guo, Dan, Guoxin Xie, and Jianbin Luo. "Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications." *Journal of physics D: applied physics* 47.1 (2013): 013001. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>
- [27] Lee, S., *et al.* "Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles." (1999): 280-289. <http://dx.doi.org/10.1115/1.2825978>
- [28] Khan, Ibrahim, *et al.* "Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and their solar-driven water splitting application." *Ultrasonics sonochemistry* 36 (2017): 386-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014>.
- [29] Rao, J. Prasad, and Kurt E. Geckeler. "Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters." *Progress in polymer science* 36.7 (2011): 887-913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001>.
- [30] Abd Ellah, Noura H., and Sara A. Abouelmagd. "Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges." *Expert opinion on drug delivery* 14.2 (2017): 201-214. <http://dx.doi.org/10.1080/17425247.2016.1213238>
- [31] Rawat, Manoj K., Achint Jain, and Sanjay Singh. "Studies on binary lipid matrix based solid lipid nanoparticles of repaglinide: in vitro and in vivo evaluation." *Journal of pharmaceutical sciences* 100.6 (2011): 2366-2378. <http://dx.doi.org/.1002/jps.22435>.
- [32] Mashaghi, Samaneh, *et al.* "Lipid nanotechnology." *International journal of Molecular sciences* 14.2 (2013): 4242-4282. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms14024242>.)
- [33] Puri, Anu, *et al.* "Lipid-based nanoparticles as pharmaceutical drug carriers: from concepts to clinic." *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems* 26.6 (2009). [10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v26.i6.10](http://dx.doi.org/10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v26.i6.10)
- [34] Astefanei, Alina, Oscar Núñez, and Maria Teresa Galceran. "Characterisation and determination of fullerenes: a critical review." *Analytica chimica acta* 882 (2015): 1-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015>
- [35] Ibrahim, Khalid Saeed. "Carbon nanotubes properties and applications: A review." *Carbon letters* 14.3 (2013): 131-144. <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>.

- [36] Ijaz, Irfan, *et al.* "Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles." *Green chemistry letters and reviews* 13.3 (2020): 223-245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>
- [37] Dreaden, Erik C., *et al.* "The golden age: gold nanoparticles for biomedicine." *Chemical Society Reviews* 41.7 (2012): 2740-2779. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
- [38] Sigmund, Wolfgang, *et al.* "Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems." *Journal of the American Ceramic Society* 89.2 (2006): 395-407. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00807.x>
- [39] C Thomas, Shindu, Pawan Kumar Mishra, and Sushama Talegaonkar. "Ceramic nanoparticles: fabrication methods and applications in drug delivery." *Current pharmaceutical design* 21.42 (2015): 6165-6188. <http://dx.doi.org/10.2174/1381612821666151027153246>
- [40] Ali, Shahid, *et al.* "Electrocatalytic performance of Ni@ Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 795 (2017): 17-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.040>
- [41] Khan, I., Ali, S., Mansha, M., Qurashi, A.,. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) and their solar-driven water splitting application. *Ultrason. Sonochem.* 36, (2017)b, 386–392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014>.
- [42] Sun, S.,. Monodisperse Fe Pt nanoparticles and ferromagnetic Fe Pt nanocrystal Super lattices . *Science* 80 (287),(2000), 1989-1992. <http://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>
- [43] Wang, Y., Xia, Y.,. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. (2004). *Nano Lett.* 4, 2047-2050. <http://dx.doi.org/10.1021/nl048689j>
- [44] Iravani, Siavash. "Green synthesis of metal nanoparticles using plants." *Green chemistry* 13.10 (2011): 2638-2650. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>
- [45] Costanzo, Salvatore. *Synthèse, caractérisation et spectroscopie de nanoparticules de Co et (coeur) Co/(coquille) CoO auto-organisées*. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, (2017). [NNT : 2017PA066190](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01741351). [tel-01741351](tel:01741351)
- [46] O'Brien, S., Brus, L., Murray, C.B.,. Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2001), 12085-12086. <http://dx.doi.org/10.1021/ja011414a>.
- [47] Tratnyek, P.G., Johnson, R.L.,. Nanotechnologies for environmental cleanup. *NanoToday* 1, (2006), 44–48. [http://dx.doi.org/10.1016/S1748-0132\(06\)70048-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1748-0132(06)70048-2).

- [48] Avasare, Vidya, *et al.* "Room temperature synthesis of TiO<sub>2</sub> nanospheres and their solar driven photoelectrochemical hydrogen production." *International Journal of Energy Research* 39.12 (2015): 1714-1719. <http://dx.doi.org/10.1002/er.3372>.
- [49] Mueller, N.C., Nowack, B.,. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, (2008),4447– 4453  
<http://dx.doi.org/10.1021/es7029637>.
- [50] Ning, F., Shao, M., Xu, S., Fu, Y., Zhang, R., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X.,. TiO<sub>2</sub>/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.* 9(2016), 2633-2643. <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE01092J>.
- [51] Youta, Christophe Lionel Dombu. *Utilisation de nanoparticules pour délivrer des protéines dans les épithéliums respiratoires: caractérisation des mécanismes impliqués*. Diss. thèse de doctorat, Université du Droit et de la Santé-Lille II, (2012).
- [52] Needham, D., Arslanagic, A., Glud, K., Hervella, P., Karimi, L., Høeilund-Carlsen, P.-F., Kinoshita, K., Mollenhauer, J., Parra, E., Utoft, A., Walke, P.,. Bottom up design of nanoparticles for anti-cancer diapeutics: “put the drug in the cancer’s food”. *J. Drug Target.* 1-21. (2016), <http://dx.doi.org/10.1080/1061186X.2016.1238092>.
- [53] Guo, D., Xie, G., Luo, J.,. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* (2014), 47, 13001.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>.
- [54] Mongia HOSNI, « Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques », Université Paris 13 et Université de Tunis El Manar, (2014), p5-7. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01270555/document>
- [55] Habba, Yamina Ghozlane. *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau*. Diss. Université Paris-Est, (2017). [\(NNT : 2017PESC1094\)](#). [\(tel-01619767v3\)](#)
- [56] Brown, Harvey E. *Zinc oxide rediscovered*. New Jersey Zinc Company, (1957).
- [57] L. Béaur, « Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O », Thèse de doctorat ; Université de Montpellier 2, (2011). [\(NNT : \)](#). [\(tel-00682461\)](#)
- [58] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito and T. Fukuda, “Growth of the 2-in-size Bulk ZnO single Crystals by the Hydrothermal Method,” *Journal Crystal Growth*, Vol. 260, No. 1-2, 2004, pp. 166-170. [doi.10.1016/j.jcrysgr.2003.08.019](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.08.019).

- [59] GHALMI Leila. "Etude des différentes techniques de caractérisation: par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO." *Master, Université de Tlemcen* (2018).
- [60] Malevu, T. D., et R. O. Ocaya. "Synthesis of ZnO nanoparticles using a zinc-air cell and investigation of the effect of electrolyte concentration." *International Journal of Electrochemical Science* 9.12 (2014): 8011-8023. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11023-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11023-6)
- [61] OUTILS, GUIDES ET DE SENSIBILISATION, E. T. Lignes directrices de l'OMS pour la protection des travailleurs contre les risques potentiels des nanomatériaux manufacturés.
- [62] Ghomri, R., Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. (2017),
- [63] Benramache, Said. *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, (2012). <http://thesis.univ-biskra.dz/id/eprint/4166>
- [64] Benzitouni, Sara, and Mourad Zaabat. *Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques "ZnO"*. Diss. thèse de doctorat, Université Oum El Bouaghi, (2018). <http://hdl.handle.net/123456789/3873>
- [65] Gallegos, María V., *et al.* "Structural, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries." *Materials Research Bulletin* 103 (2018): 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.022>
- [66] Prasad, Anupama R., P. Rugmini Ammal, and Abraham Joseph. "Effective photocatalytic removal of different dye stuffs using green synthesized zinc oxide nanogranules." *Materials Research Bulletin* 102 (2018): 116-121. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.022>
- [67] Xiao, Z. Y., *et al.* "Optical property of hexagonal nanocrystalline ZnO film on Si substrate prepared by plasma-enhanced CVD." *Journal of luminescence* 122 (2007): 822-824. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.298>
- [68] Saravanakumar, T., *et al.* "Exploring the corrosion inhibition of magnesium by coatings: formulated with nano CeO<sub>2</sub> and ZnO particles." *Progress in Organic Coatings* 129 (2019): 32-42. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.006>
- [69] Ji, Gopal, and Rajiv Prakash. "Composites of Donor- $\pi$ -Acceptor type configured organic compound and porous ZnO nano sheets as corrosion inhibitors of copper in chloride environment." *Journal of Molecular Liquids* 280 (2019): 160-172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.026>
- [70] Lin, Zhi-feng, *et al.* "Corrosion resistance research of ZnO/polyelectrolyte composite film." *International Journal of Electrochemical Science* 11.10 (2016): 8512-8519. <https://doi.org/10.20964/2016.10.37>

- [71] Radwan, A. Bahgat, *et al.* "Corrosion protection of electrospun PVDF–ZnO superhydrophobic coating." *Surface and Coatings Technology* 289 (2016): 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.087>
- [72] Velayi, Elmira, and Reza Norouzebeigi. "Single-step prepared hybrid ZnO/CuO nanopowders for water repellent and corrosion resistant coatings." *Ceramics International* 45.14 (2019): 16864-16872. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.229>
- [73] Sun, Ye, Gareth M. Fuge, and Michael NR Ashfold. "Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods." *Chemical Physics Letters* 396.1-3 (2004): 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.07.110>
- [74] Pillai, Suresh C., *et al.* "The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO." *Journal of Materials Chemistry* 13.10 (2003): 2586-2590. <https://doi.org/10.1039/B306280E>
- [75] Naveed Ul Haq, Ayesha, *et al.* "Synthesis approaches of zinc oxide nanoparticles: the dilemma of ecotoxicity." *Journal of Nanomaterials* 2017.1 (2017): 8510342. <https://doi.org/10.1155/2017/8510342>
- [76] Schweitzer, Philip A. *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. N°. 10589. CRC Press, (2003).
- [77] H. Herbert, R. Uhlig and R. W. Revie; «Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering » 4th Ed. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey (2008).
- [78] Lafont, M. C., *et al.* "Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des produits dérivés de phosphonates en association avec des sels de zinc." *Revue des Sciences de l'eau* 6.1 (1993): 97-112. <https://id.erudit.org/iderudit/705168ar>
- [79] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. mémoire magister, (2008). Université de Skikda.
- [80] Abderrahmane, habch . *Etude de l'effet de la Température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du Sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20%*. Diss. mémoire Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2013). <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/216>
- [81] Nadir, D., et R. Rabah. "Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion." *Livre Edition* 1 (2004): 4278.
- [82] Bensaada, S. "Cours de corrosion." (2011).
- [83] Whitman, G. W., R. P. Russell, and V. J. Altieri. "Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel." *Industrial & Engineering Chemistry* 16.7 (1924): 665-670. <https://doi.org/10.1021/ie50175a002>

- [84] Constantin, Florina. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Diss. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), (2011). [\(NNT : 2011ISAL0117\)](#). [\(tel-00690792\)](#)
- [85] Karima Abderrahim, Sihem Abderrahmane, and Jean Pierre Millet. "Inhibition of copper corrosion by ethanolamine in 100 ppm NaCl ." (2016): 89-98. <https://sid.ir/paper/695684/en>.
- [86] Habeeb, Hussein Jwad, *et al.* "Development of new corrosion inhibitor tested on mild steel supported by electrochemical study." *Results in physics* 8 (2018): 1260-1267. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.015>
- [87] Marmi, Hayat. *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*. Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, (2017). <http://thesis.univ-biskra.dz/id/eprint/2993>
- [88] Muthukrishnan, P., *et al.* "Stigmasterol extracted from Ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution." *Arabian Journal of Chemistry* 12.8 (2019): 3345-3356. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2015.09.005>
- [89] Patel, N. S., *et al.* "Mild steel corrosion inhibition by various plant extracts in 0.5 M sulphuric acid." *International Journal of electrochemical science* 8.2 (2013): 2635-2655. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14337-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14337-9)
- [90] A.J. Coleman, H.N. McMurra, G. Williams, A. Afseth, and G. Seamans, Sci. Forum, (2006), 519 – 521 (PART)
- [91] Mendoza, Antonio R. *Corrosion of reinforcing steel in loaded cracked concretes exposed to de-icing salts*. Diss. University of Waterloo [Department of Mechanical Engineering], (2003).
- [92] Landolt, D. "Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12." (1997).
- [93] Harvey, T. J., F. C. Walsh, and A. H. Nahlé. "A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids." *Journal of Molecular Liquids* 266 (2018): 160-175. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>
- [94] Mohana Sriramulu; Dhananjay Shukla and Shanmugam Sumathi, « Aegle marmelos leaves extract mediated synthesis of zinc ferrite: antibacterial activity and drug delivery ». *Mater.res. Express* 5. (2018)(115404). DOI [10.1088/2053-1591/aadd88](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadd88)
- [95] Pai, Shraddha, *et al.* "Photocatalytic zinc oxide nanoparticles synthesis using Peltophorum pterocarpum leaf extract and their characterization." *Optik* 185 (2019): 248-255. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.101>
- [96] Pai, Shraddha, *et al.* "Photocatalytic zinc oxide nanoparticles synthesis using Peltophorum pterocarpum leaf extract and their characterization." *Optik* 185 (2019): 248-255. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.101>

- [97] Al-Senani, Ghadah M. "Synthesis of ZnO-NPs using a *Convolvulus arvensis* leaf extract and proving its efficiency as an inhibitor of carbon steel corrosion." *Materials* 13.4 (2020): 890. <https://doi.org/10.3390/ma13040890>
- [98] Nilavukkarasi, M., S. Vijayakumar, and S. Prathipkumar. "Capparis zeylanica mediated bio-synthesized ZnO nanoparticles as antimicrobial, photocatalytic and anti-cancer applications." *Materials Science for Energy Technologies* 3 (2020): 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.004>
- [99] Ituen, Ekemini, *et al.* "Green synthesis of *Citrus reticulata* peels extract silver nanoparticles and characterization of structural, biocide and anticorrosion properties." *Journal of Molecular Structure* 1207 (2020): 127819. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127819>
- [100] Bandeira, Marina, *et al.* "Mechanism of formation, characterization and cytotoxicity of green synthesized zinc oxide nanoparticles obtained from *Ilex paraguariensis* leaves extract." *Nano-Structures&Nano-Objects* 24 (2020): 100532. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100532>
- [101] Khalil, Ali Talha, *et al.* "Physical properties, biological applications and biocompatibility studies on biosynthesized single phase cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles via *Sageretia thea* (Osbeck)." *Arabian Journal of Chemistry* 13.1 (2020): 606-619. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.004>
- [102] Chinnathambi, Arunachalam, and Tahani Awad Alahmadi. "Zinc nanoparticles green-synthesized by *Alhagi maurorum* leaf aqueous extract: Chemical characterization and cytotoxicity, antioxidant, and anti-osteosarcoma effects." *Arabian Journal of Chemistry* 14.4 (2021): 103083. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103083>
- [103] Hussain, F., Hadi, F. & Rongliang, Q. Effects of zinc oxide nanoparticles on antioxidants, chlorophyll contents, and proline in *Persicaria hydropiper* L. and its potential for Pb phytoremediation. *Environ Sci Pollut Res* 28, 34697–34713 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13132-0>
- [104] Faye, Gezahegn, Tola Jebessa, and Tilahun Wubalem. "Biosynthesis, characterisation and antimicrobial activity of zinc oxide and nickel doped zinc oxide nanoparticles using *Euphorbia abyssinica* bark extract." *IET nanobiotechnology* 16.1 (2022): 25-32. <https://doi.org/10.1049/nbt2.12072>
- [105] Faye, Gezahegn, Tola Jebessa, and Tilahun Wubalem. "Biosynthesis, characterisation and antimicrobial activity of zinc oxide and nickel doped zinc oxide nanoparticles using *Euphorbia abyssinica* bark extract." *IET nanobiotechnology* 16.1 (2022): 25-32. <https://doi.org/10.1049/nbt2.12072>
- [106] Abdulazeez, Tasabeeh Omer, *et al.* "Green Synthesis of Silver Nanoparticles from *Psidium guajava* Leaf Extract: Characterization and Evaluation of Antibacterial Activity Against Common Pathogens." *American Journal of Nano Research and Applications* 12.3 (2023): 19-25. doi: 10.11648/j.nano.20231102.11

- [107] Alrajhi, Adnan H., and Naser M. Ahmed. "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using salvia officinalis extract." *Handbook of Green and Sustainable Nanotechnology: Fundamentals, Developments and Applications*. Cham: Springer International Publishing, (2023). 1-21. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-69023-6\\_44-1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-69023-6_44-1)
- [108] Hossain, Md Monir, *et al.* "Green synthesis of silver nanoparticles using Phyllanthus emblica extract: investigation of antibacterial activity and biocompatibility in vivo." *RSC Pharmaceutics* (2024). <https://doi.org/10.1039/D3PM00077J>
- [109] Soliman, Mohamed KY, *et al.* "Green synthesis of silver nanoparticles from Bauhinia variegata and their biological applications." *Green Processing and Synthesis* 13.1 (2024): 20240099. <https://doi.org/10.1515/gps-2024-0099>
- [110] Hunde Gonfa, Merga, and Asnake Lealem Birhanu. "Green synthesis, characterization and antibacterial evaluation of ZnO and Ag-doped ZnO nanoparticles using Ruta chalepensis leaf extract." *Green Chemistry Letters and Reviews* 17.1 (2024): 2412613. <https://doi.org/10.1080/17518253.2024.2412613>
- [111] Ali, Mohamed Yassin, *et al.* "Green synthesis of bio-mediated silver nanoparticles from Persea americana peels extract and evaluation of their biological activities: In vitro and in silico insights." *Journal of Saudi Chemical Society* 28.3 (2024): 101863. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101863>
- [112] Ahmadi, Fatemeh, and Maximilian Lackner. "Green synthesis of silver nanoparticles from Cannabis sativa: Properties, synthesis, mechanistic aspects, and applications." *ChemEngineering* 8.4 (2024): 64. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8040064>
- [113] Awote, Olasunkanmi Kayode, *et al.* "Antidiabetic, antioxidant, antiglycation and anti-inflammatory potentials of green-synthesized silver nanoparticles using Telfairia occidentalis leaf and stem aqueous extracts." (2024). <https://doi.org/10.33263/LIANBS131.041>

# **Chapitre II**

## **Techniques et conditions expérimentales**



### II.1.Introduction

Ce chapitre expose en détails le matériel et la méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO en présence des feuilles de *Plectranthus amboinicus* (ZnO P.a-NPs), ainsi que les techniques et les conditions expérimentales pour évaluer le pouvoir inhibiteur des Pa seules et des ZnO Pa-NPs. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de perte de masse aux différentes températures et des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires:

- ✓ Les méthodes électrochimiques stationnaires, qui comprennent le suivie du potentiel de corrosion en fonction du temps ( $E = f(t)$ ) ou du potentiel à circuit ouvert (OCP) et la polarisation potentiodynamique (PPD) ( $i = f(E)$ ).
- ✓ Les méthodes non-stationnaires (transitoires), telles que la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE).

Le gel de Pa a été caractérisé par UV-visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les différents constituants de l'extrait de Pa ont été obtenus par screening phytochimique.

Les ZnO Pa-NPs ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (XRD), UV-visible, FTIR et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS).

La caractérisation des films adsorbés sur la surface des aciers, a été effectuée par MEB et rugosimétrie.

### II.2. Matériel et méthodes

#### II.2.1. *Plectranthus amboinicus*

*Plectranthus amboinicus* (**Figure II.1**) est une plante de la famille des Lamiacées, offrant une saveur et un arôme rappelant celui de l'origan [1]. Elle se trouve naturellement dans les zones tropicales ainsi que dans les régions chaudes d'Afrique, d'Asie et d'Australie [2]. Cette plante se caractérise par ses feuilles vertes en forme de cœur, charnues et veloutées aux bords dentelés [3]. Plusieurs espèces de *Plectranthus* sont cultivées à des fins décoratives ou pour extraire des huiles essentielles, tandis que d'autre sont exploitées pour leurs tubercules comestibles ou comme arôme alimentaire. En médecine traditionnelle, elles sont employées pour soulager les maux de tête, les maux de gorge, les plaies, les brûlures, les dermatites, et les nausées [4]. Elle est aussi utilisée pour soigner la toux, soulager la congestion nasale, atténuer les piqûres d'animaux et d'insectes, et stimuler la production de lait maternel [5,6]. Ses feuilles sont souvent ingérées crues ou sous forme de thé et de jus en raison de leur richesse en

nutriments essentiels comme le calcium, le potassium et le fer qui sont cruciaux pour maintenir une bonne santé. Elles favorisent également la santé osseuse, cardiaque et rénale, tout en améliorant le transport de l'oxygène par les globules rouges dans l'ensemble du corps [3].



**Figure II.1.** Plante Plectranthus amboinicus.

### **II.2.2. Préparation de la poudre de Plectranthus amboinicus**

La plante *P. amboinicus* a été récoltée dans un jardin botanique situé à Annaba, Algérie. Les feuilles fraîches de cette plante sont nettoyées plusieurs fois pour éliminer les impuretés, séchées au four pendant une nuit à 60°C, puis broyées avec un moulin à café de type Moulinex à vitesse modérée pendant 1 minute jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

### **II.2.3. Préparation de l'extrait de Plectranthus amboinicus**

#### **II.2.3.1. La Décoction**

Trois grammes de la poudre de Pa obtenue, sont incorporés à 200 ml de méthanol et chauffés à 60°C pendant une heure. Après un temps de repos de 5 minutes, 30 ml de méthanol sont introduits dans le mélange, qui est ensuite agité pendant 2 heures (**figure II.2**). La solution résultante, de teinte brun foncé, est ensuite transférée dans un Soxhlet en vue de la préparation de l'extrait.



**Figure II.2.** Décoction

### **II.2.3.2.Extraction par Soxhlet**

L'extraction par Soxhlet, est une méthode simple, qui permet la répétition du processus d'extraction avec un solvant pur jusqu'à ce que le soluté (l'extrait de Pa obtenu par décoction) soit entièrement épuisé, permettant ainsi le transfert des extraits dans le solvant.

Le montage du Soxhlet (**Figure II.3**) comprend un ensemble constitué d'un corps en verre (l'extracteur), une cartouche en cellulose et un réfrigérant.



**Figure II.3.** Extraction par soxhlet

Nous avons versé l'extrait résultant de la décoction dans la cartouche du Soxhlet. Le filtrat est mélangé à 100 ml de méthanol se trouvant dans le ballon situé au-dessous. Tandis que le sédiment reste dans la cartouche. Le processus est considéré comme achevé après huit cycles d'extraction. L'extrait obtenu a été utilisé dans un premier temps pour synthétiser les ZnO Pa-NPs et dans un deuxième temps comme inhibiteur de corrosion (pour cette dernière utilisation l'extrait a été placé dans un four à 60 °C jusqu'à l'obtention d'un gel).

La **Figure II.4** présente les étapes de préparation de l'extrait des feuilles de P.a.

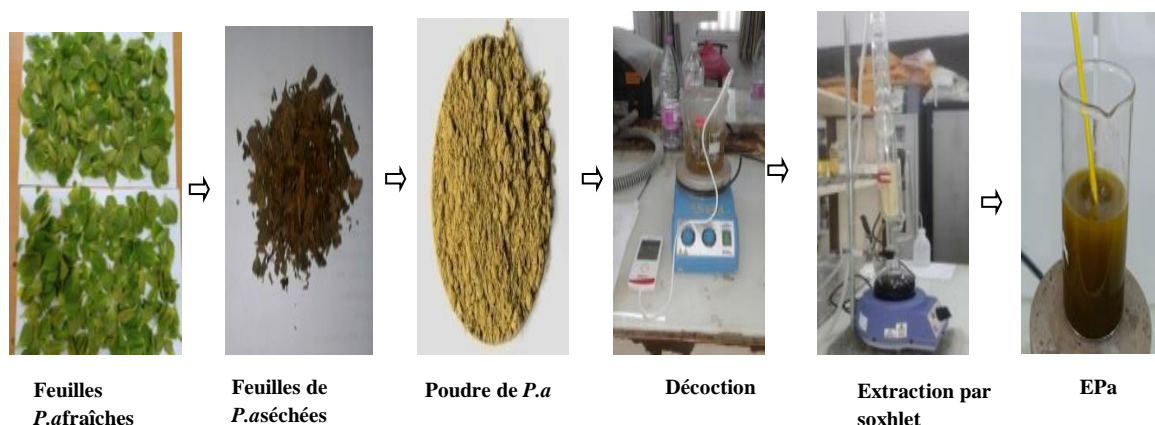


Figure II.4. Préparation de l'extrait des feuilles de P.a

### II.3. Screening phytochimique de *Plectranthus amboinicus*

Le screening phytochimique est une méthode qualitative utilisée pour analyser les composés organiques naturels présents dans les plantes. Ce processus, basé sur une série d'essais successifs, vise à identifier des constituants naturels comme les alcaloïdes, les saponines, les flavonoïdes et les quinones.

#### II.3.1. Test des alcaloïdes

Nous avons macéré 1g de poudre des feuilles de Pa avec 10ml d'acide chlorhydrique à 5% v/v pendant 15 minutes. Ensuite, le mélange a été filtré, et quelques gouttes du réactif de Mayer ont été ajoutées au filtrat. La détection des alcaloïdes se manifeste par un changement de couleur.

#### II.3.2. Test des saponines

Nous avons introduit 20 ml d'eau distillée dans un récipient, suivi de l'ajout de 1g de poudre des feuilles de Pa. Le mélange a été porté à ébullition pendant 5 minutes. Après filtration, 10 ml d'eau distillée ont été ajoutés au filtrat. En agitant vigoureusement ce dernier mélange, nous l'avons ensuite laissé reposer pendant 30 minutes. La formation de mousse dans la partie supérieure du tube indique la présence de saponines.

#### II.3.3. Test des flavonoïdes

Nous avons macéré 10g de poudre de Pa dans 150ml d'acide chlorhydrique à 1% v/v. Après 24 heures, nous avons filtré le mélange, puis ajouté quelques gouttes de soude à 1M au filtrat. La présence de flavonoïdes a été confirmée par l'apparition d'une teinte jaune clair dans la moitié supérieure du tube.

### II.3.4. Test des tannins

Nous avons macéré 10g de la poudre des feuilles de Pa avec 100 ml de méthanol, pendant 15 minutes. Après filtration, quelques gouttes de  $\text{FeCl}_3$  à 1% (masse/volume) sont ajoutées. La présence de tanins est indiquée par un changement de couleur vers le vert bleu.

### II.3.5. Test des anthocyanes

Nous avons macéré 5 g de la poudre des feuilles de Padans 100 ml d'eau bouillante, pendant 15 minutes. Après filtration, quelques gouttes de NaOH sont ajoutées au filtrat. Le changement de couleur indique la présence des anthocyanes.

### II.3.6. Test des huiles volatiles

Nous avons macéré 10g de poudre de feuilles de Pa dans 40ml d'eau distillée, pendant 30 minutes sous agitation. Après filtration, nous avons introduit 2ml du filtrat dans un tube à essais, avec 0,1 ml de solutions diluées de NaOH et HCl. La présence des huiles volatiles se manifestent par la formation d'un précipité blanc.

### II.3.7. Test des quinones

Nous avons macéré 1g de poudre de feuilles de Pa dans 30 ml d'éther de pétrole, pendant 24 heures, sous agitation. Après filtration, le filtrat a été soumis à la distillation rotative pour éliminer le solvant. Enfin, quelques gouttes de solution de NaOH à 1M ont été ajoutées à l'extrait obtenu. La présence de quinones est révélée par un changement de couleur, pouvant varier entre le jaune, le rouge ou le violet.

## II.4. Synthèse verte des Pa-NPs ZnO

Dans ce travail, nous avons utilisé la synthèse verte pour synthétiser des NPs de ZnO en utilisant l'extrait des feuilles de *Plectranthus amboinicus*. Pour cela, nous avons pris 50 ml de l'extrait de *Plectranthus amboinicus* (E.P.a) que nous avons ajouté à 500 ml d'acétate de zinc déshydraté à 0,1 M. Le pH de la solution obtenue a été ajusté à 12 par l'ajout de 30 ml de NaOH à 1M. Ce mélange est ensuite maintenu sous agitation magnétique à 900 tr/min, à 70°C pendant 3 h. La formation de nanoparticules d'oxyde de zinc est indiquée par un changement de couleur du mélange du brun au blanc. La solution résultante a été soumise à une centrifugation à 4500 tr/min pendant 20 minutes, suivie d'un séchage à 60 °C pendant une nuit (Figure II.5).

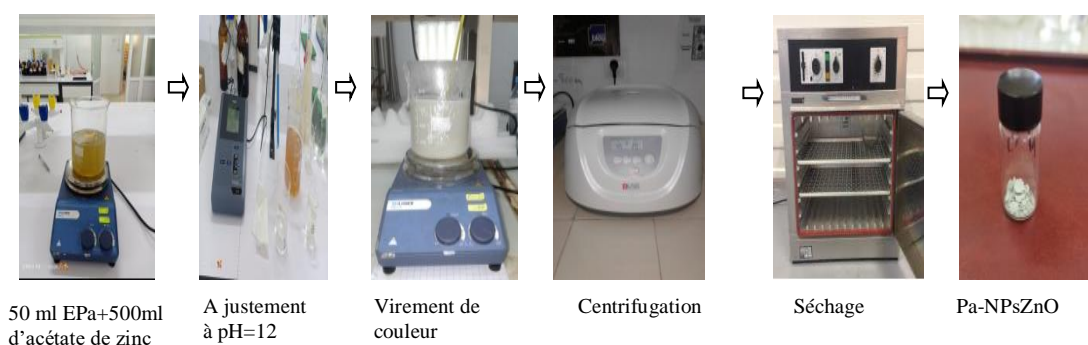


Figure II.5. Elaboration des Pa-NPsZnO.

## II.5. Techniques de caractérisation des Pa-NPsZnO

### II.5.1. Caractérisations structurale par diffraction des rayons X

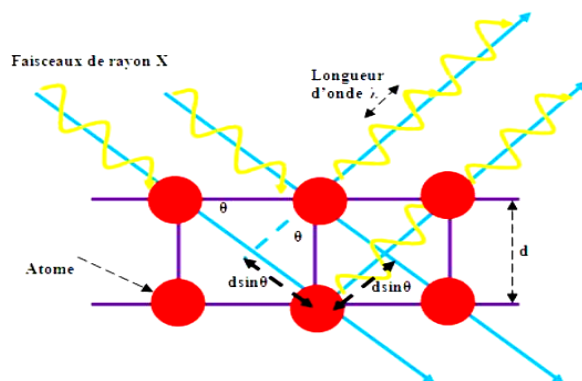
La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse utilisée pour identifier les composés cristallins. Elle permet d'obtenir des informations sur les structures et les phases cristallines, les paramètres de réseau, les positions cristallines des atomes, ainsi que la taille et l'orientation des cristaux qui composent le matériau. Il s'agit d'une technique très puissante car elle permet de décrire la structure, la taille et la forme d'une nanoparticule.

La DRX consiste en l'émission d'un faisceau monochromatique de rayons X à partir de l'électrode négative, sous un angle  $\Theta$ . Ce faisceau est ensuite diffracté par l'échantillon, et l'intensité des photons diffractés est représentée en fonction de  $2\Theta$  sur un diffractogramme. Ce dernier présente des pics correspondant aux réflexions (hkl). Chaque pic, situé à un angle  $2\theta$ , est associé à une distance  $d$ , et l'aire mesurée du pic est proportionnelle à l'intensité diffractée (Figure II.6). Pour déterminer rapidement les paramètres de phase et de réseau associés à ces diffractogrammes, il est nécessaire de consulter la base de données standard ICD. Cette comparaison se fait en examinant les spectres des composés référencés dans la base de données. Le diffractomètre est généralement constitué d'un tube à rayons X monochromatique, d'un porte-échantillon, d'un détecteur de rayons X et d'un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la loi de Bragg (Eq. II. 1) définie par la relation suivante :

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II. 1})$$

Où ;

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X ;  $d$  : la distance inter-réticulaire ;  $\Theta$ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié et  $n$  : l'ordre de la diffraction[7].



**Figure II.6.** Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin [8]

Nous avons utilisé un Bruker diffractomètre de marque cible d'avance Bruker D8 (**Figure II.7**), à géométrie horizontale dans une configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{Cu K}\alpha$ , ayant une longueur d'onde moyenne de  $1,5405\text{\AA}$ , avec une tension d'accélération de 40 KV et un courant de 40 mA. Les acquisitions sont réalisées en mode  $\theta$ - $\theta$  dans un intervalle angulaire en  $2\theta$  de  $10,02^\circ$  à  $119,92^\circ$ , avec un pas de  $0,0500^\circ$  et un temps de comptage de 99,46 s par pas. La poudre des NPs est déposée sur un monocristal de Si, en veillant que la surface soit plane et bien tangente au cercle de focalisation. L'échantillon est placé ensuite dans un support rotatif (1tour/s).

Les diffractogrammes ont été traités par le logiciel High score pour déterminer la position exacte des raies de diffraction et estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur de ces raies en utilisant la formule de Scherrer (**Eq. II. 2**)[9,10].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta(\text{hkl}) \cos\theta} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

Où  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X. Soit  $\lambda=1,54\text{\AA}$  ;  $\theta$ : le maximum de diffraction du pic de Bragg. En degré; et  $\beta(\text{hkl})$  : la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic DRX. En radian.

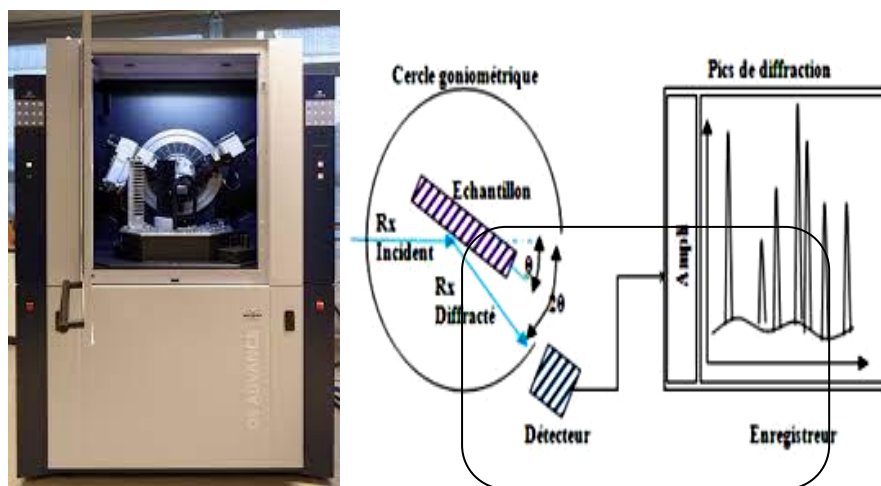


Figure II.7. Diffractomètre Bruker D8.

### II.5.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique largement utilisée pour analyser le spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon, qu'il soit solide, liquide ou gazeux. Cette méthode permet de recueillir simultanément des données spectrales sur une gamme étendue de fréquences à l'aide d'un spectromètre FTIR. Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau lumineux comprenant différentes fréquences, dont l'absorption par l'échantillon est mesurée. En ajustant le faisceau pour inclure différentes fréquences, l'absorption par l'échantillon est de nouveau évaluée, et ce processus est répété plusieurs fois. Une fois les données collectées, un ordinateur les analyse pour calculer rétroactivement l'absorption à chaque longueur d'onde (Figure II.8). Lorsqu'une molécule est exposée à une onde infrarouge, elle absorbe des portions de cette onde correspondant aux liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge se produit uniquement lorsque la longueur d'onde correspond à l'énergie associée à un mode spécifique de vibrations de la molécule.

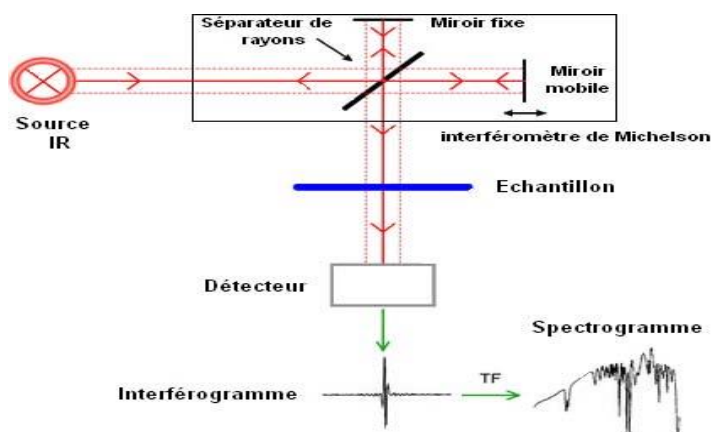
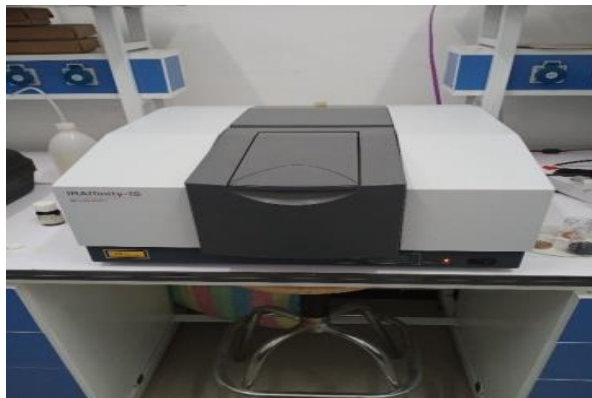


Figure II.8. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [11].

La caractérisation fonctionnelle des NPs-ZnO, a été effectuée par un spectromètre à transformée de Fourier de marque Thermo Scientific Nicolet IS10 avec une gamme de nombres d'onde de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$  (Figure II.9).



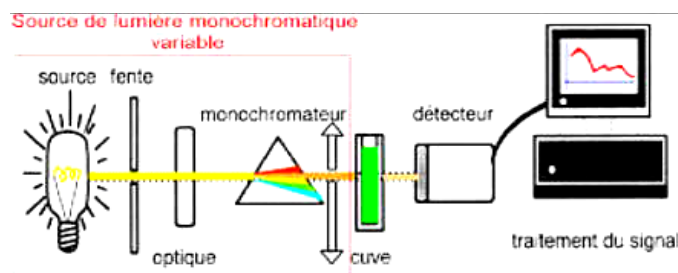
**Figure II.9.** Spectromètre FTIR.

### II.5.3. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un électron, d'un atome ou d'une molécule de son état fondamental à un état excité, induite par l'excitation par une onde électromagnétique dans les domaines UV, visible et proche infrarouge. L'appareil se compose principalement de trois éléments [12].

- ✓ Une source de lumière (généralement UV et visible) ;
- ✓ Un monochromateur (tel qu'un prisme) permettant la sélection de la longueur d'onde ;
- ✓ Un détecteur pour recueillir le signal.

À partir des spectres UV-visible, il est possible de mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Ce principe repose sur la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. Lorsque la lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers la solution, une partie est absorbée par le soluté, tandis que le reste est transmis avec une intensité  $I$  inférieure (Figure II.10). L'absorbance est une valeur positive, sans unité [13].



**Figure II.10.** Schéma de fonctionnement de la spectroscopie UV-Visible.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement utilisé dans l'analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert (Eq. II. 3), une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou aux différentes formes qu'une même molécule peut prendre [14]. Elle établit une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes, permettant ainsi de quantifier les substances présentes dans la solution [15].

$$A = \text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon l C \text{ (Eq. II. 3)}$$

Où ; **A** : absorbance ;  $\epsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ) ; **C** : Concentration ( $\text{mol/L}$ ) ; **l** : Epaisseur de la cuve (cm) ;  **$I_0$**  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente) ; et **I** : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Vis de marque JENWAY 7315 (Figure II.11) pour caractériser l'extrait de Pa et les Pa-NPs ZnO.



**Figure II.11.** Spectrophotomètre de marque JENWAY 7315.

### II.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est la technique la plus fréquemment utilisée pour étudier la topographie à l'échelle microscopique. Cette technique offre une analyse approfondie de la morphologie, avec une profondeur de champ bien importante à celle obtenue par la microscopie optique.

Le principe fondamental du MEB repose sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, provoquant l'émission de particules spécifiques. Ces particules peuvent être des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont générés lorsque des électrons incidents passent près des atomes, et en raison de leur faible énergie, le détecteur ne recueille que ceux émis à proximité de la surface. Les électrons rétrodiffusés résultent de collisions entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon, provenant de profondeurs plus importantes en raison de leur énergie élevée. L'augmentation du numéro atomique des atomes de la cible entraîne

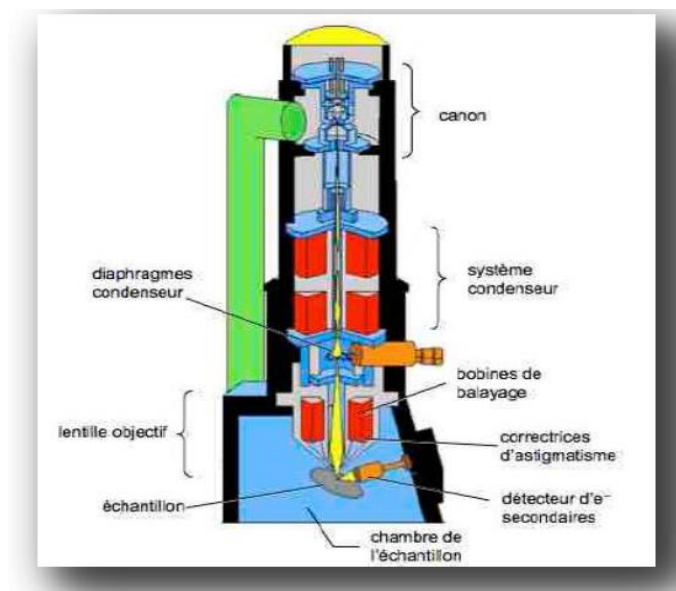
une augmentation de la quantité d'électrons diffusés.

Différents détecteurs permettent d'analyser ces électrons secondaires et rétrodiffusés, et de reconstruire une image de la surface. Les micrographies MEB, nous permettent d'obtenir des informations telles que la morphologie de surface (rugosité, porosité) et la composition.

L'appareil MEB (**Figure II.12**) se compose principalement de:

- Canon à électrons ;
- Condenseur : focalise le faisceau sur l'échantillon ;
- Diaphragme condenseur ;
- Lentille objectif-bobine de balayage ;
- Détecteur (électron secondaire, RX,.....).

Le MEB est conçu pour l'observation des échantillons secs et conducteurs. L'observation de la microstructure est réalisée à l'aide du mode d'imagerie électronique secondaire, appelé mode SEI (Secondary Electron Imaging). L'analyse des éléments chimiques s'effectue à l'aide du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) qui enregistre l'énergie  $h\nu$  des photons X émis par l'échantillon en nombre de coups lorsque le faisceau primaire du microscope impacte l'objet. Chaque élément chimique constitue une source de photons. Ainsi, un spectre d'émission existe pour chaque élément chimique [16].



**Figure II.12.** Schéma des différentes parties d'un MEB.

Les micrographies MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Quanta 250 avec un canon d'électrons, à effet de champ, opérant à 25 kV, couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de type 550i (n° de série 2118) (Figure II.13).



Figure II.13.MEB Quanta 250

### II.5.5.Le rugosimètre

La rugosité est une mesure de l'irrégularité ou de la texture de la surface d'un matériau solide. Elle décrit les variations de hauteur présentes à l'échelle microscopique sur la surface d'un objet. Elle peut être évaluée en termes de profondeur moyenne des creux et des crêtes, de variations de pic à pic ou de la distribution spatiale des hauteurs de surface. Cette caractéristique est importante dans de nombreux domaines, notamment en ingénierie, où elle peut influencer les performances mécaniques, l'adhérence, la résistance à la corrosion et d'autres propriétés des matériaux [17].

Nous avons utilisé un rugosimètre de type Mitutoyo (Figure II.14) assisté par ordinateur, qui donne la profondeur de la rugosité moyenne ( $R_z$ ), la valeur de la rugosité moyenne ( $R_a$ ) en ( $\mu\text{m}$ ), la valeur du pic maximal ( $R_p$ ) et la valeur du creux maximal ( $R_c$ ) observées sur la surface analysée, et aussi la valeur de la rugosité totale ( $R_t$ ) (Figure II.15).



Figure II.14. Rugosimètre Mitutoyo

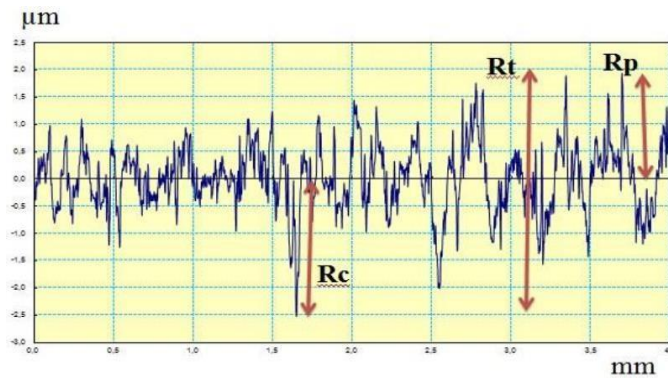


Figure II.15. Paramètres de mesure de la rugosité.

### Conditions expérimentales

#### Matériaux utilisés

Les compositions chimiques des aciers A9M et X60 sont présentées dans les [tableaux II.1](#) et [II.2](#) respectivement.

Tableau II.1. Composition de l'acier A9M

Elément	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cu	Al	Ti	Nb	Ni	Cr	Mo	V	Sn
m(%)	99,54	0,06	0,21	0,02	0,006	0,009	0,030	0,095	0,001	0,001	0,009	0,008	0,003	0,001	0,002

Tableau II.2. Composition de l'acier X60

Elément	C	Mn	Si	S	P	Al	Nb	V	Ti	Fe
m(%)	0,12	1,39	0,16	0,011	0,011	0,033	0,066	0,039	0,030	98,15

Les aciers d'étude A9M et X60 ont été découpés en petites pièces de formes cubiques, avec une surface de contact de 1,1 cm<sup>2</sup>, tandis que les autres surfaces ont été enrobées par de la résine époxy. Pour assurer le contact électrique, un fil conducteur en cuivre a été utilisé. Afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats avant chaque essai, la surface de l'électrode de travail est préalablement polie en utilisant une polisseuse de marque METKON avec du papier abrasif de différentes granulométries (320 à 1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis d'un dégraissage à l'éthanol, et enfin d'un séchage à l'air froid.

### II.6.2. Milieu d'étude

Le milieu d'étude est obtenu par la dilution d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 37% de marque Sigma Aldrich à 1M. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, sans agitation, dans un volume de 100 ml.

### II.7. Méthodes électrochimiques

Elles désignent un ensemble de techniques utilisées pour étudier les interactions entre les électrodes et les électrolytes. Elles sont généralement divisées en deux catégories principales basées sur la mesure du potentiel et/ou du courant

La première catégorie comprend les approches dites stationnaires. Ces méthodes impliquent l'application d'un potentiel fixe ou une variation lente du potentiel au fil du temps, ce qui permet d'observer les réponses électrochimiques du système à cet état stationnaire. Les techniques couramment utilisées dans cette catégorie incluent la voltamétrie cyclique, la voltamétrie linéaire et la volta-ampérométrie à potentiel constant. Ces méthodes sont particulièrement utiles pour étudier les réactions électrochimiques réversibles et semi-réversibles.

La deuxième catégorie comprend les approches dites dynamiques. Ces méthodes impliquent l'application d'un potentiel ou d'un courant variables dans le temps, ce qui permet d'explorer les cinétiques des réactions électrochimiques. Les techniques dynamiques comprennent notamment la chrono-potentiométrie et la spectro-électrochimie. Ces méthodes sont souvent utilisées pour étudier les mécanismes réactionnels, la cinétique des électrodes et les processus de transfert d'électrons.

En résumé, les méthodes électrochimiques fournissent des outils puissants pour étudier les réactions électrochimiques, les propriétés des électrodes et les interfaces électrolytiques. Ce sont des techniques essentielles utilisées dans de nombreux domaines tels que la chimie, la biologie et les sciences des matériaux [18].

Les tests électrochimiques ont été conduits en utilisant un potentiostat de marque Bio Logic SP150, assisté par un ordinateur, en utilisant le logiciel EClab V11.27, est relié à une cellule électrochimique en verre, à trois électrodes : une électrode de travail (acier d'étude), une contre électrode en platine à fil et une électrode de référence (Ag/AgCl saturé au KCl) (Figure II.16). Les courbes de polarisation potentiodynamique (PPD) ont été tracées sur un large domaine de potentiel de -250 à +250 mV et avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été tracé par rapport au potentiel de corrosion. Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés dans la gamme de fréquences comprise entre 10mHz et 100kHz, avec une amplitude de la tension perturbatrice ( $\Delta E$ ) de 10 mV.



Figure II.16. Dispositif expérimental

### II.7.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

C'est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongée dans un électrolyte, à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation) et d'autre part, il permet de connaître le temps nécessaire d'immersion pour établir un régime stationnaire indispensable aux mesures de la potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance [19] d'appréhender la formation du film protecteur et de déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Le calcul du courant global circulant dans un système de corrosion donné, découle de la sommation des courants anodique et cathodique partiels du système, eux-mêmes dérivés de l'application de la relation de Butler:

$$I = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} - \exp - \frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right\} \text{ (Eq. II. 4)}$$

Où ;  $I_{\text{corr}}$  : la densité de courant ;  $E_{\text{corr}}$ : le potentiel de corrosion ; et  $\beta_a$  ,  $\beta_c$  sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Cette expression est à la base des méthodes de détermination des cinétiques de corrosion par les méthodes stationnaires classiques comme la méthode des droites de Tafel ou la méthode de Stern de mesure des résistances de polarisation.

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées sur la (figure II.17).

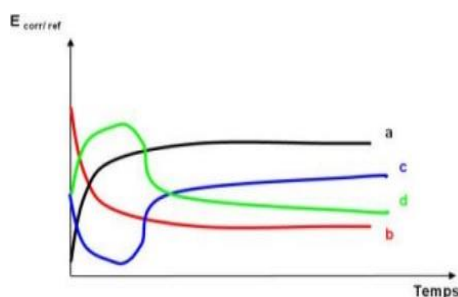


Figure II.17. Suivi du potentiel à circuit ouvert.

a) Le potentiel de l'électrode de plus en plus noble

(cathodique) , il y a une passivation de la surface.

b) Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble), il y a une dissolution.

c) La passivation du métal intervient après une attaque continue de ce dernier.

d) Le cas d'un film protecteur, préexistant avant immersion, qui disparaît.

### II.7.2.La polarisation potentiodynamique

La courbe de polarisation potentiodynamique de l'interface métal-solution est une caractéristique clé de la cinétique électrochimique, mais elle ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Cette méthode permet de déterminer avec précision les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, notamment la vitesse instantanée de corrosion, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel, la résistance de polarisation et les courants limites de diffusion

Les courbes de polarisation, représentées par  $E = f(i)$  ou  $i = f(E)$ , sont utilisées pour cette analyse. Étant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation permet de déterminer plusieurs paramètres électrochimiques tels que la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), ainsi que les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (Figure II.18).

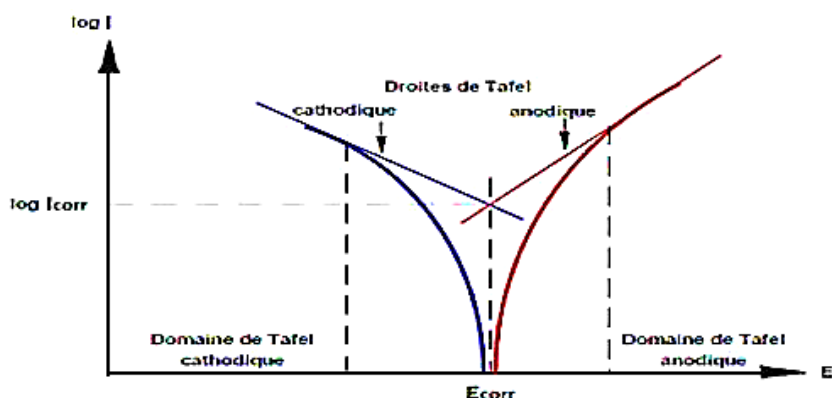


Figure II.18. Droites de Tafel

Cette méthode est partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Vollmer, elle permet d'obtenir expérimentalement les paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{\text{corr}})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Vollmer :

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \left( \exp \frac{2.303}{\beta_a} \eta - \exp \frac{-2.303}{\beta_c} \eta \right) \quad (\text{Eq. II. 5})$$

Où  $i_a$  et  $i_c$  : les densités de courants partiels anodique et cathodique respectivement ;

$I_{\text{corr}}$  : la densité de courant de corrosion ;

F : la constante de Faraday ;

R : la constante universelle des gaz parfaits ;

T : la température absolue ;

n : le nombre d'électrons transférés ;

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge ;

$\beta_a$  et  $\beta_c$  : les pentes de Tafel des réactions anodiques et cathodiques telles que :

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{1\alpha.n.f} \quad (\text{Eq. II. 6})$$

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha).n.f} \quad (\text{Eq. II. 7})$$

Quand la surtension est raisonnablement grande ( $|\eta| \geq 50$  mV), l'un des deux processus domine. La densité de courant total  $i_{\text{corr}}$  du système est déterminée soit par la réaction cathodique, soit par la réaction anodique. Après simplification de la relation de Butler-

Vollmer, l'obtention d'une nouvelle relation, entre la surtension de l'électrode et le logarithme de la densité de courant.

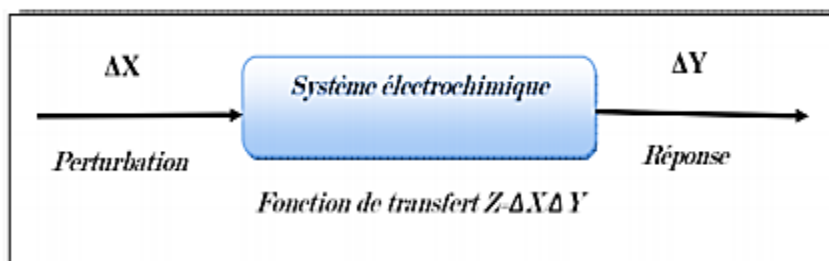
$$\text{Log } i = a + \frac{na}{\beta a} \text{ (pour la branche anodique.)} \quad \text{(Eq. II.8)}$$

$$\text{Log } i = a + \frac{nc}{\beta c} \text{ (pour la branche cathodique.)} \quad \text{(Eq. II.9)}$$

### II.7.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes non stationnaires dans le domaine de l'électrochimie comprennent des techniques telles que la voltamétrie cyclique et l'impédancemétrie électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, en particulier, est basée sur la mesure de la réponse en fréquence d'un système électrochimique suite à une perturbation appliquée. Ce système peut être conceptualisé comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $x(t)$  lorsqu'il est soumis à une perturbation (Figure II.19). Cette méthode permet d'analyser les propriétés électrochimiques et de caractériser les interfaces électrode-électrolyte en étudiant leur comportement dans différentes conditions de fréquence.



**Figure II.19.** Schéma de principe de l'impédance électrochimique

Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre (Figure II.20), on utilise la notation complexe suivante correspondante :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega.t) \quad \text{(Eq.II.10)}$$

Où :  $\omega = 2\pi f$  (pulsation en rad/s) et  $f$  : la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{(Eq.II.11)}$$

Où,  $\Phi$  : est le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

L'impédance  $Z(\omega)$  est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

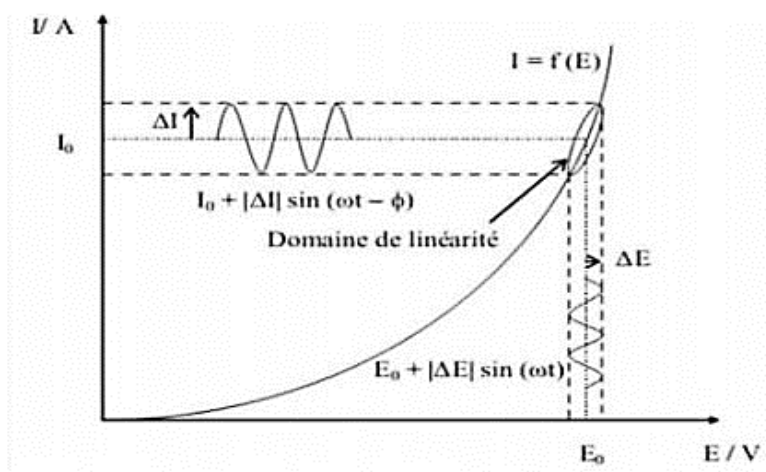
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E / \exp(j\omega t)}{\Delta I / \exp(j\omega t + \phi)} \quad \text{(Eq.II.12)}$$

Elle se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\phi$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{(Eq.II.13)}$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_i^2)^{1/2} \quad \text{(Eq.II.14)}$$

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad \text{(Eq.II.15)}$$



**Figure II.20.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.<sup>[20]</sup>

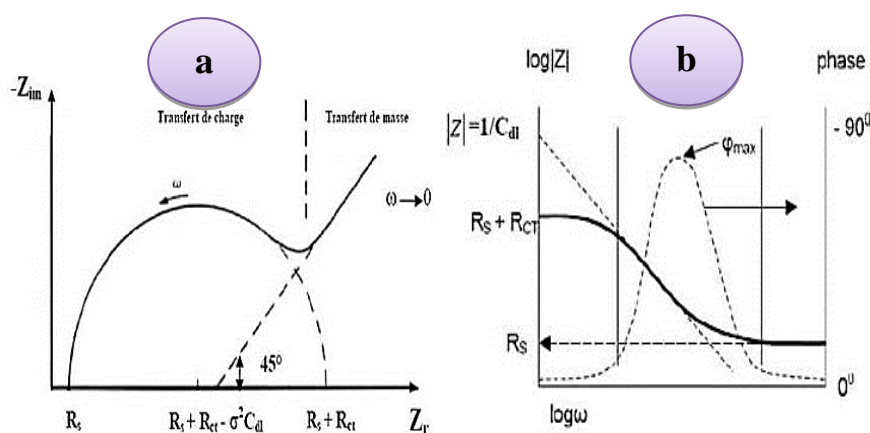
### II.7.3.1. Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Le premier tracé en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist (**Figure II.21.a**) en plaçant les valeurs  $Z_r(\omega)$  en abscisse et  $-Z_i(\omega)$  en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés le cas échéant, les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée.

Le deuxième tracé en représentation de Bode (**Figure II.21.b**), dans lequel le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\phi$  sont tracés en fonction de la fréquence, cette dernière est aussi représentée en échelle logarithmique.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence.

Cette représentation permet de déterminer les paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de la double couche( $C_{dl}$ ). Les représentations de Bode offrent la vision complète du domaine de fréquence, pour identifier certains phénomènes caractéristiques.



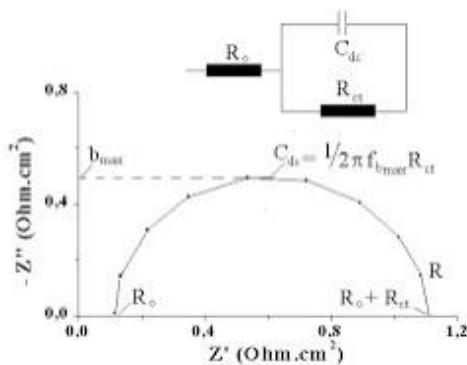
**Figure II.21.** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

### II.7.3.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist et circuits électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être représentés par la construction d'un circuit électrique équivalent (CEE), notamment lorsque les temps caractéristiques des étapes élémentaires ne sont pas clairement distincts. Un CEE se compose d'éléments simples tels que des résistances, des capacités, des inductances, des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (associés aux phénomènes de diffusion). Ces éléments agissent comme des éléments intermédiaires de calcul visant à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. Chaque composant, qu'il soit connecté en série ou en parallèle, représente un phénomène physique spécifique. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

### I.7.3.2.1. Transfert de charge

L'interface peut être représentée, dans le cas des perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un CEE, dit de Randles (**Figure II.22**).

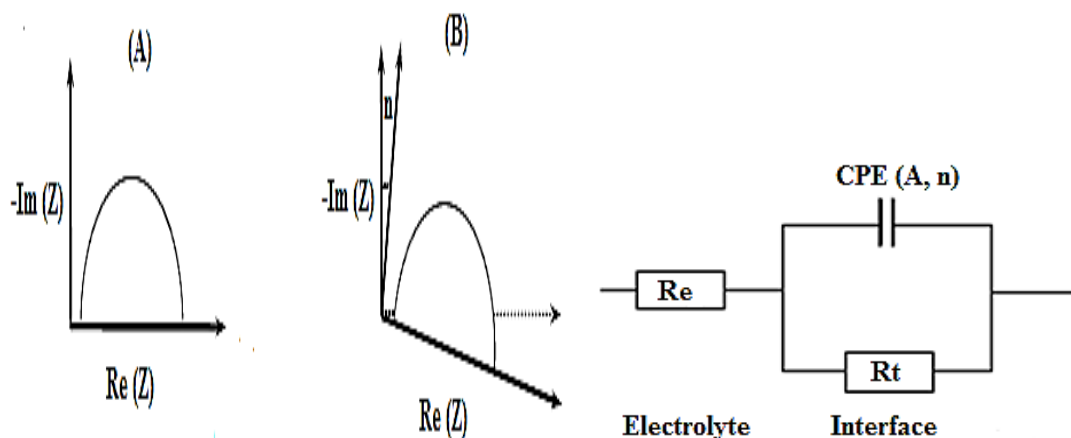


**Figure II.22.** Diagramme de Nyquist de l'impédance électrochimique, et son circuit électrique équivalent.

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Il est à noter que la capacité du double couche ( $C_{dc}$ ) et la  $R_t$  sont introduites en parallèle pour tenir compte du fait qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modifiant la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) se déroulent simultanément

### I.7.3.2.2. Hétérogénéités de surface

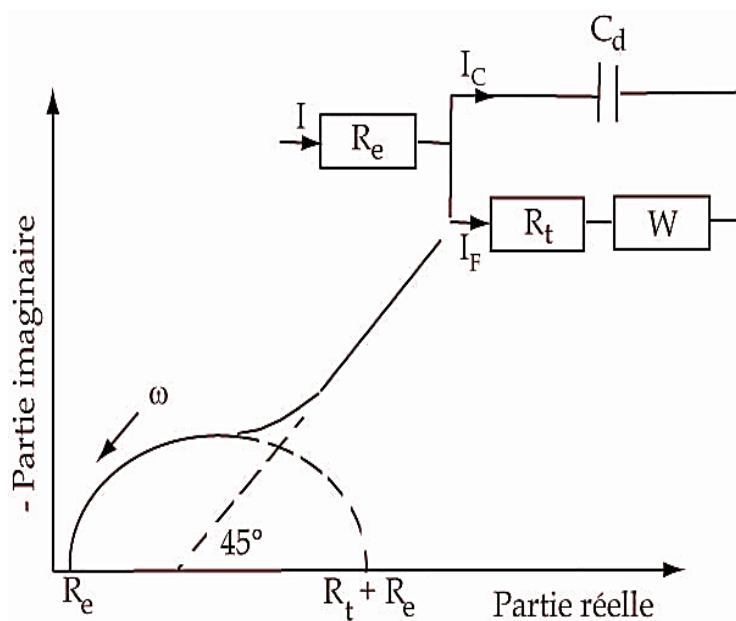
Dans certains cas, la modélisation des comportements électrochimiques à haute fréquence devient complexe en raison de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [21]. Ces hétérogénéités entraînent une distribution non uniforme des sites de réaction, ce qui se traduit par un aplatissement du demi-cercle représentant la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist (**Figure II.23**) [22]. Ainsi, l'approximation de la double couche par une simple capacité devient insuffisante. Dans de tels cas, il est nécessaire d'ajouter à cette capacité un élément de phase constante (CPE) représenté par la valeur de  $n$  [23]. Si  $n$  est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, elle présente un comportement similaire à une inductance; enfin,  $n = 0,5$ , elle équivaut à l'impédance de diffusion de Warburg [24,25].



**Figure II.23.** Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

### I.7.3.2.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

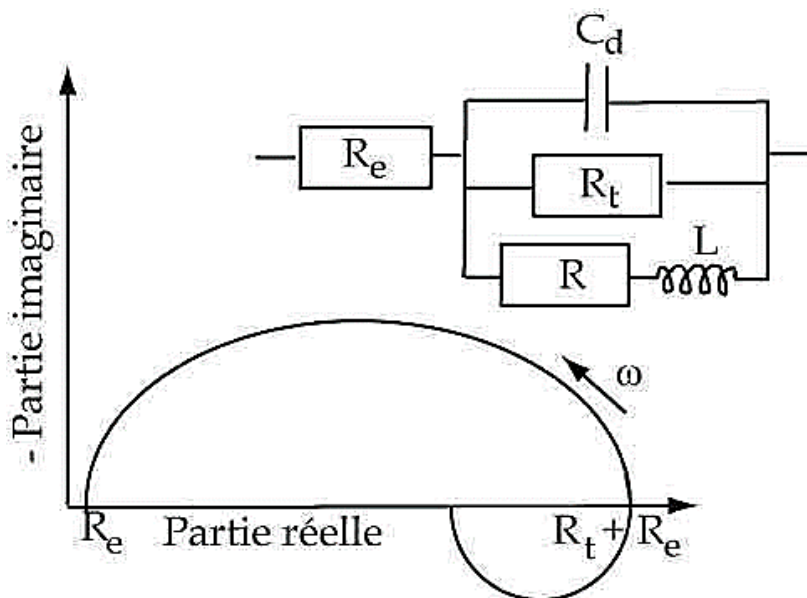
Dans le cas d'une diffusion dans une couche d'épaisseur infinie, le diagramme de Nyquist présente, aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses (**Figure II.24**).



**Figure II.24.** Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion dans une couche infinie

### I.7.3.2.4. Adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représentée dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.25) [26]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [27].



**Figure II.25.** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent<sup>[28]</sup>.

Les processus lents, tels que la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente aux basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

### II.7.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont cruciales pour comprendre les interactions entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique. Pour cela, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est calculé en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Ces isothermes sont tracées en utilisant les équations suivantes:

L'isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads} \cdot c} \quad (\text{II.16})$$

L'isotherme d'adsorption de Flory-Huggins

$$\text{Log}\left(\frac{\theta}{c}\right) = \text{Log}K_{ads} + a \text{Log}(1 - \theta) \quad (\text{II.17})$$

L'isotherme d'adsorption de Temkin

$$\theta = \left(\frac{1}{F}\right) \text{Log}K_{\text{ads}} \cdot C \quad (\text{II.18})$$

L'isotherme d'adsorption de Freundlich

$$\text{Log}\theta = \text{Log}K_{\text{ads}} + n\text{Log}C \quad (\text{II.19})$$

L'isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\text{log}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \cdot C = \text{Log}k_{\text{ads}} + 2a\theta \quad (\text{II.20})$$

El – Awady *et al.*

$$\text{log}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \text{Log}k' + y\text{log}C \quad (\text{II.21})$$

Sachant que :

$$\theta = (i_0 - i)/i_0 \times 100 \quad (\text{II.22})$$

Où,  $\theta$ : taux de recouvrement sur le métal ( $\theta = \frac{E}{100}$ ) ;  $K_{\text{ads}}$ : constante d'équilibre du processus d'adsorption ;  $C_{\text{inh}}$  : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte ;  $a$  : paramètre d'interaction moléculaire ;  $1/y$  : nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif ; et  $K$  est la constante de liaison, donnée par :  $K = K'(1/y)$  [29].

### II.7.5.L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ )

La constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{\text{ads}}$ ) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln(1000K_{\text{ads}}) \quad (\text{II.23})$$

Où ;  $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 0,008314 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  : température (K).

La valeur 1000 est la concentration de l'eau dans la solution en ( $\text{g. L}^{-1}$ ).

### II.7.6.L'énergie d'activation ( $E_a$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^{\circ}$ )

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) et les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^{\circ}$ ) et ( $\Delta S^{\circ}$ ) pourraient être déterminés, en utilisant les deux expressions d'Arrhenius.

Une première représentation de l'équation d'Arrhenius (éq.II.24), de laquelle nous avons calculé l'énergie d'activation ( $E_a$ ) aux différentes températures.

$$\text{Log } i_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{2,303 RT} + \text{log } A \quad (\text{II.24})$$

Où ;  $i_{corr}$  : densité de courant de corrosion ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ;  $A$  : constante d'Arrhenius ;  $E_a$  : énergie d'activation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  : température absolue (K).

La deuxième représentation de l'équation d'Arrhenius (II.25) permet de déterminer, la variation d'enthalpie standard d'activation ( $\Delta H_a^\circ$ ) et la variation de l'entropie d'activation standard ( $\Delta S_a^\circ$ ) dont les valeurs sont calculées avec une pente de  $(\frac{-\Delta H_a^\circ}{R})$  et une interception de  $(\ln(\frac{R}{N_h}) + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$ , respectivement.

$$\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{N_h}\right) + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad \text{(II.25)}$$

### II.8. Technique de la Perte de Masse (PM)

Les mesures de la perte de masse fournissent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans une solution. La méthode de la Perte de Masse (PM) implique le calcul du défaut de masse ( $\Delta m$ ) d'une surface métallique (S) pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice (E.I) sont déterminées à partir de ces mesures.

Le principe de cette technique consiste à immerger l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif après l'avoir pesé à l'aide d'une balance électronique pendant une durée définie. Ensuite, une inspection visuelle de la morphologie de la corrosion est réalisée, suivie d'un lavage de l'échantillon. Enfin, l'échantillon est repesé pour déterminer ( $\Delta m$ ). Pour une meilleure précision de la vitesse de corrosion, les tests sont généralement effectués sur trois échantillons. Dans cette étude, nous avons utilisé une balance de marque AXIS, de précision 0.0001g (Figure II.26)

La mesure de  $\Delta m$  est utile pour évaluer la vitesse de corrosion  $V_{corr}$ . Cette dernière est définie comme la perte de poids par unité de surface et de temps, exprimée en ( $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) et l'efficacité inhibitrice (EI) exprimée en %. Elles ont été calculées selon les équations (II.26) et (II.27) respectivement :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad \text{(II.26)}$$

$$EI(\%) = \frac{(V_0 - V_{inh})}{V_0} \times 10 \quad \text{(II.27)}$$

## *Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales*

---

Où ;  $S$  est la surface de l'acier, en ( $\text{cm}^2$ );  $t$  est le temps d'immersion en (h) ; et  $V_0$  et  $V_{\text{inh}}$  sont les vitesses de corrosion de l'acier au carbone sans et avec inhibiteur respectivement en ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ).



**Figure II.26.** Balance Electronique

## Références bibliographiques

- [1] Fu, Li, and Zhuxian Fu. "Plectranthus amboinicus leaf extract–assisted biosynthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity." *Ceramics International* 41.2 (2015): 2492-2496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.069>
- [2] Arumugam, Greetha, Mallappa Kumara Swamy, and Uma Rani Sinniah. "Plectranthus amboinicus (Lour.) Spreng: botanical, phytochemical, pharmacological and nutritional significance." *Molecules* 21.4(2016): 369. <https://doi.org/10.3390/molecules21040369>
- [3] Metwally, A. M., *et al.* "Phytochemical investigation and antimicrobial activity of Psidium guajava L. leaves." *Pharmacognosy magazine* 6.23 (2010): 212. <https://doi.org/10.4103%2F0973-1296.66939>
- [4] Ascensão, L., L. Mota, and M. DE M. CASTRO. "Glandular trichomes on the leaves and flowers of Plectranthus ornatus: morphology, distribution and histochemistry ." *Annals of Botany* 84.4 (1999): 437-447. <https://doi.org/10.1006/anbo.1999.0937>
- [5] Khare, Rashmi Sahay, Shanta Banerjee Shanta Banerjee, and Kanika Kundu Kanika Kundu. "Coleus aromaticus Benth-a nutritive medicinal plant of potential therapeutic value." (2011): B-500. [http://www.ijpbs.net/vol-2\\_issue-3/bio\\_science/62.pdf](http://www.ijpbs.net/vol-2_issue-3/bio_science/62.pdf)
- [6] Damanik, Rizal, Mark L. Wahlqvist, and Naiyana Wattanapenpaiboon. "Lactagogue effects of Torbangun, a Batakese traditional cuisine." *Asia Pacific journal of clinical nutrition* 15.2 (2006): 267.
- [7] S. Fisher, S. Wong, XiaohuiPeng, Shelagh Palma, Nicholas. «Stanislaus, Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae», *Aquatic toxicology*, 102,186-196 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.01.014>
- [8] Serna, Frédéric, Jean Lagneau, and Jean-Marc Carpentier. "La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques." *Chim. Nouv* (2014): 1-12.
- [9] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A. C. Bose, "X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles", *Solid State Commun.*, 149 1919-1923(2009). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.043>
- [10] V. Biju, N. Sugathan, V. Vrinda, S. L. Salini, "Estimation of lattice strain in nanocrystalline silver from X-ray diffraction line broadening", *J.Mater.Sci.*, 43 1175- (2008). <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2300-8>
- [11] Truche, Camille. *Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain*. Diss. Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2010). <https://theses.hal.science/tel-00594021v1>

- [12] J. Ait Braham, S. Yaici, « Elaboration des couches minces de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopé Ag, et nano-composites Ag/TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel, Caractérisations structurales et optiques », Université de Bejaia, mémoire de master , (2016).  
<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:197613807>
- [13] Kh. Fardjallah, « Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr (Fe, Ni,Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> », mémoire de master ,Université de Biskra, (2017).
- [14] Yahiaoui N, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de master, Université Mouloud Mammerim TiziOuzou, (2012).
- [15] Benaissa A., « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [16] C. Esnouf. « Caractérisation microstructurale des matériaux - Analyse par les rayonnements X et électronique ». Presses polytechniques et universitaires romandes, Edition Metis Lyon Tech(2011).
- [17] Surface Topography: Metrology and Properties" par David J. Whitehouse
- [18] Amin M. A. & Ibrahim M. M. « Corrosion and corrosion control of mildsteel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newlysynthesizedglycine derivative». Corrosion Science, 53(3), 873-885 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.022>
- [19] HEBIDI Medhi « Contribution à l'étude de la graine de nigelle ou cumin noir Nigella sativa L ». thèse de doctorat, Faculté de pharmacie de Marseille (2019).
- [20] Aldykiewicz, A., Davenport, A., Isaacs and E. H. « Studies of the formation of cerium rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods » Journal Electrochemical Science, vol. 143, pp. 147-154(1996).  
<https://doi.org/10.1149/1.1836400>
- [21] Brug G.J., Vandeneeden A.L.G., Sluytersrehabach M. and Sluyters J.H. «The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element», Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 176, 275-95, (1984).  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1)
- [22] Landolt D., « Traité des Matériaux,Corrosion et chimie de surface des métaux », publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [23] De Levie R., «On the impedance of electrodes with rough interfaces», Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 261, 1-9, (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)87121-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)87121-9)
- [24] Zoltowski P., "On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 443, 149-54, (1998).  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00301-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00301-5)

- [25] Boukamp B.A., den Otter M.W. and Bouwmeester H.J.M., «Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis», *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, 592-98, (2004).  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-003-0493-6>
- [26] Gabrielli C. & Keddad M., «Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics», *Electrochimica Acta* Vol. 41, 957-65, (1996). 1: [10.1016/0013-4686\(95\)00426-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00426-2)
- [27] Jafarian M., Gopal F., Danaee I., Biabani R. and Mahjani M.G., «Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl», *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 4528-36, (2008).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.051>
- [28] Li P., Tan T.C. and Lee J.Y., «Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid», *Corrosion Science*, Vol. 38, 1935-55, (1996).  
<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.11722.54725>
- [29] I. E. Uwah, P. C. Okafor and V.E. Ebiekpe. « Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and their adsorption characteristics ». *Arabian journal of chemistry*, 6(3), p.285-293(2013)  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.10.008>

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**



### **III. Introduction**

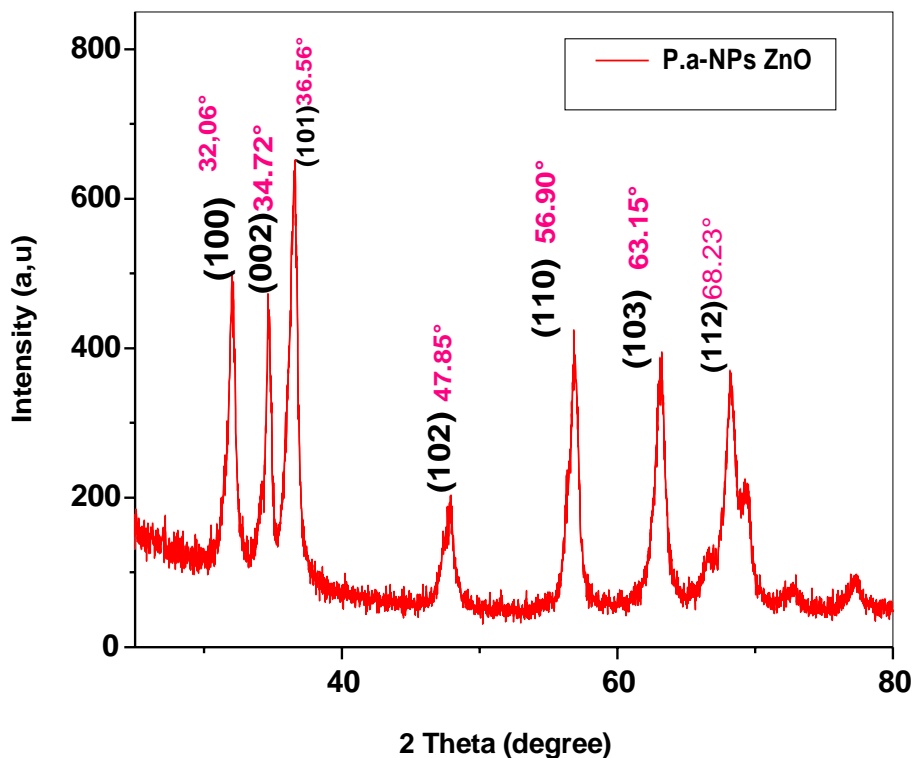
Ce chapitre se divise en quatre parties distinctes. La première partie traite de la synthèse verte des nanoparticules de ZnO et comme précurseur les feuilles de *Plectranthus amboinicus* (P.a), leurs caractérisations a été réalisée par DRX, FTIR, UV-visible et MEB-EDS. La deuxième partie porte sur l'étude de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M. La troisième partie concerne l'étude de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M et la quatrième partie a été consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur du gel des feuilles de *Plectranthus amboinicus* (GFPa) sur la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M, aux différentes concentrations.

Afin de mieux comprendre les interactions entre les molécules inhibitrices et les surfaces des matériaux X60 et A9M, nous avons utilisé la méthode de perte de masse (PM), la polarisation potentiodynamique (PPD) et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Tandis que pour la caractérisation des états de surfaces nous avons utilisé MEB-EDS et la rugosimétrie. En plus nous avons étudié l'effet de la température sur le processus d'inhibition, et avons déterminé les grandeurs thermodynamiques associées.

**PARTIE 1**  
**Biosynthèse des nanoparticules de ZnO**

### III.1. Biosynthèse des nanoparticules de ZnO

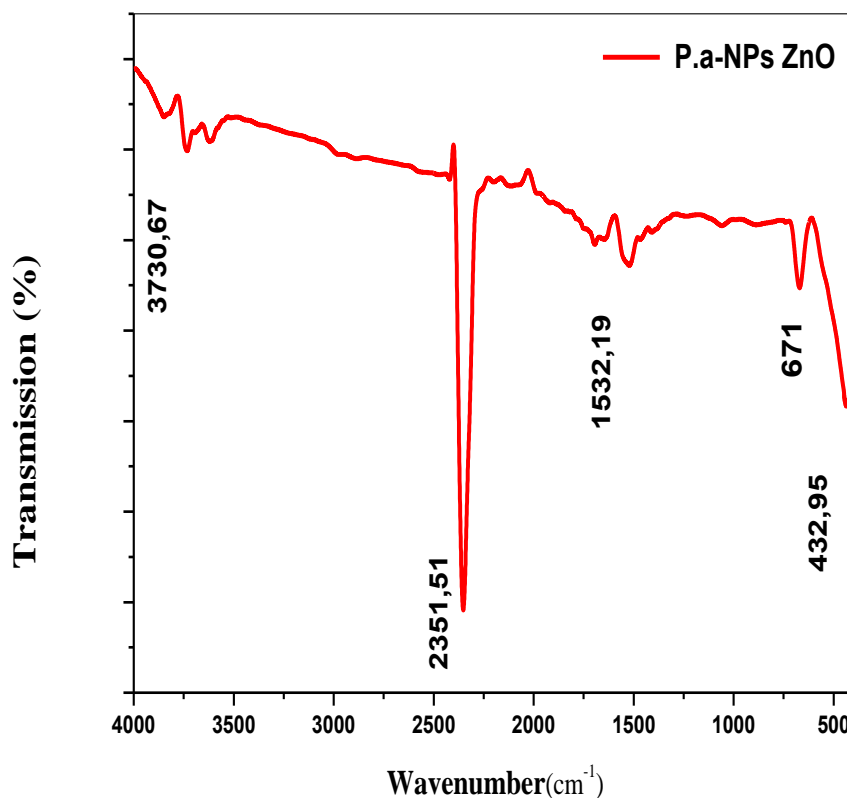
#### III.1.1. Caractérisation par DRX



**Figure III.1.1.** Spectre des rayons X des P.a-NPs ZnO.

D'après le spectre des rayons X des P.a-NPs ZnO biosynthétisées (**Figure III.1.1**), nous observons, des pics de diffraction bien définis et larges correspondant aux plans (100),(002), (101),(102),(110),(103) et (112),qui diffractent respectivement à 32,06°; 34,72°; 36,56°; 47,85°; 56,90°; 63,15° et 68,23° ,indiquant une structure de ZnO hexagonal wurtzite (carte JCPDSN°80-0075 pour ZnO) qui a un groupe spatial P63m ce composée avec des constantes de réseau  $a=b= 3.2200 \text{ \AA}$  et  $c= 5.2000 \text{ \AA}$ . Les pics obtenus ont des intensités relativement élevées, ce qui indique une haute qualité et une bonne cristallinité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [1-3]. La taille des cristaux des P.a-NPs ZnO calculée d'après l'équation de Debye-Scherrer est de 76,88nm.

### III.1.2. Caractérisation par FTIR



**Figure III.1.2.** Spectre FTIR de P.a-NPs ZnO

Le spectre FTIR des P.a-NPs ZnO (**Figure III.1.2**) représente deux pics principaux à  $671\text{cm}^{-1}$  et  $432\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'étirement des NPs de ZnO et à la vibration d'étirement métal oxygène respectivement[4,5] , ceci indique fortement les vibrations de la liaison ZnO dans le mode symétrique. Le pic observé à  $1532\text{cm}^{-1}$  est attribué à une double liaison[6], tandis que le pic à  $2351\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations CH hybridé en  $\text{sp}^3$ . En outre, un autre petit pic autour de  $3730\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de flexion de l'étirement de O-H provenant probablement de l'alcool résiduel [7].

III.1.3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

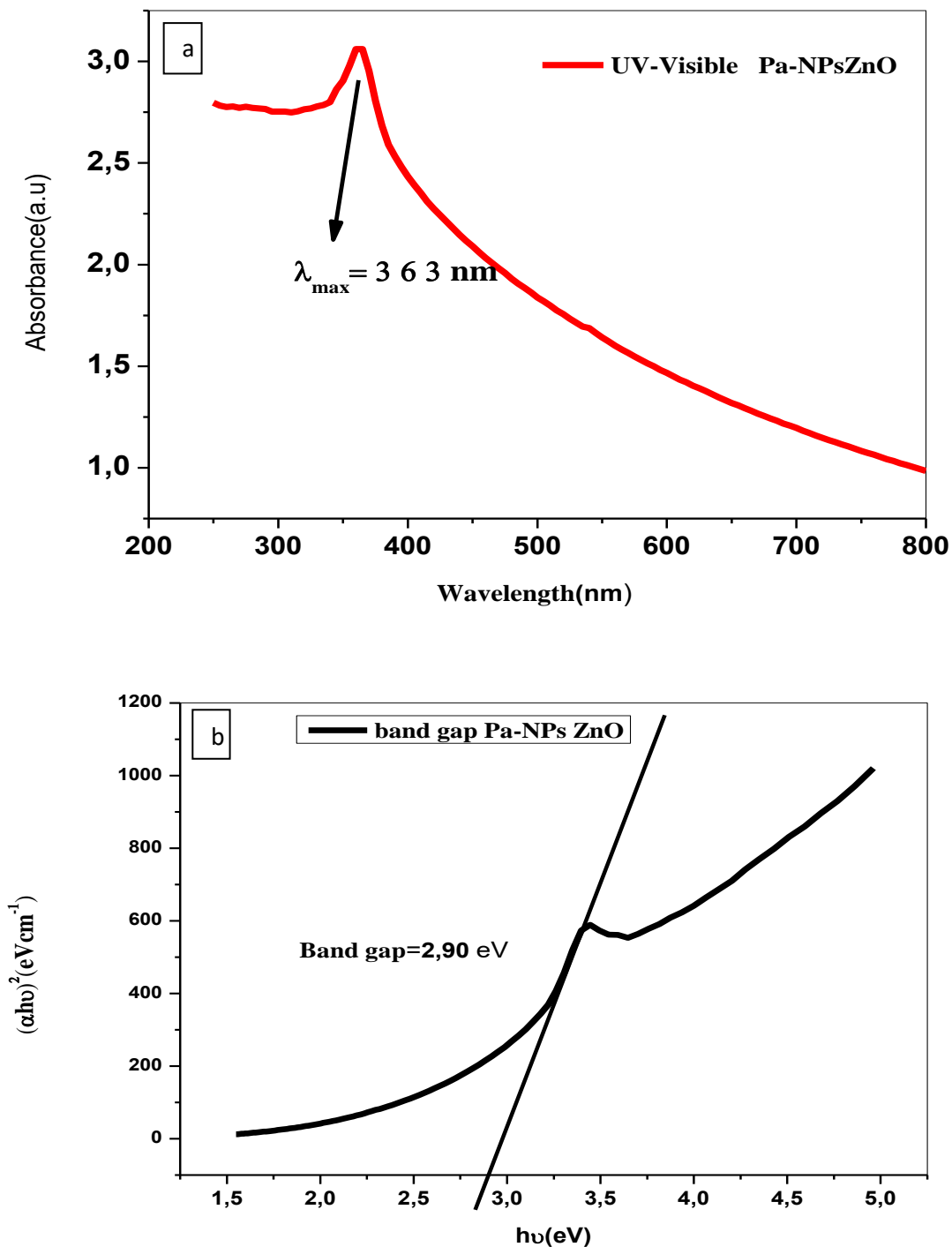
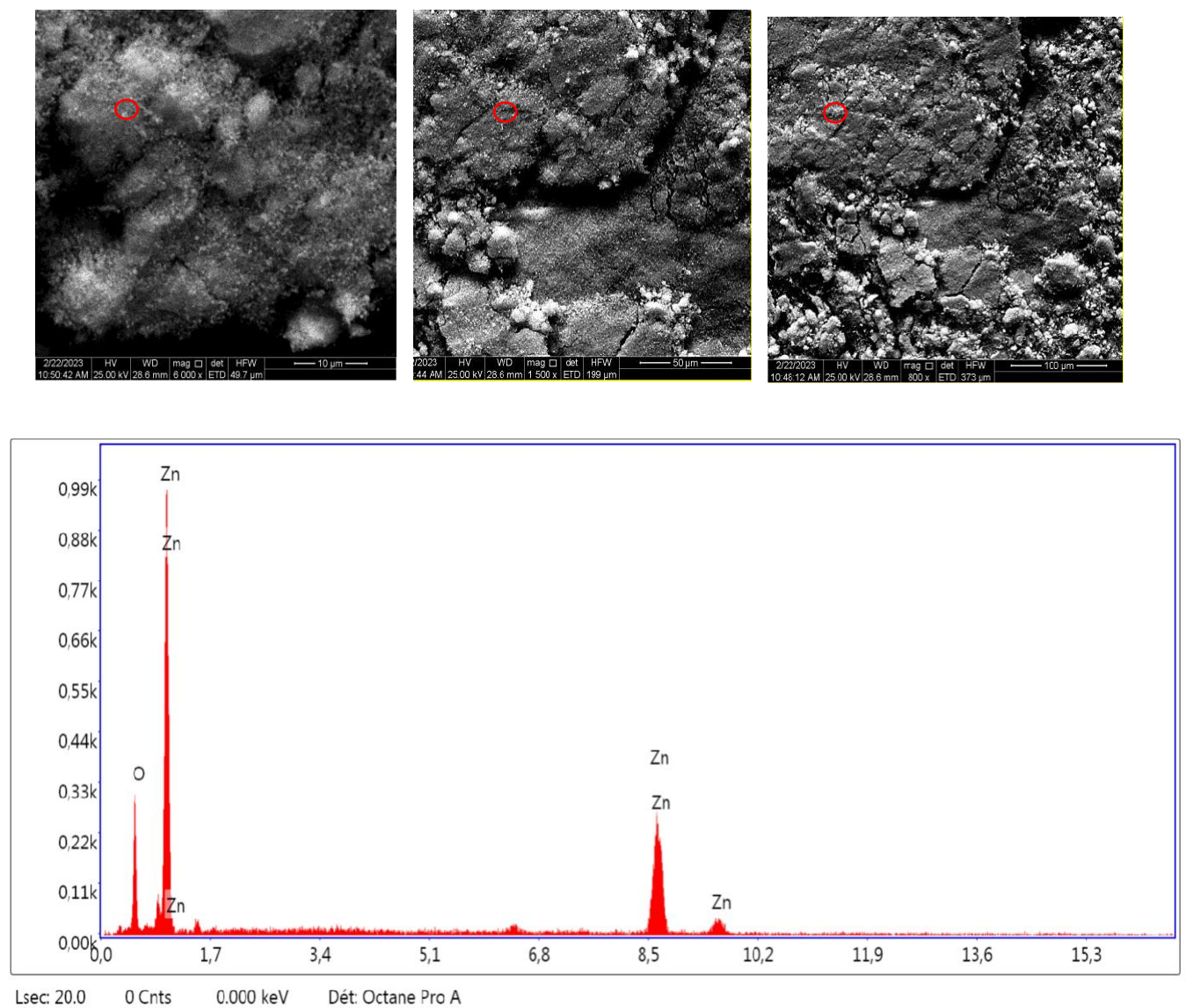


Figure III.1.3. (a) Spectre UV-Vis de l'absorbance des P.a-NPs ZnO et (b) bande interdite d'énergie

D'après le spectre UV-visible des P.a-NPs ZnO (**Figure III.1.3a**), nous remarquons la présence d'un seul pic à  $\lambda=363$  nm, qui peut être attribué à l'absorption de la bande interdite de ZnO due aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction. L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des P.a-NPs ZnO a été calculée à l'aide du tracé de Tauc (**Figure III.1.3b**). La valeur de la bande interdite représente l'intersection de la ligne linéaire avec l'énergie photonique ( $h\nu$ ). La valeur obtenue de 2,90 eV est similaire à celles rapportées par d'autres chercheurs [8].

### III.1.4.Caractérisation par MEB-EDS



**Figure III.1.4.**MEB-EDS des P.a-NPs ZnO.

**Tableau III.1.1.** Composition des P.a-NPs ZnO

Elément	% massique	% atomique
O	26,69	59.80
Zn	73.31	40.20

La **figure III.1.4** montre que les P.a-NPs ZnO sont de forme sphérique, homogènes, agglomérées, et ont une distribution uniforme. Leur composition élémentaire a été étudiée à l'aide du spectre EDS qui confirme la présence du zinc et de l'oxygène avec un pourcentage massique de 73,31% et 26,69% respectivement (**Tableau III.1.1**). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs[9].

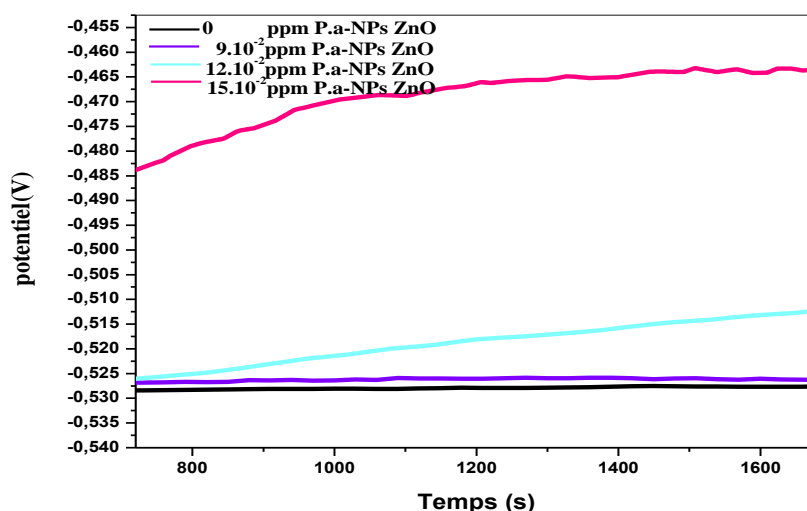
**PARTIE 2**

**Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la  
corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M**

### III.2. Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M

#### III.2.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

La **figure III.2.1** présente la courbe OCP de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence des P.a -NPs ZnO, après 30mn d'immersion, à 25°C. Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) stabilise après 1680 s, à -0,528V /Ag/AgCl. L'ajout de Pa-NPs ZnO déplace le potentiel vers l'anoblissement jusqu'à -0,463 V obtenu à  $15.10^{-2}$  ppm (**Tableau III.2.1**). Ces observations sont cohérentes avec les études précédemment rapportées [10].



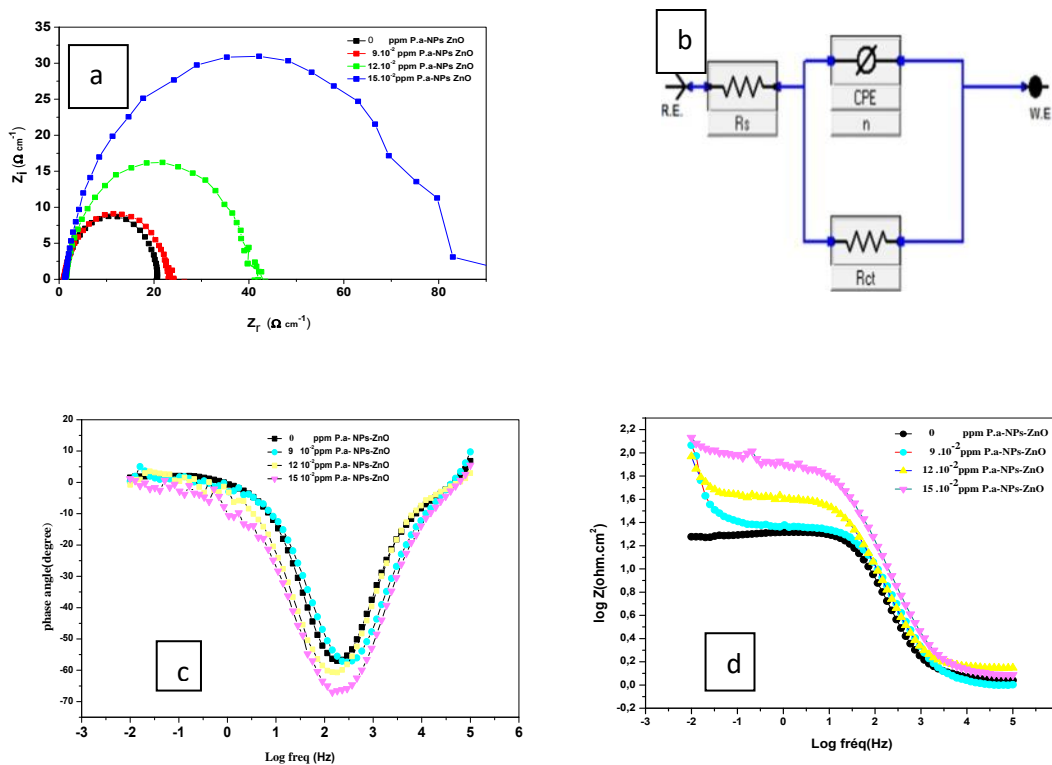
**Figure III.2.1.** OCP de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations

**Tableau III.2.1.** Potentiels de l'OCP de l'acier X60 en fonction du temps dans HCl à 1M en présence de P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations

C (ppm)	$E_{OCP}$ (mV)
0	-528
0.09	-526
0.12	-512
0.15	-463

**III.2.2. Diagrammes d'impédance électrochimique**

D'après les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier ordinaire X60 dans HCl à 1M, en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations (Figure III.2.2), nous remarquons sur toutes les courbes de Nyquist (Figure III.2.2a) obtenues, la présence d'une seule boucle capacitive, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration des P.a-NPs ZnO. Ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge. Le circuit électrique équivalent (CEE) simulé (Figure III.2.2b) est constitué d'une résistance d'électrolyte ( $R_s = R_1$ ) en série avec un élément à phase constante ( $CPE_{dl} = Q_1$ ) et en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ). La présence d'un seul phénomène est confirmée par la présence d'une seule constante de temps sur le diagramme de Bode en fonction de l'angle de phase (Figure III.2.2c). Tandis que d'après le diagramme de Bode en fonction du module (Figure III.2.2d), nous remarquons que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de P.a-NPs ZnO, Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs [11,12].



**Figure III.2.2.** (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, (b) circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module.

D'après les paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations (**Tableau III.2.2**), après 30 mn d'immersion, nous constatons que l'ajout des Pa-NPs ZnO augmente la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) de 19 à 88,54  $\Omega.cm^{-2}$ , ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (EI%) jusqu'à 78,54% à 15.10<sup>-2</sup> ppm Pa-NPs ZnO. Ces variations sont peut-être dues à la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte, à l'adsorption des molécules de Pa-NPs ZnO et à l'augmentation de l'épaisseur du film inhibiteur.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs [13,14].

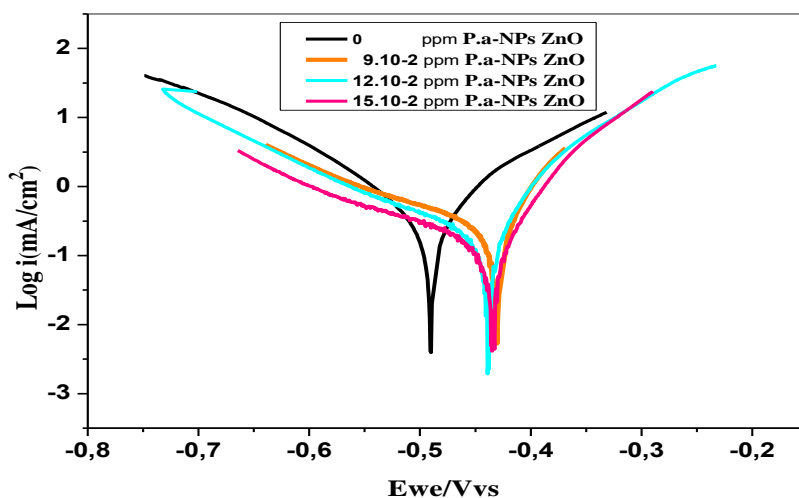
**Tableau III.2.2.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [Pa-NPs ZnO].10 <sup>-2</sup> (ppm)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$n_1$	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	E (%)	$\Theta$
0	1,142	0,92	19,00	-	-
9	1,003	0,86	24,21	21,52	0,21
12	1,393	0,88	42,17	54,94	0,54
15	1,220	0,86	88,54	78,54	0,78

### III.2.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, après 30 min d'immersion, à 25°C (**Figure III.2.3**), montrent que l'ajout des Pa-NPs ZnO fait diminuer les branches anodiques et cathodiques par rapport à celles obtenues en absence d'inhibiteur, ce qui indique que les Pa-NPs ZnO se comportent comme un inhibiteur mixte et cela a été confirmé par le calcul de  $\Delta E$  :

$$\Delta E = E_{\text{corr inh}} - E_{\text{corr si}} = 56,32 \text{ mV} (\Delta E = 56,32 < 85 \text{ mV}).$$



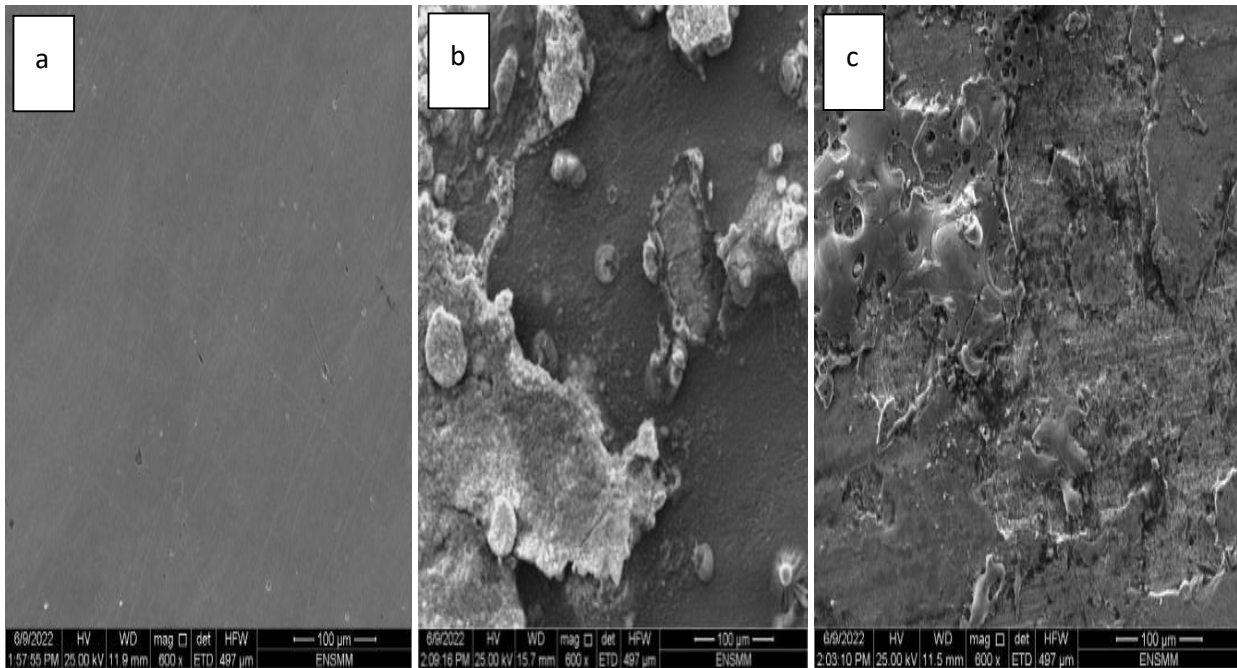
**Figure III.2.3.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations.

**Tableau III.2.3.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [Pa-NPs ZnO] .10 <sup>-2</sup> (ppm)	- E <sub>corr</sub> (mV/g/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	β <sub>c</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (Ohm.cm <sup>-2</sup> )	E (%)	Θ
0	492,697	243,613	84,9	97,8	2,50	/	
9	431,383	205,405	48,7	170,2	2,10	15,68	0,15
12	438,528	123,230	46,3	115,0	1,26	49,41	0,49
15	436,373	68,379	42,0	116,5	0,70	71,93	0,71

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation (**Tableau III.2.3**), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur fait diminuer les densités de courant de corrosion et augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à 71,93% obtenue à 15.10<sup>-2</sup>ppm de Pa-NPs ZnO[15].

### III.2.4. Caractérisations de surface par MEB



**Figure III.2.4.** Micrographies MEB de la surface de l'acier X60(a) poli (b) attaqué et (c) inhibé.

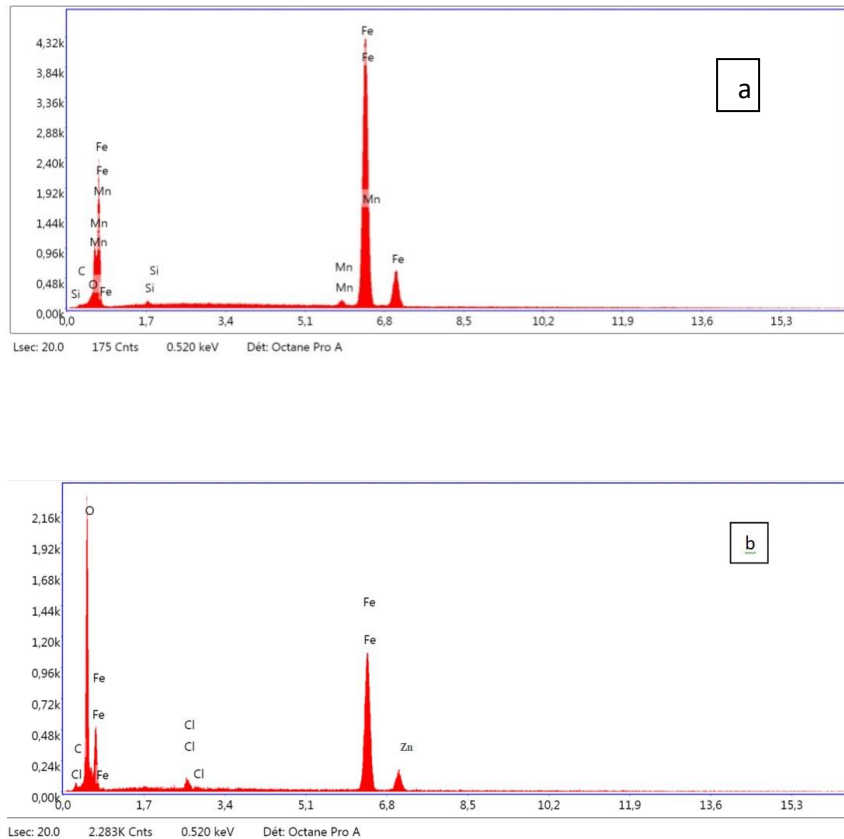
Les micrographies MEB de l'acier X60 poli, attaqué dans HCl à 1M et inhibé par P.a-NPs ZnO à  $15 \cdot 10^{-2}$  ppm, pendant 3h sont représentées dans la **figure III.2.4**. L'acier X60 poli (**Figure III.2.4a**) présente une surface lisse sans piqûres, alors qu'après son attaque par la solution corrosive, la surface s'est considérablement corrodée et des piqûres ont été observées (**Figure III.2.4b**). En présence de P.a-NPs ZnO à  $15 \cdot 10^{-2}$  ppm, nous remarquons l'absence de piqûres et la réduction de la rugosité de surface due à la formation d'un film inhibiteur réduisant ainsi l'effet corrosif. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres chercheurs[16].

### III.2.5. Spectres EDS

Les spectres EDS de la surface de l'acier X60, nu et inhibé sont illustrés dans la **figure III.2.5**. D'après le spectre de l'acier nu (**Figure III.2.5a**), la composition chimique principale est constituée de fer, de carbone, de manganèse et de silicium.

En présence des P.a-NPs ZnO, le spectre EDS (**Figure III.2.5b**) présente des pics de zinc et d'oxygène, ce qui confirme la présence de ces NPs sur la surface de l'acier.

Ces dernières protègent contre la corrosion en créant une barrière protectrice et en diminuant la formation d'oxyde de fer.



**Figure III.2.5.** EDS de la surface de l'acier X60 (a) poli et (b) inhibé.

**Tableau III.2.4.** Analyses EDS de la composition de la surface de l'acier avant et après immersion dans HCl à 1M en absence et en présence de P.a- NPs ZnO.

Elément	% massique					
	C	O	Fe	Si	Mn	Zn
X 60 poli	1,53	1,37	95,20	0,44	1,47	0
X 60inhibé	5,40	17,16	74,42	0	0	3,02

Les éléments de l'acier X60 poli et inhibé sont présentés dans le **tableau III.2.4**. En comparant leurs compositions massiques, nous observons une nette augmentation du pourcentage massique du carbone (de 1,53 à 5,40 %), Cela est du au carbone provenant de la plante *Plectranthus amboinicus* utilisée comme précurseur lors de la biosynthèse des NPs ZnO. Ainsi qu'une augmentation du pourcentage de l'oxygène (de 1,37 à 17,16 %), cela est

du à la dissociation des NPs de ZnO sous l'effet de l'acide chlorhydrique et l'apparition du zinc ce qui induit la diminution du pourcentage du fer (balance).

### III.2.6. Profilométrie

Des analyses de profilométrie ont été effectuées sur de l'acier X60 nu, attaqué par HCl à 1M pendant 3 heures, et inhibé par  $15.10^{-2}$  ppm de P.a-NPs ZnO. Les images 3D obtenues sont illustrées sur la **Figure III.2.6**. La **Figure III.2.6a** montre une surface polie, tandis que la **Figure III.2.6b** présente une surface corrodée par l'acide chlorhydrique, entraînant des rugosités et des irrégularités topographiques. En présence de  $15.10^{-2}$  ppm de P.a-NPs ZnO, la rugosité de la surface a diminué considérablement (**Figure III.2.6c**). Selon les paramètres de profilométrie (**Tableau III.2.5**), déduits des images topographiques, nous observons une diminution significative de la rugosité moyenne ( $R_a$ ), de la hauteur maximale des pics ( $R_p$ ) et de la rugosité moyenne quadratique ( $R_q$ ) dans des rapports de 25,50 ; 2,78 et 3,31 fois respectivement.

**Tableau III.2.5.** Paramètres de profilométrie de l'acier X60 nu et dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO.

Etat de l'acier / Paramètres	Nu	Attaqué	Inhibé
$R_a$	0,09	32,89	1,29
$R_p$	0,33	4,47	1,61
$R_q$	0,11	18,99	5,73

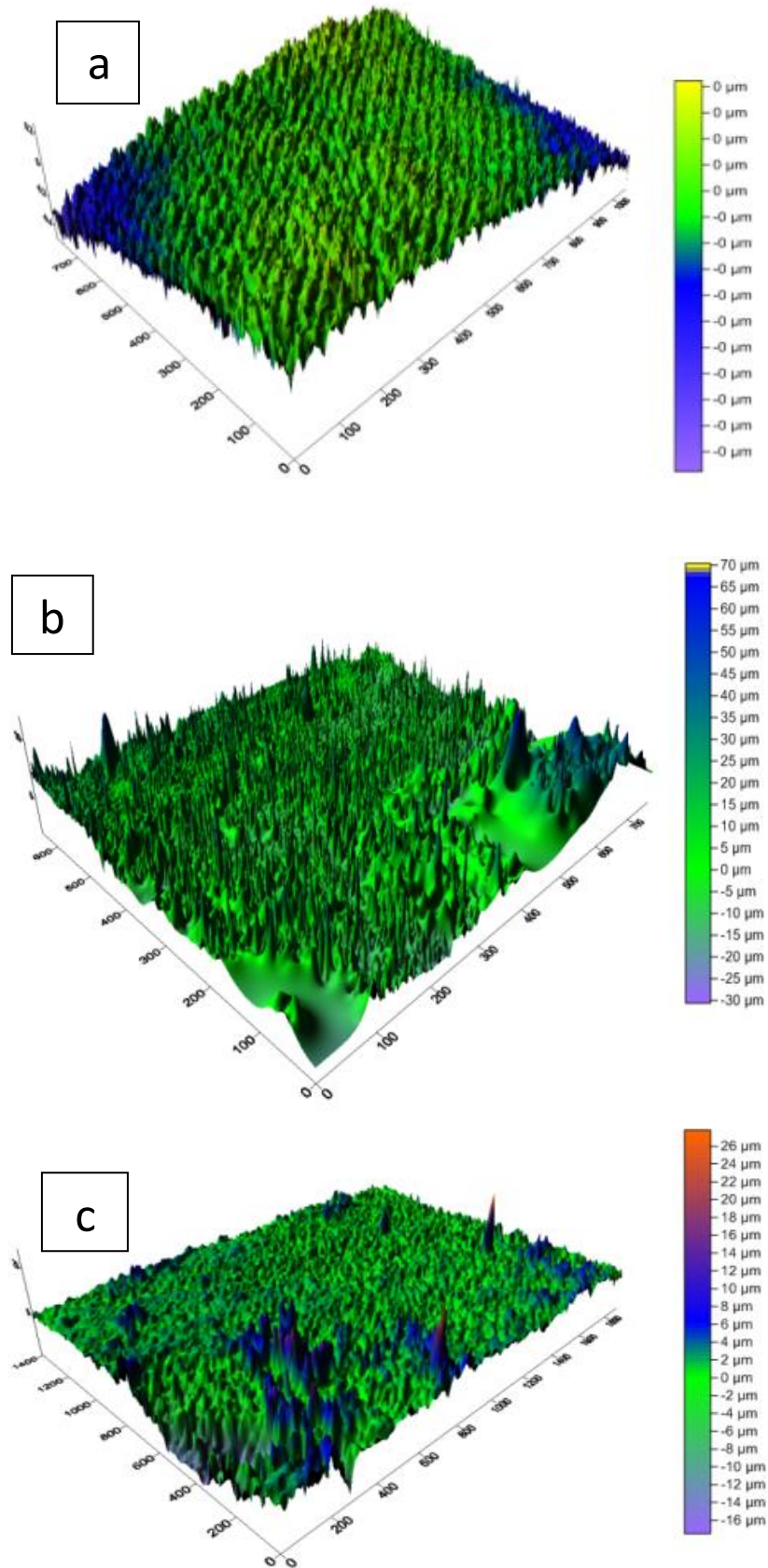


Figure III.2.6. Images 3D des profilométrie de la surface de l'acier X60  
(a) poli (b) attaqué et (c) inhibé.

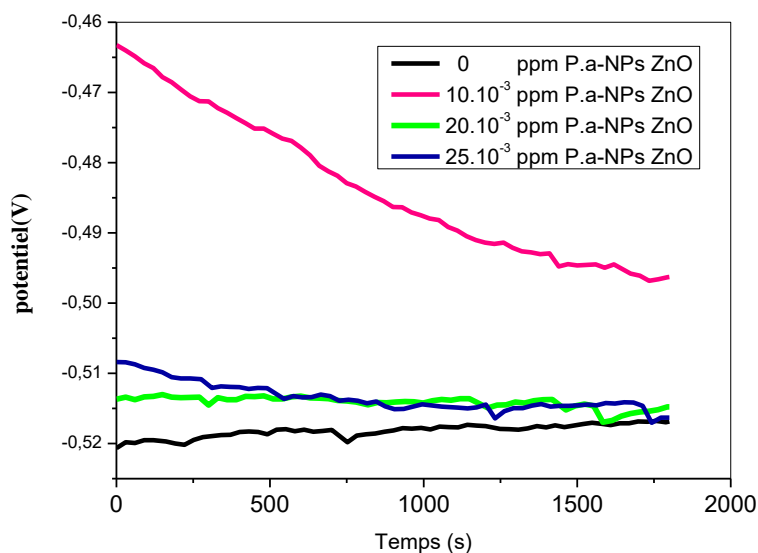
## **PARTIE 3**

### **Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M**

### III.3.Effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M

#### III. 3.1.Etude électrochimique

##### III.3.1.1.Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)



**Figure III.3.1.** OCP de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence de P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations.

D'après l'OCP de l'acier A9M dans HCl à 1M en absence et en présence des P.a-NPs ZnO (**Figure III.3.1**), nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) stabilise après 1800s à  $-0,530$  V/Ag/AgCl, alors que l'ajout de P.a-NPs ZnO déplace le potentiel vers des valeurs positives jusqu'à  $-0,490$  V/Ag/AgCl. Cet anoblissement du potentiel confirme la présence d'un film inhibiteur adsorbé sur la surface de l'acier [17].

#### III.3.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

D'après les diagrammes de Nyquist de l'acier A9M immergé dans HCl à 1M, en absence et en présence de P.a-NPs ZnO (**Figure III.3.2a**), nous observons la présence de boucles capacitives aux hautes fréquences, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Le circuit électrique équivalent simulé (**Figure III.3.2b**) est constitué d'une résistance d'électrolyte ( $R=R_1$ ) en série avec un élément à phase constante ( $CPE_{dl}=Q_1$ ) en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc}=R_2$ ). L'adsorption de P.a-NPs ZnO à la surface de l'acier est basée sur le phénomène de transfert de charge ce qui a été confirmé par la présence d'une seule constante de temps sur le diagramme de Bode en

fonction de l'angle de phase (Figure III.3.2c). Tandis que d'après le diagramme de Bode en fonction du module (Figure III.3.2d), nous remarquons que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de P.a-NPs ZnO [18].

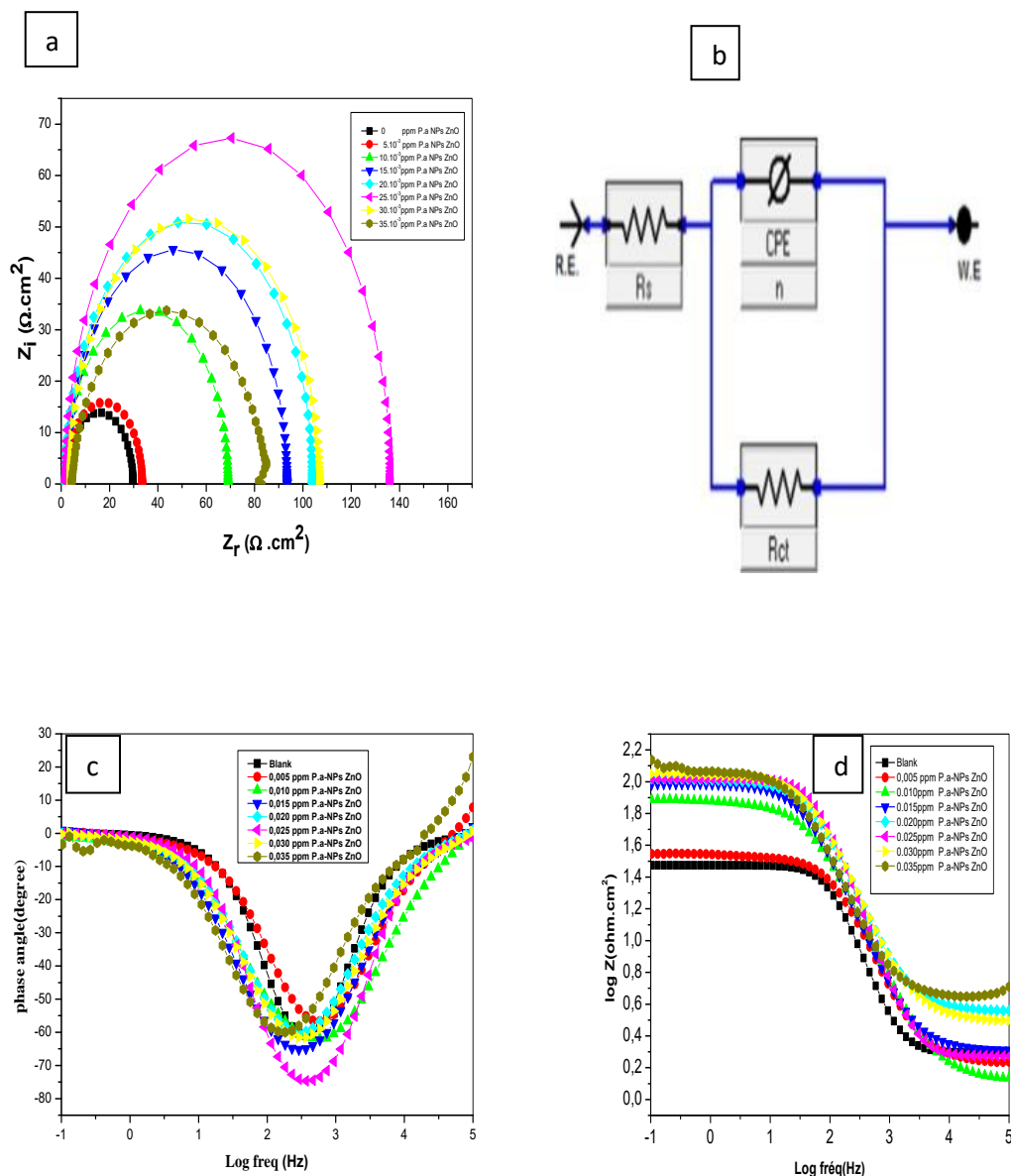


Figure III.3.2. (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, (b) Circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module.

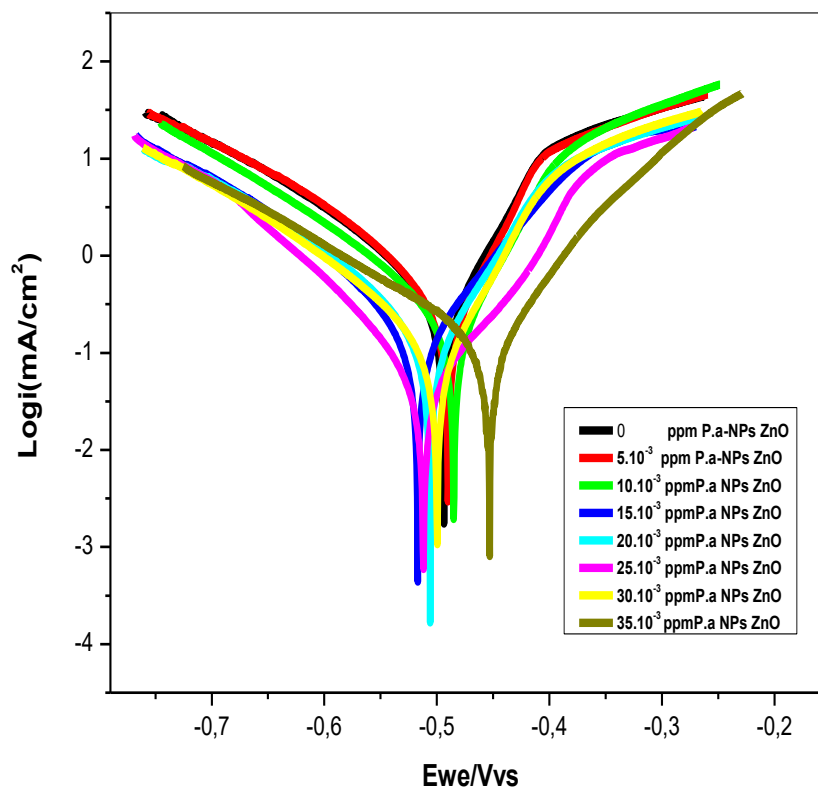
## CHAPITRE III : Résultats et discussion

Les paramètres électrochimiques déduits des Nyquist de l'acier A9M dans HCl à 1M, en présence de Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, après 30 mn d'immersion, sont présentés dans le **tableau III.3.1**. Nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur induit une augmentation de la  $R_{tc}$  de 27,80 à 134,7  $\Omega.cm^{-2}$  et l'efficacité inhibitrice jusqu'à 79,36% à 25.10<sup>-3</sup> ppm de Pa-NPs ZnO. Ces résultats peuvent être attribués à plusieurs facteurs tels que la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte, l'adsorption des molécules de Pa-NPs ZnO, et l'augmentation de l'épaisseur du film protecteur [19].

**Tableau III.3.1.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [P.a-NPs ZnO] .10 <sup>-3</sup> (ppm)	$R_s$ ( $\Omega.cm^{-2}$ )	$n_1$ 10 <sup>-6</sup>	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^{-2}$ )	E (%)	$\Theta$
0	1,97	59,57	27,80	/	
5	1,85	38,79	31,70	12,30	0,12
10	1,52	35,54	67,58	58,86	0,58
15	2,19	40,13	91,27	69,54	0,69
20	1,88	30,09	102,10	70,91	0,70
25	1,43	40,10	134,70	79,36	0,79
30	3,42	28,41	103,30	73,08	0,73
35	4,69	43,62	109,90	74,70	0,74

III.3.3. Courbes de polarisation potentiodynamique



**Figure III.3.3.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l’acier A9M dans HCl à 1M en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l’acier A9M dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations, après 30 min d’immersion, à 25°C (**Figure III.3.3**), montrent que l’ajout des Pa- NPs ZnO fait diminuer les branches anodiques et cathodiques par rapport à celles obtenues en absence d’inhibiteur, ce qui indique que les Pa-NPs ZnO se comportent comme un inhibiteur mixte et cela a été confirmé par le calcul de  $\Delta E$  ( $\Delta E < 85$  mV)[20].

**Tableau III.3.2.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A9M dans HCl à 1M en absence et en présence des Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

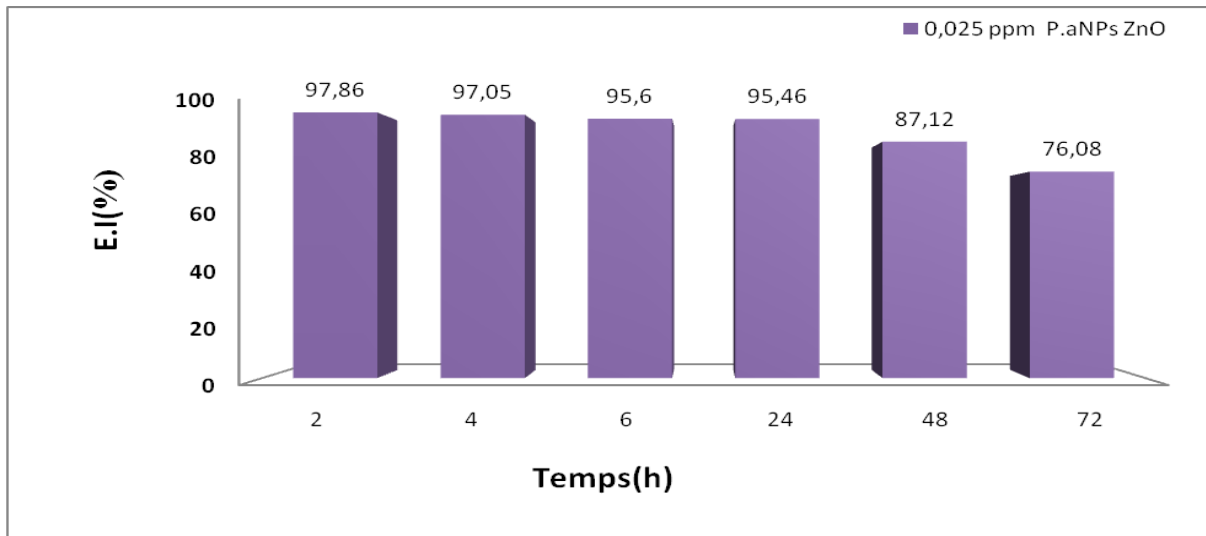
Paramètres [Pa-NPs ZnO] .10 <sup>-3</sup> (ppm)	-E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	E.I (%)
0	493,530	527,701	90,0	143,7	/
5	490,614	125,266	76,6	106,5	76,23
10	485,409	123,360	74,7	109,6	76,62
15	517,149	189,710	95,2	125,3	64,04
20	506,052	143,108	87,2	124,7	72,88
25	511,983	47,552	75,8	81,2	90,98
30	471,234	164,721	93,8	143,7	68,78
35	499,798	167,471	85,7	135,3	68,26

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A9M dans HCl à 1M, en présence de Pa-NPs ZnO aux différentes concentrations après 30mn d'immersion (**Tableau III.3.2**), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une élévation du potentiel de corrosion de -517,149 à -471,234mV/Ag/AgCl, une diminution de la densité de courant de corrosion de 527,701 à 47,552μA.cm<sup>-2</sup>, et une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 90.98% obtenue à 25.10<sup>-3</sup>ppm de Pa-NPs ZnO [21].

### III.3.4. Méthode de la perte de masse

#### III. 3.4.1.Effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice

Afin d'évaluer la stabilité du film inhibiteur adhérent à la surface de l'acier A9M en fonction du temps, des expériences de pertes de masse ont été menées dans HCl à 1M, en absence et en présence de Pa-NPs ZnO à la concentration optimale de 25.10<sup>-3</sup>ppm et aux temps d'immersion 2, 4, 6, 24, 48 et 72 heures.



**Figure III.3.4.** Efficacités inhibitrices des Pa-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, en fonction du temps.

La **figure III.3.4** illustre l'effet du temps d'immersion sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, en présence de  $25 \cdot 10^{-3}$  ppm de Pa-NPs ZnO. L'ajout de ces nanoparticules entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice, atteignant 97,86 % après 2 heures, efficacité qui demeure presque stable jusqu'à 24 heures (95,46 %). Par la suite, elle commence à diminuer à partir de 48 heures (87,12 %) et reste acceptable même après 72 heures (76,08 %). Ce comportement est attribué à la formation d'un film inhibiteur sur la surface de l'acier, constituant une couche protectrice [22].

### III.3.5.Effet de la température

D'une manière générale, une élévation de la température accélère la corrosion en augmentant la vitesse des réactions chimiques qui dégradent les matériaux. Cela peut modifier la cinétique de corrosion et les propriétés des matériaux, les rendant plus sensibles à la corrosion. Par ailleurs, à des températures élevées, les produits de corrosion formés peuvent être différents de ceux obtenus à des températures plus basses, ce qui peut affecter le processus de corrosion [23].

L'influence de la température, sur l'efficacité inhibitrice de Pa-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, a été étudiée aux différentes concentrations de Pa-NPs ZnO, après 2 h d'immersion aux températures 15, 25, 35, 45, et 55°C (**Tableau III.3.3**).

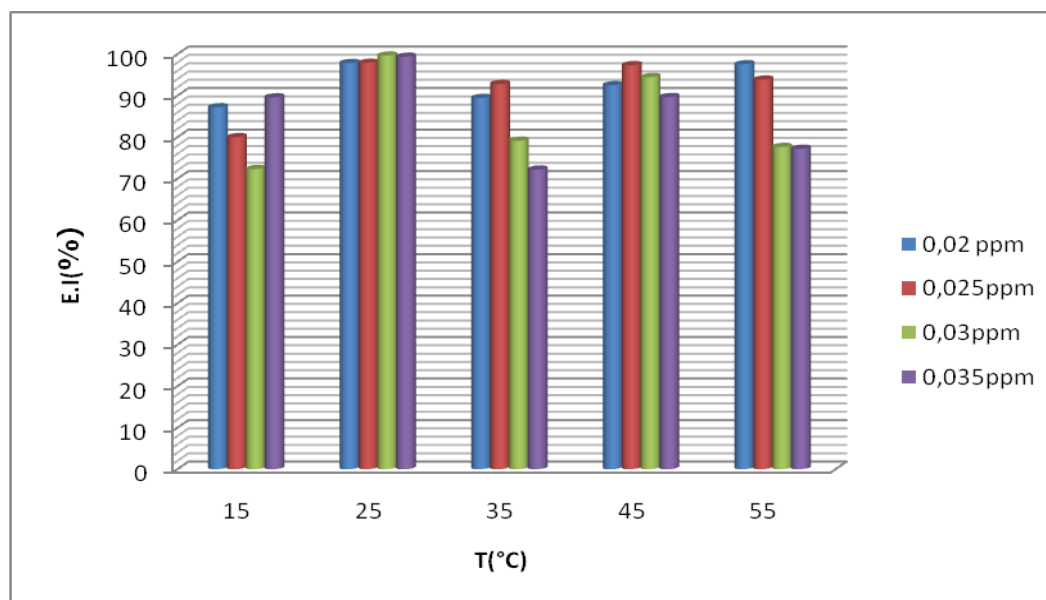
## CHAPITRE III : Résultats et discussion

**Tableau III.3.3.** Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M, aux différentes concentrations de P.a NPs ZnO et efficacités inhibitrices calculées

T (°C)	[P.a- NPs ZnO] .10 <sup>-3</sup> (ppm)	V <sub>corr</sub> (mg /cm <sup>2</sup> .h)	E .I (%)	Θ
15	0	0,250	/	/
	20	0,032	87,20	0,8720
	25	0,502	80,00	0,8000
	30	0,265	72,32	0,7232
	35	0,266	89,60	0,8960
25	0	3,419	/	/
	20	0,072	97,86	0,9786
	25	0,0711	97,92	0,9792
	30	0,0115	99,66	0,9966
	35	0,0210	99,38	0,9938
35	0	1,130	/	/
	20	0,117	89,46	0,8946
	25	0,081	92,80	0,9280
	30	0,235	79,15	0,7915
	35	0,314	72,19	0,7219
45	0	0,300	/	/
	20	0,224	92,53	0,9253
	25	0,079	97,36	0,9736
	30	0,165	94,47	0,9447
	35	0,315	89,66	0,8966
55	0	1,308	/	/
	20	0,031	97,58	0,9758
	25	0,080	93,88	0,9388
	30	0,284	77,65	0,7765
	35	0,2982	77,20	0,7720

D'après la **figure III.3.5**, qui représente la variation de la vitesse de corrosion de l'acier A9M immergé dans HCl à 1M en absence et en présence de P.a-NPs ZnO aux

différentes concentrations et températures, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice (E.I) varie en fonction de la concentration de l'inhibiteur et de la température. En général, des concentrations plus élevées (20-35 ppm) de nanoparticules donnent des efficacités inhibitrices élevées, souvent supérieures à 70%.



**Figure III.3.5.** Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations contre la corrosion de l'acier A9M, après 2 h d'immersion.

D'après la **Figure III.3.5**, représentant l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations contre la corrosion de l'acier A9M après 2 heures d'immersion, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice varie entre 70% et 99% et cela à toutes les températures étudiées. La meilleure température est celle de 25°C car l'efficacité est maximale (98 - 99%). L'inhibiteur P.a -NPs ZnO est très efficace pendant toute l'année.

### III.3.6. Isothermes d'adsorption

L'étude des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier peut être complétée par le calcul des isothermes d'adsorption. Pour cela, nous nous sommes intéressées aux isothermes de Frumkin, (**Figure III.3.6**), Temkin (**Figure III.3.7**), Langmuir (**Figure III.3.8**) selon leurs équations correspondantes (voir chapitre II). D'après les résultats obtenus (**Tableau III.3.3**), la valeur du taux de recouvrement ( $\theta$ ) augmente avec l'addition de P.a-NPs ZnO.

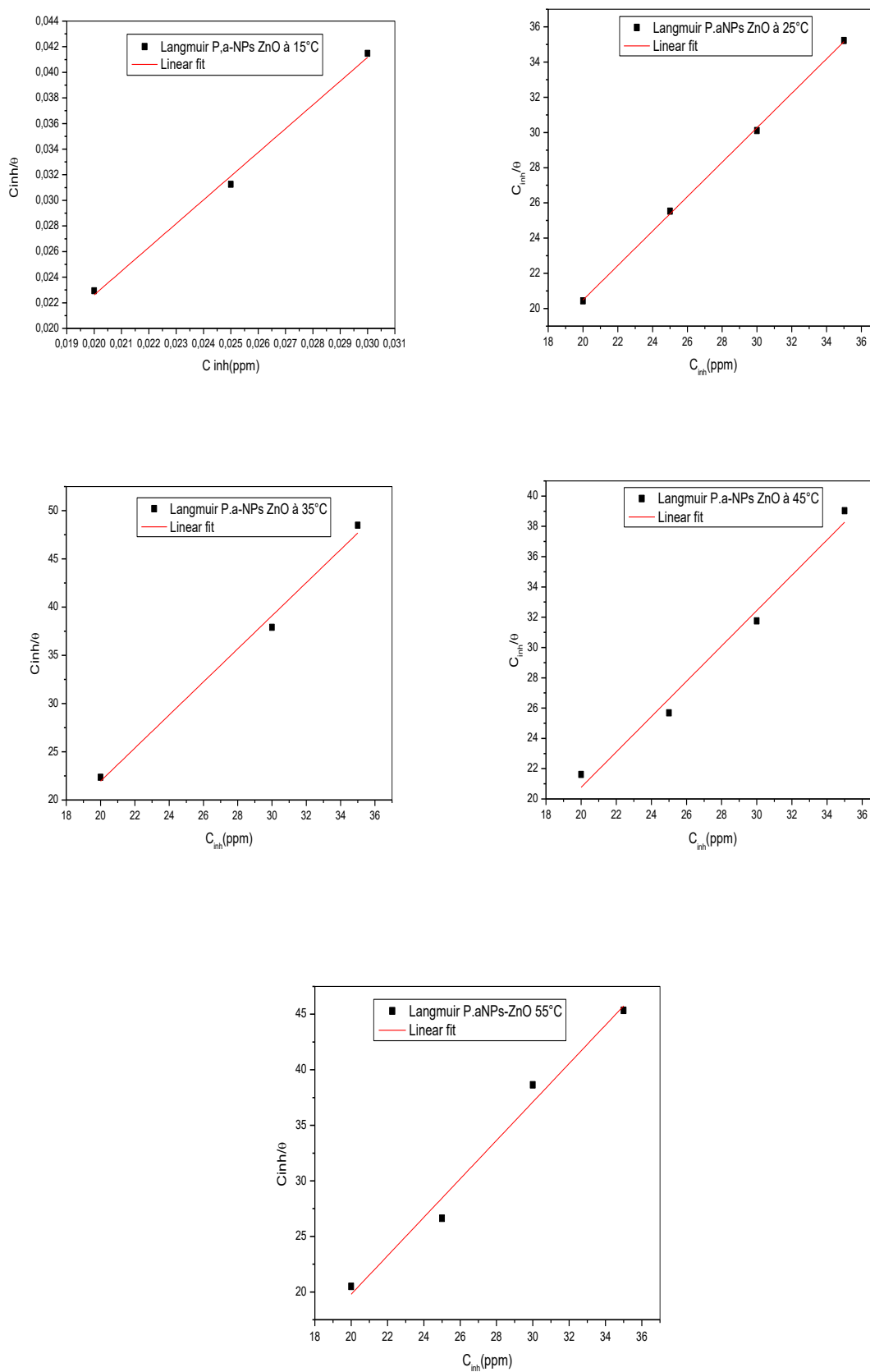
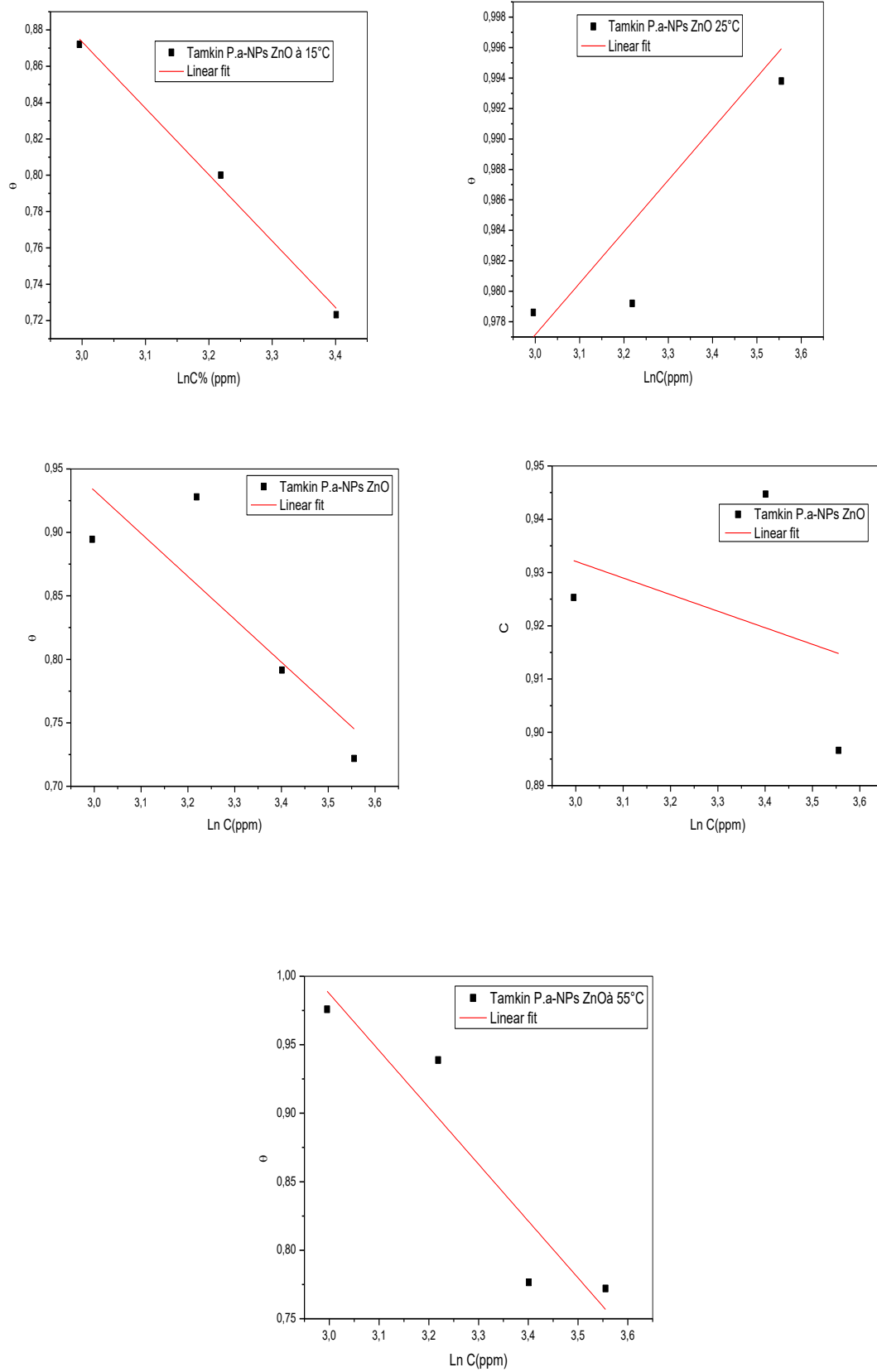
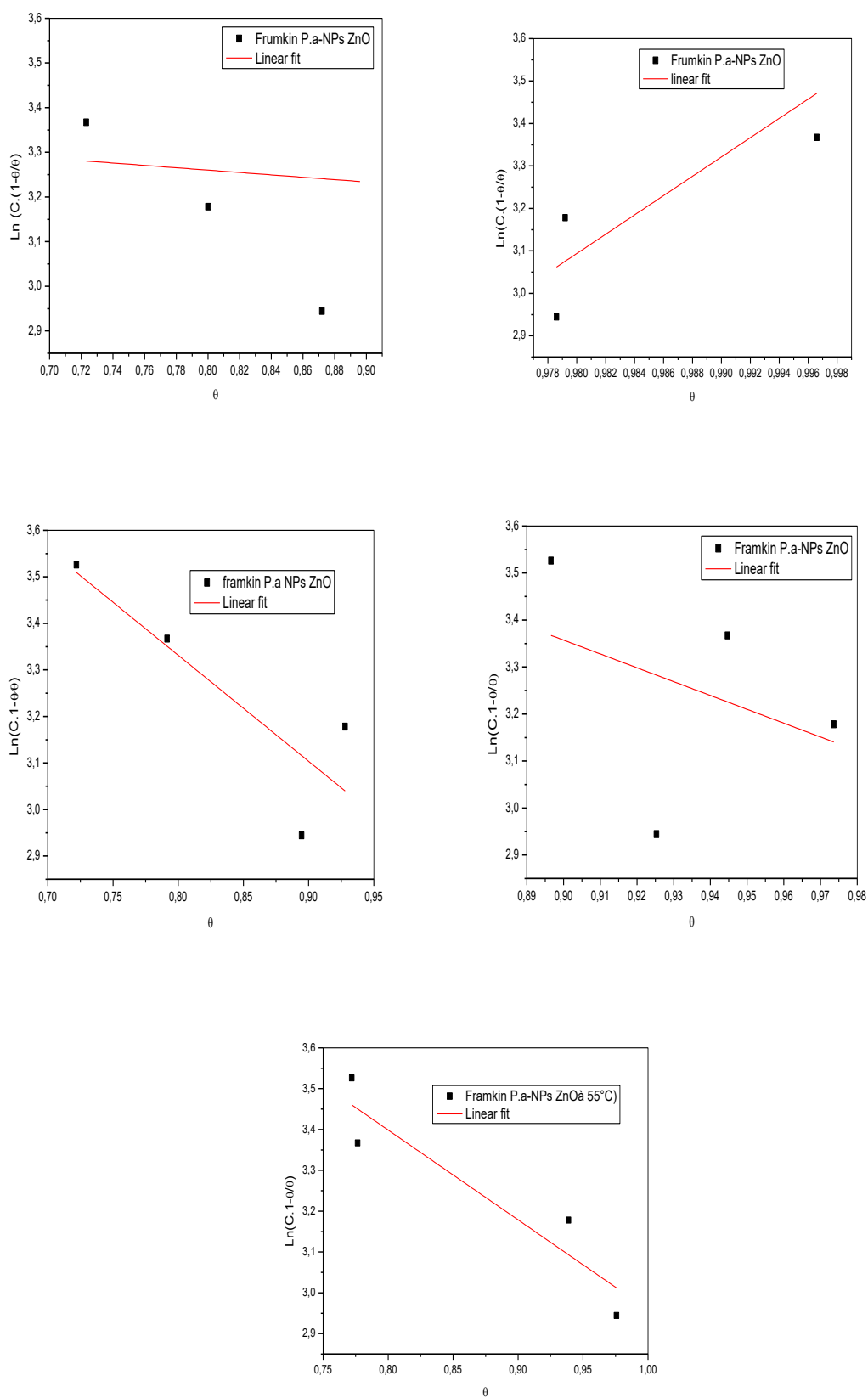


Figure III.3.6. Isothermes d'adsorption de Langmuir aux différentes températures [24]



**Figure III.3.7.** Isothermes d'adsorption de Temkin aux différentes températures



**Figure III.3.8.** Isothermes d'adsorption de Frumkin aux différentes températures

**Tableau III.3.4.** Les coefficients de corrélation des différentes isothermes aux différentes Températures.

Isothermes d'adsorption	Température (°C)				
	15	25	35	45	55
Langmuir	0.992	0.999	0.986	0.977	0.975
Temkin	0.988	0.600	0.828	0.723	0.617
Frumkin	0.489	0.606	0.613	0.282	0.817

Les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard aux différentes températures ont été obtenues par l'équation de Gibbs (**Tableau III.3.5**) [25].

**Tableau III.3.5.** Les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard de l'adsorption P.a-NPs ZnO sur l'acier A9M dans HCl à 1M aux différentes températures.

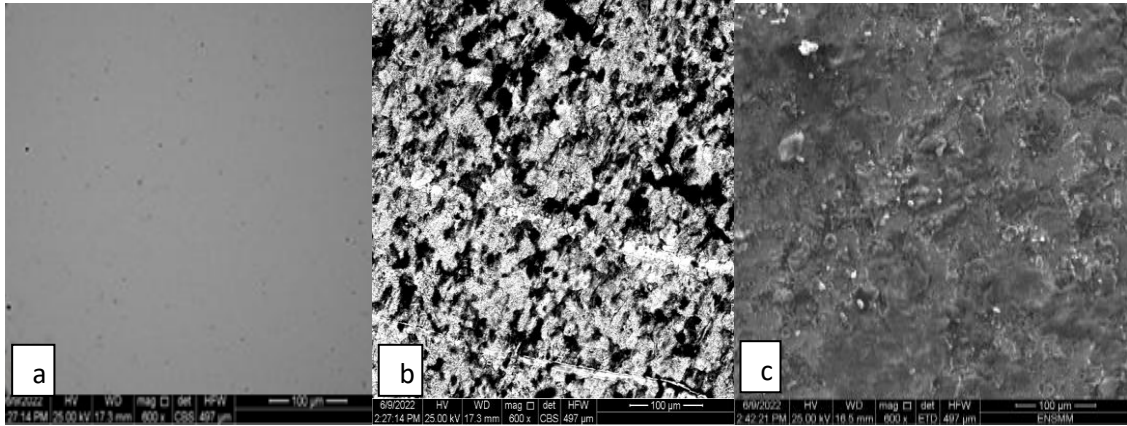
T (°C)	15	25	35	45	55
-ΔG (kJ.mol <sup>-1</sup> )	21,26	21,19	14,81	12,72	21,01
Type d'adsorption	Physi- chimisorption	Physi- chimisorption	Physi- sorption	Physi- sorption	Physi- chimisorption

D'après les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard de l'adsorption de P.a-NPs ZnO sur l'acier A9M dans HCl à 1M aux différentes températures (**Tableau III.3.5**), nous remarquons que les valeurs négatives de ΔG à toutes les températures indiquent que le processus d'adsorption est spontané dans toutes les conditions testées. Cette analyse suggère que la température joue un rôle significatif dans les mécanismes et la spontanéité de l'adsorption des P.a-NPs ZnO [26].

### III.3.7. Microscopie MEB

Les micrographies MEB de l'acier A9M poli, attaqué et inhibé, pendant 3h sont représentées dans la **figure III.3.9**. L'acier A9M poli (**Figure III.3.9a**) présente une surface lisse sans piqûres, alors qu'après son attaque dans HCl à 1M, elle s'est considérablement corrodée et des piqûres ont été observées (**Figure III.3.9b**). En présence de l'inhibiteur (P.a-NPs ZnO à 25.10<sup>-3</sup>ppm) (**Figure III.3.9c**), nous remarquons l'absence de piqûres et la

réduction de la rugosité de surface due à la formation d'un film inhibiteur réduisant ainsi l'effet corrosif. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres chercheurs [27].



**Figure III.3.9** Micrographies MEB de la surface de l'acier A9M (a)poli , (b) dans HCl à 1M et (c) en présence de 0,15ppmPa-NPs ZnO.

## **PARTIE 4**

**Etude de l'effet inhibiteur du Gel des  
Feuilles de *PLECTRANTHUS*  
*amboinicus*(GFP.a) contre la corrosion de  
l'acier X60 dans HCl à 1M**

### III.4. Etude de l'effet inhibiteur du GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1 M

#### III.4.1. Screening phytochimique des feuilles de P.a

Le screening phytochimique des feuilles de P.a a été réalisé en utilisant des réactifs de révélation spécifiques qui induisent des réactions de précipitation ou des changements particuliers de couleurs. Les résultats (**Tableau III.4.1**) sont définis selon différentes observations :

- ✓ Une réaction est considérée comme négative si aucun précipité, ni changement de couleur, n'est observé suite à l'ajout du réactif.
- ✓ Une réaction est qualifiée de positive si l'ajout du réactif provoque une précipitation ou un changement de couleur, indiquant ainsi la présence des composés chimiques recherchés.

**Tableau.III.4.1.** Résultats du screening phytochimique des feuilles de P.a.

Principes actifs	Alcaloïdes	Saponines	Flavonoïdes	Tannins	Anthocyanes	Huiles volatiles	Quinones
Résultats	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)

Selon ces résultats, il est possible de conclure que l'analyse phytochimique a identifié la présence des alcaloïdes, saponines, flavonoïdes, tanins, anthocyanes et des huiles volatiles dans les feuilles de P.a. Ce qui nous a incité à utiliser les feuilles de P.a comme inhibiteur de corrosion en raison de la présence d'atomes d'oxygène et d'azote, ainsi que des doubles liaisons présentes dans le cycle aromatique des composés mentionnés précédemment [28].

### III.4.2. Caractérisation de GFP.a par FTIR

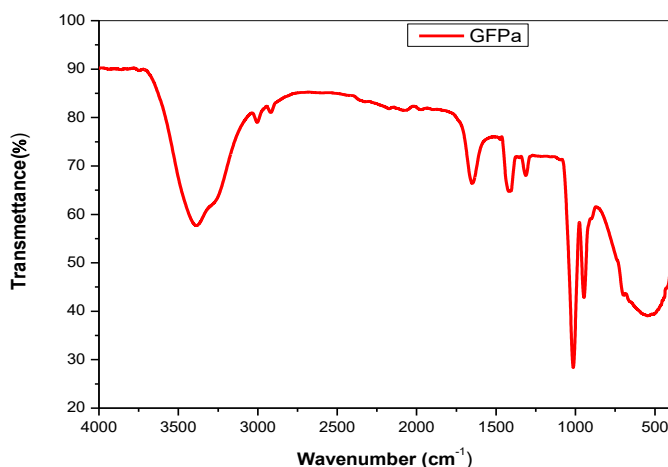


Figure III.4.1. Spectre FTIR du GFP.a

D'après le spectre FTIR du GFP.a (Figure III.4.1), nous remarquons une bande large vers 3300  $\text{cm}^{-1}$ , il s'agit du groupement OH, qui s'est déplacé vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  à cause des interactions physiques de Van der Waals et des liaisons hydrogènes. Les bandes d'absorption entre 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux doubles liaisons C=C provenant d'un composé cyclique. La bande vers 1000  $\text{cm}^{-1}$  est celle de la liaison C-O, Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs [29].

### III.4.3. Caractérisation de GFP.a par UV-Visible

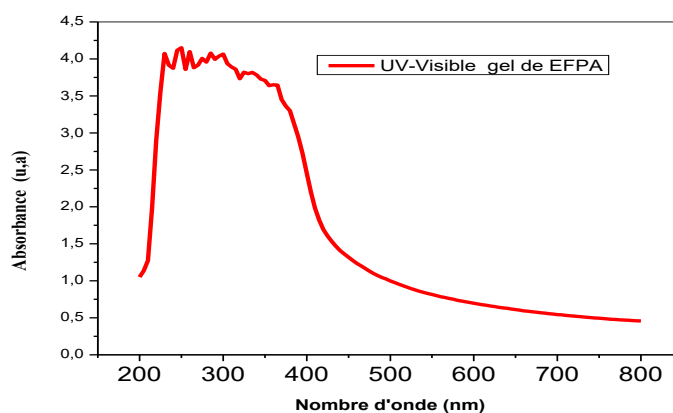
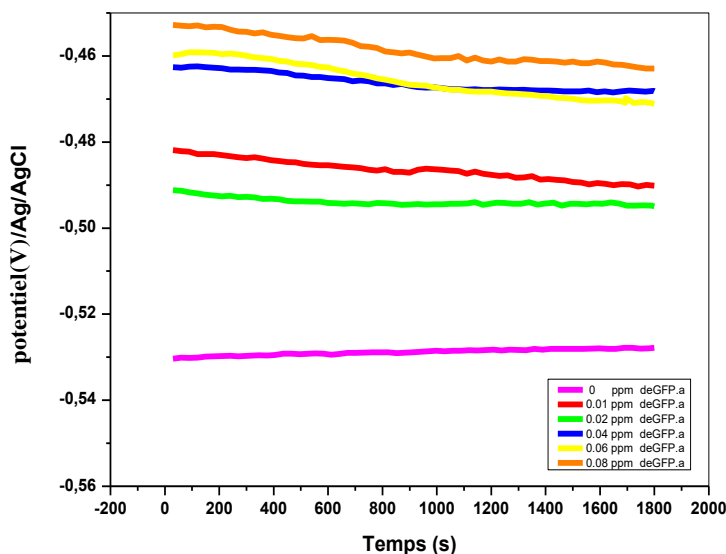


Figure III.4.2. Spectre UV-Visible de l'absorbance de GFP.a

La **figure III.4.2** illustre le spectre UV-Visible du GFP.a. Nous remarquons une bande d'absorption importante des groupements carboxyle autour de 250nm, suggérant généralement des transitions ( $n - \pi^*$ ).

### III.4.4. Etude électrochimique

#### III.4.4.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)



**Figure III.4.3.** OCP de l'acier X60 en fonction du temps dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion, à 25°C.

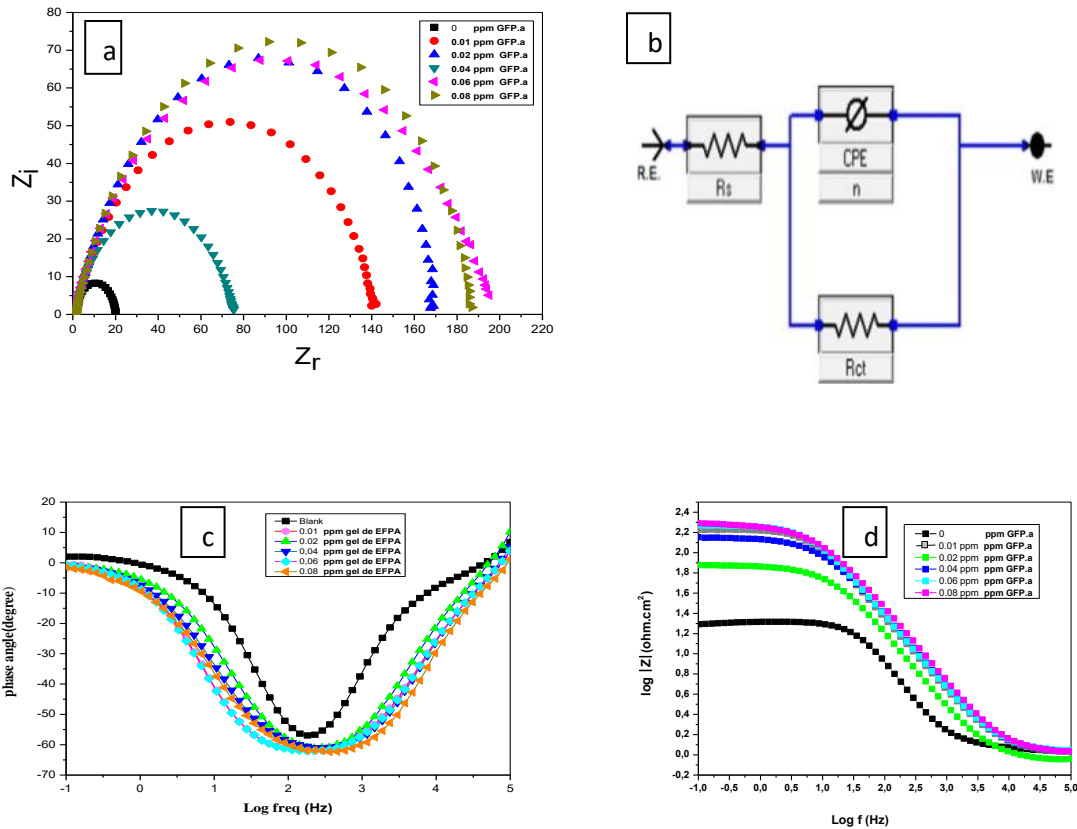
Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur, le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) stabilise après 1800s avec une valeur de -530mV/Ag/AgCl. L'ajout de 0,01, 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08ppm de GFP.a, déplace le potentiel vers des valeurs positives jusqu'à -410 mV /Ag/AgCl. La présence de GFP.a provoque un déplacement d' $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus nobles par rapport à celui en son absence [30,31].

#### III.4.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les tracés de Nyquist de la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M, en absence et en présence de GFP.a aux concentrations 0,01, 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08 ppm ont la même allure, représentées par un demi-cercle (**Figure III.4.4a**). Nous remarquons qu'aux hautes fréquences, la présence d'une boucle capacitive dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de GFP.a. Ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge. Les résultats de la SIE ont été bien ajustés avec un circuit

électrique équivalent (CEE)  $R_1 + CPE_{dl} / R_2$  simulé est constitué d'une résistance d'électrolyte ( $R_e = R_1$ ) en série avec un élément à phase constante ( $CPE_{dl} = Q_1$ ), cette dernière en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{tc} = R_2$ ) (**Figure III.4.4b**).

La présence d'un seul phénomène est confirmée par la présence d'une seule constante de temps sur le diagramme de Bode en fonction de l'angle de phase (**Figure III.4.4c**). Tandis que d'après le diagramme de Bode en fonction du module (**Figure III.4.4d**), nous remarquons que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de GFP.a [32].



**Figure III.4.4.** (a) Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence d'GFPa aux différentes concentrations après 30mn d'immersion, (b) circuit électrique équivalent, (c) Bode en fonction de l'angle de phase et (d) Bode en fonction du module.

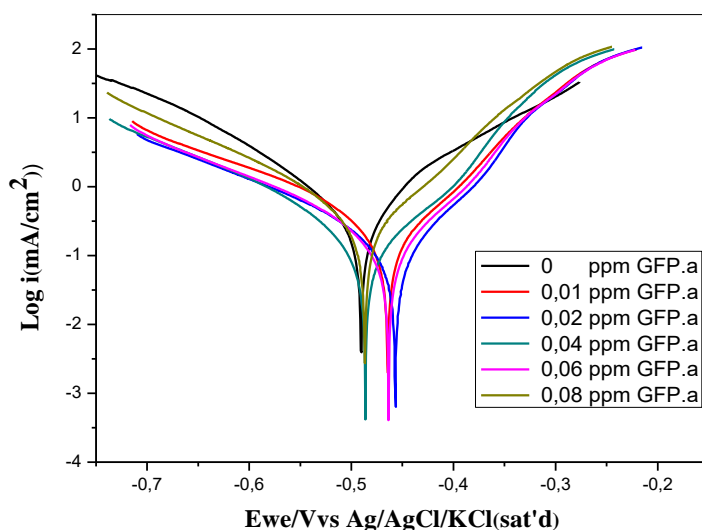
**Tableau III.4.2.** Paramètres électrochimiques déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [GFP.a] .10 <sup>-2</sup> (ppm)	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub> .10 <sup>-6</sup>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>-2</sup> )	E (%)	Θ
0	1,19	172,50	18,52	-	-
1	1,01	86,66	64,21	71,15	0,71
2	1,25	60,25	116,80	84,14	0,84
4	1,23	69,70	147,20	87,41	0,87
6	1,23	69,60	153,70	87,95	0,87
8	1,27	65,86	159,20	88,63	0,88

D'après les paramètres déduits des Nyquists de l'acier X60 dans HCl à 1M en présence de GFP.a aux différentes concentrations (**Tableau III.4.2**), après 30 mn d'immersion. Nous constatons que l'ajout de GFP.a augmente la R<sub>tc</sub> de 18,52 à 159,2 Ω.cm<sup>-2</sup> et l'efficacité inhibitrice (E.I) jusqu'à 88,63% à 8.10<sup>-2</sup> ppm. Cela est peut-être dû à la réduction de la constante diélectrique entre le métal et l'électrolyte, à l'adsorption des molécules de GFP.a, et à l'augmentation de l'épaisseur du film inhibiteur. Les valeurs de C<sub>dl</sub> en présence de l'inhibiteur sont généralement inférieures à celles du système en absence d'inhibiteur. Cette diminution de la C<sub>dl</sub> peut être expliquée par l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrochimique ou par une réduction de la constante diélectrique locale, toutes deux attribuées à l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface de l'acier X60 [33,34].

#### III.4.4.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 2h d'immersion, à 25°C (**Figure III.4.5**), montrent que l'ajout de GFP.a fait diminuer les branches anodiques et cathodiques par rapport à celles obtenues en son absence, ce qui indique que le GFP.a se comporte comme un inhibiteur mixte et cela a été confirmé par le calcul de ΔE (ΔE < 85 mV). [34, 35].



**Figure III.4.5.** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a aux différentes concentrations, après 30mn d'immersion, à 25°C.

**Tableau III.4.3.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl à 1M en absence et en présence de GFP.a à différentes concentrations et efficacités inhibitrices calculées.

Paramètres [GFP.a] .10 <sup>-2</sup> (ppm)	- E <sub>corr</sub> (mV/Ag/AgCl)	i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	E (%)
0	483,44	756,65	127,6	150,5	-
1	487,88	140,19	74,8	109,2	81,56
2	461,11	120,28	71,4	140,2	84,10
4	491,14	103,11	79,0	100,4	86,37
6	466,71	92,90	77,9	120,1	87,72
8	486,34	81,06	69,0	114,5	89,28

D'après les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation (**Tableau III.4.3**), nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur fait diminuer les densités de courant de corrosion et augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à 89,28 % obtenue à 8.10<sup>-2</sup>ppm GFP.a. Ce qui nous mène à conclure que le GFP.a agit comme un inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M. L'augmentation de la concentration de GFP.a favorise l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules inhibitrices

sur la surface de l'acier, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice [36, 37].

### III.4.5. Méthode de la perte de masse

Les pièces de l'acier X60 ont été immergées dans 25 ml de HCl à 1M, en absence et en présence de 0,08 ppm de GFP.a, pendant plusieurs temps d'immersion (2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 72 et 168 h) à 25°C.

D'après les résultats obtenus (Figure III.4.6), du comportement de l'acier X60 dans HCl à 1M, en absence et en présence de  $8.10^{-2}$  ppm de GFP.a, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à 98,78 % après 24h, et elle reste stable jusqu'à 6 Jours (144h), puis elle décroît jusqu'à 66,66% après 7 Jours (168 h)[38].

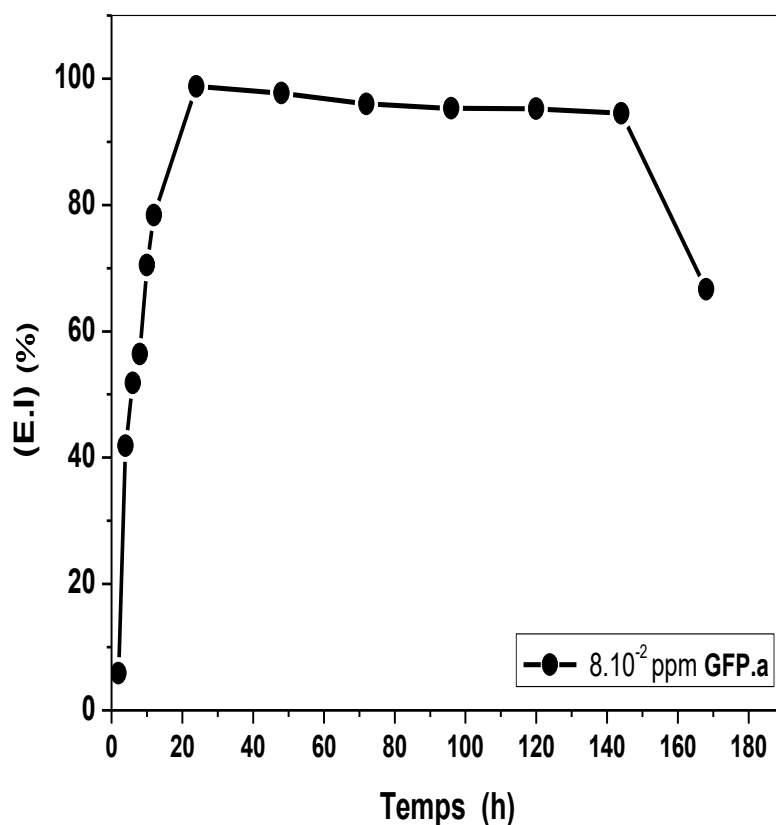
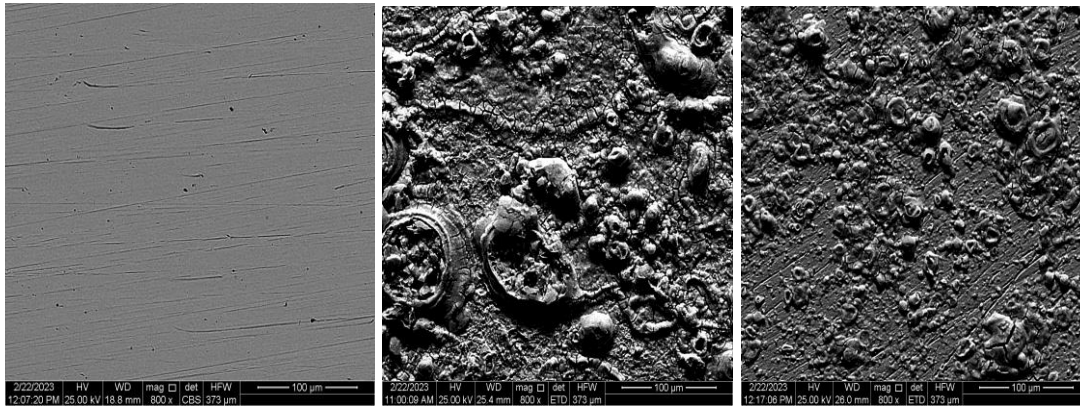


Figure III.4.6. Efficacités inhibitrices de GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M en fonction du temps.

### III.4.5.1. Caractérisations de Surface

#### III.4.5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage



**Figure III.4.7.** Micrographies MEB de la surface de l'acier X60(a) poli (b) attaqué et (c) Inhibé par  $8.10^{-2}$ ppm GFP.a.

Les micrographies MEB de l'acier X60 poli, attaqué dans HCl à 1M et inhibé par GFP.a à  $8.10^{-2}$ ppm, pendant 3h sont représentées dans la **Figure III.4.7**. L'acier X60 poli (**Figure III.4.7a**) présente une surface lisse sans piqûres. Alors qu'après son attaque dans la solution corrosive, la surface s'est considérablement corrodée et des piqûres ont été observées (**Figure III.4.7b**). En présence de l'inhibiteur (GFP.a à  $8.10^{-2}$ ) (**Figure III.4.7c**), nous remarquons l'absence de piqûres et la réduction de la rugosité de surface due à la formation d'un film inhibiteur réduisant ainsi l'effet corrosif [39,40].

#### III.4.5.1.2. Profilométrie

Une analyse de profilométrie a été réalisée pour les échantillons de l'acier X60 nu, attaqué dans HCl à 1M pendant 3h et inhibé en présence de  $8.10^{-2}$ ppm GFP.a. Les images obtenues en 3D sont représentées sur la **figure III.4.8**. La **figure III.4.8a**, présente une surface polie. La **figure III.4.8b** présente une surface corrodée par l'acide chlorhydrique concentré provoquant ainsi des rugosités et des irrégularités dans la topographie. La présence de  $8.10^{-2}$ ppm GFP.a, diminue notablement la rugosité de la surface (**Figure III.4.8c**).

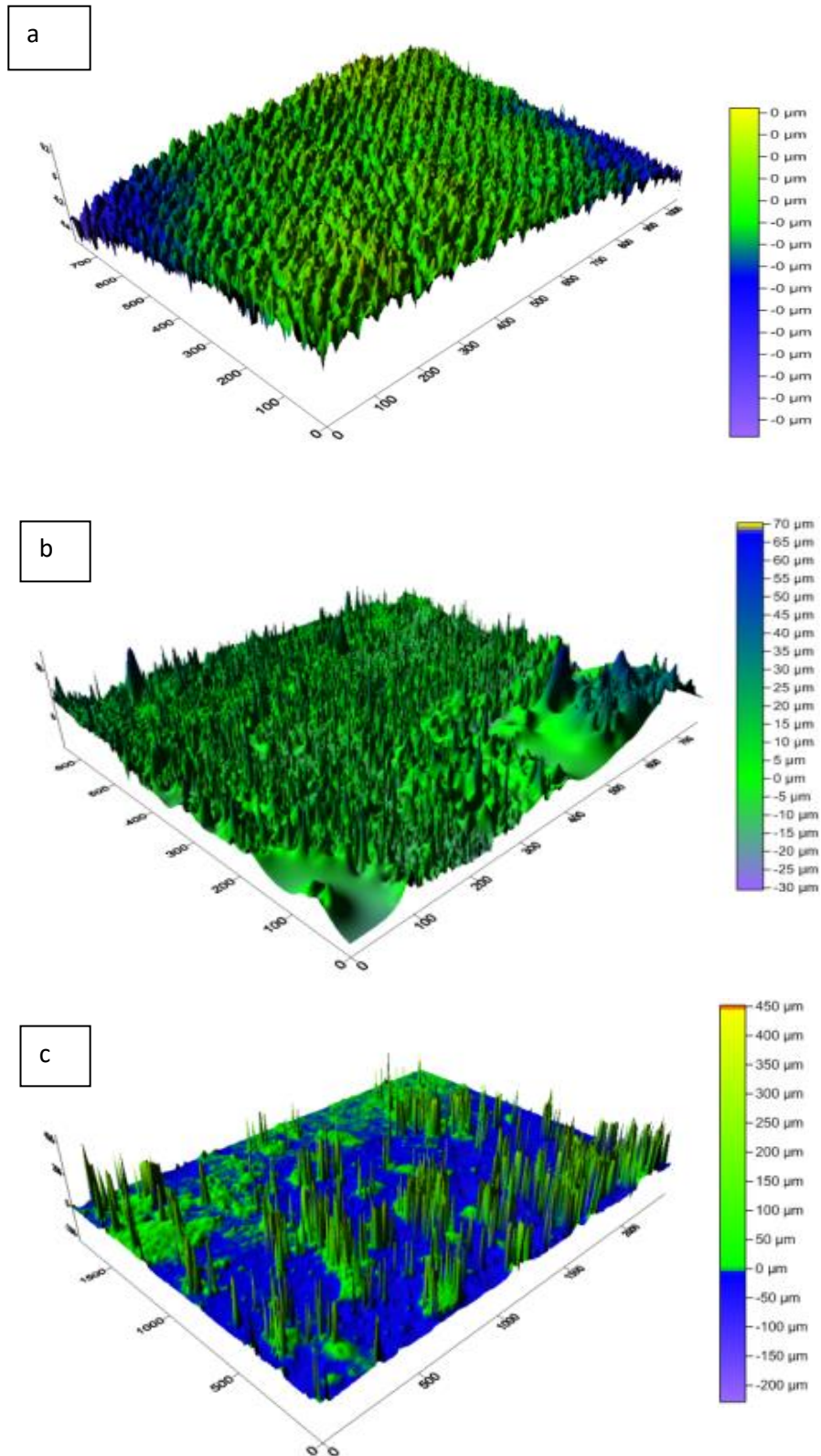


Figure III.4.8. Images 3D de profilométrie de la surface de l'acier X60 dans HCl à 1M  
(a) poli (b) attaqué et (c) 8.10<sup>2</sup>ppm GFPa

**Tableau III.4.4.** Les rugosités moyennes de l'acier X60 ,poli, attaqué et inhibé .

Etat de l'acier Paramètre	Nu	Attaqué	Inhibé
R <sub>a</sub>	0,09	32,89	13,41

D'après la rugosité quadratique moyenne (R<sub>a</sub>) déduite des images topographiques (**Figure III.4.8**), nous remarquons une diminution de R<sub>a</sub> de 2,45 fois en comparant l'état

attaqué à l'état inhibé (**Tableau III.4.4**). Cela est dû à l'adsorption de certaines molécules de GFP.a sur l'acier X60.

### Références bibliographiques

- [1] Alyamani, A. A., Albukhaty, S., Aloufi, S., AlMalki, F. A., Al-Karagoly, H., and Sulaiman, G. M.. Green fabrication of zinc oxide nanoparticles using phlomis leaf extract: characterization and in vitro evaluation of cytotoxicity and antibacterial properties. *Molecules*, (2021),26(20),6140.<https://doi.org/10.3390/molecules26206140>
- [2] Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., and Mbonu, J. I.. Green Synthesis, Structural Characterization and Photocatalytic Activities of Chitosan-ZnO Nano-composite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2021),31, 3356-3367.<https://doi.org/10.1007/s10904-021-01988-1>
- [3] Jan, H., Shah, M., Andleeb, A., Faisal, S., Khattak, A., Rizwan, M., ... and Abbasi, B. H.. Plant-based synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using aqueous leaf extract of aquilegia pubiflora: Their antiproliferative activity against HepG2 cells inducing reactive oxygen species and other in vitro properties. *Oxidative medicine and cellular longevity*, (2021).<https://doi.org/10.1155/2021/4786227>
- [4] Gamedze, N.P., Mthiyane, D.M.N., Mavengahama, S. *et al.* Biosynthesis of ZnO Nanoparticles Using the Aqueous Extract of *Mucuna pruriens* (utilis): Structural Characterization, and the Anticancer and Antioxidant Activities. *Chemistry Africa* 7, 219–228 (2024). <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00750-z>.
- [5] Naseer, M., Aslam, U., Khalid, B., and Chen, B.. Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of Cassia fistula and Melia azadarach and their antibacterial potential. *Scientific Reports*, (2020),10(1), 9055.<https://doi.org/10.1038/s41598-020-65949-3>.
- [6] Hu, D., Si, W., Qin, W., Jiao, J., Li, X., Gu, X., and Hao, Y.. Cucurbita pepo leaf extract induced synthesis of zinc oxide nanoparticles, characterization for the treatment of femoral fracture. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, (2019) 195, 12-16.[doi:10.1016/j.bcab.2019.101129](https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101129).
- [7] Ganesh, M., Lee, S. G., Jayaprakash, J., Mohankumar, M., and Jang, H. T.. Hydnocarpus alpina Wt extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticle and screening of its anti-microbial, free radical scavenging, and photocatalytic activity. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, (2019), 19, 101129.[doi:10.1016/j.bcab.2019.101129](https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101129).
- [8] Muhammad, W., Ullah, N., Haroon, M., & Abbasi, B. H.. Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver somniferum L. *RSC advances*, (2019) ,9(51), 29541-29548.<https://doi.org/10.1039/C9RA04424H>
- [9] Senthilkumar, N., Nandhakumar, E., Priya, P., Soni, D., Vimalan, M., and Potheher, I. V.. Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of Tectona grandis (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritic, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities. *New Journal of Chemistry*, (2017),41 (18),10347 10356.<https://doi.org/10.1039/C7NJ02664A6>

- [10] Ekemini Ituen et al , Mitigation of microbial biodeterioration and acid corrosion of pipework steel using Citrus reticulata peels extract mediated copper nanoparticles composite.(2020).<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.104935>.
- [11] Sharma, Shveta, et al. "Experimental and theoretical analysis of baclofen as a potential corrosion inhibitor for mild steel surface in HCl medium." *Journal of Adhesion Science and Technology* 36.19 (2022): 2067-2092.  
<https://doi.org/10.1080/01694243.2021.2000230>
- [12] Caldona, Eugene B., et al. "Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simple azole-based aromatic compounds." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 880 (2021): 114858. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114858>
- [13] Heakal, F. El-Taib, A. S. Fouda, and M. S. Radwan. "Some new thiadiazole derivatives as corrosion inhibitors for 1018 carbon steel dissolution in sodium chloride solution." *International Journal of Electrochemical Science* 6.8 (2011): 3140-3163.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18242-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18242-3)
- [14] Golshani, Z., Arjmand, F., Amiri, M., Hosseini, S. M. A.,and Fatemi, S. J.. Investigation of Dracocephalum extract based on bulk and nanometer size as green corrosion inhibitor for mild steel in different corrosive media . *ScientificReports*, (2023), 13(1), 913.<https://doi.org/10.1038/s41598-023-27891-y>
- [15] Al-Senani, G. M.. Synthesis of ZnO-NPs using a Convolvulus arvensis leaf extract and proving its efficiency as an inhibitor of carbon steelcorrosion. *Materials*, (2020),13(4),890.<https://doi.org/10.3390/ma1304080>
- [16] Al-Dahiri, R. H., Turkustani, A. M., and Salam, M. A.. The application of zinc oxide nanoparticles as an eco-friendly inhibitor for steel in acidic solution. *International Journal Of Electrochemical Science*, (2020),15(1), 442-457.<https://doi.org/10.20964/2020.01.01>
- [17] Njoku, C.N.; Ikeuba, A.I.; Anorundu, C.C.; Shammah, I.C.; Yakubu, E.; Elendu, B.N.; Enechukwu, C.S.; Uduma, I.O.; Uzor, P.C. A Review of the Extraction and Application of Eco-Friendly Biomass for Corrosion Protection of Metals. *Results Chem.* (2024), 7, 101286. [doi:10.1016/j.rechem.2023.101286](https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101286)
- [18] Ghazal Sadat Sajadi, *et al.* , The inhibitive action of lemon verbena plant extract as an economical and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic solutions,(2024), <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100699>
- [19] Bairagi, Himanshi, *et al.* "Impact of novel ZnO/PAA nanocomposite as corrosion inhibitor on mild steel in 5% HCl." *Materials Chemistry and Physics* 315 (2024): 128958. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128958>
- [20] Nourelhouda Boundedjar *et al.*, Non thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles and their corrosion inhibition activity on XC70 mild steel pipeline in 1 M HCl acidic medium,(2024). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128555>

- [21] Fouada, Abd El-Aziz S., et al. "Verbena officinalis (VO) leaf extract as an anti-corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment." *Scientific Reports* 14.1 (2024): 16112. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65266-z>, (2024) 14:16112
- [22] Pais, Mikitha, and Padmalatha Rao. "Green nanoparticles as a sustainable inhibitor to attenuate acid corrosion of zinc." *Journal of Molecular Structure* 1286 (2023): 135634. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135634>
- [23] Abd El-Aziz S. Fouada *et al.*, Adenium obesum Extract as a Safe Corrosion Inhibitor for C-Steel in NaCl Solutions: Investigation of Biological Effects,(2020) , <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00394-3>
- [24] Djeddi N, Benahmed M, Akkal S, Laouer H, Makhoulouf E, and Gherraf N (2015) Res Chem Intermed 41(7):4595–4616, <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1555-3>
- [25] Zainab Esmail Sadeq *et al.*, preparation of nanocomposites for corrosion treatment, (2024), <https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v38i2.17>
- [26] Samah Ali *et al.*, Chitosan-Supported ZnO Nanoparticles: Their Green Synthesis, Characterization, and Application for the Removal of Pyridoxine HCl (Vitamin B6) from Aqueous Media, (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29040828>
- [27] Buraq T. SH. AL-Mosawi *et al.*, Synergistic effect of ZnO nanoparticles with organic compound as corrosion inhibition, (2020), [doi:10.1093/ijlct/ctaa076](https://doi.org/10.1093/ijlct/ctaa076)
- [28] F. Haddouchi *et al.*, Screening phytochimique, activités antioxydantes et pouvoir hémolytique de quatre plantes sahariennes d'Algérie,(2018), [doi 10.1007/s10298-016-1086-8](https://doi.org/10.1007/s10298-016-1086-8).
- [29] Abolanle S. Adekunle *et al.*, Investigation on Corrosion Inhibition of Mild Steel by Extract of Dracaena arborea Leaves in Acidic Medium, (2020) ,<https://doi.org/10.1007/s42250-021-00246-8>
- [30] Chukwunyere, I.E.; Egbosiuba, T.C. Investigation of the Corrosion Inhibition Performance of Snail Slime on the Exposed Surface of Mild Steel in Acidic Environment. *Cleaner Chem. Eng.* (2023), 7, 100114. [doi:10.1016/j.clee.2023.100114](https://doi.org/10.1016/j.clee.2023.100114)
- [31] Hany M. Abd El-Lateef *et al.*, Experimental and In-Silico Computational Modeling of Cerium Oxide Nanoparticles Functionalized by Gelatin as an Eco-Friendly Anti-Corrosion Barrier on X60 Steel Alloys in Acidic Environments,(2022), <https://doi.org/10.3390/polym14132544>
- [32] Umoren, Saviour A., et al. "Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches." *Carbohydrate polymers* 124 (2015): 280-291. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.036>

- [33] Zarrouk, O., *et al.* "Drought and water management in Mediterranean vineyards." *Grapevine in a changing environment: a molecular and ecophysiological perspective* (2015): 38-67. <https://doi.org/10.1002/9781118735985.ch3>
- [34] N. B. Iroha and N. J. Maduelosi. Pipeline steel protection in oil well acidizing fluids using expired pharmaceutical agent. *Chemistry International* 6(4) (2020) 267-276. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3735669>
- [35] Halima Rahmouni *et al.*, Analysis of Fig Leaf Extract as Steel Eco-friendly Corrosion Inhibitor in Acidic Medium: Electrochemical, Gravimetric, Spectroscopic, and Surface Studies, 2024. Vol. 16, N<sup>o</sup>. 2, (2024), 142-162, <https://doi.org/10.22034/abec.2024.711550>
- [36] Ahmed A. Fadhil *et al.*, Portulaca grandiflora as new green corrosion inhibitor for mild steel protection in hydrochloric acid: Quantitative, electrochemical, surface and spectroscopic investigations, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100595>
- [37] Naba Jasim Mohammed *et al.*, Date Palm Seed Extract for Mild Steel Corrosion Prevention in HCl Medium, (2023). <https://doi.org/10.3390/separations1001005>
- [38] Askari, M A M G S.H., *et al.* "Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines-A technical review." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 58 (2018): 92-114. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>
- [39] Hany M *et al.*, Corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite multilayer thin films coated on carbon steel in hydrochloric acid solution, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.08.010>

# **Conclusion générale**



Dans ce travail, nous avons, dans un premier temps, bio-synthétisé des nanoparticules de ZnO à partir de l'extrait des feuilles de *Plectranthus amboinicus* (P.a) et comme précurseur l'acétate de zinc.

- La caractérisation par DRX a confirmé la structure hexagonale wurtzite de P.a-NPs ZnO, avec une taille cristalline de 76,88 nm.
- La formation des P.a-NPs ZnO obtenues par synthèse verte a été confirmée par MEB-EDX.
- Les micrographies MEB montrent que les P.a-NPs ZnO sont homogènes, agglomérées et de formes sphériques.
- L'identification des groupements fonctionnels des P.a-NPs ZnO et de P.a a été faite par FTIR et UV-visible.

Et dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressées au pouvoir inhibiteur des P.a-NPs ZnO bio-synthétisées contre la corrosion des aciers A9M et X60 dans HCl à 1M, et celui du GFP.a seul contre la corrosion de l'acier X60 dans le même milieu corrosif. Les résultats obtenus sont comme suit :

### **A. Pour l'étude de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M**

- Les P. a-NPs ZnO se comportent comme inhibiteur mixte.
- L'augmentation de la concentration de P.a-NPs ZnO a fait augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à 78,54 % à 0,15 ppm.
- L'adsorption des P. a-NPs ZnO sur la surface de l'acier se base seulement sur le phénomène de transfert de charge.
- Les micrographies MEB ont confirmé la présence du film inhibiteur sur la surface de l'acier X60.
- La rugosité de la surface de l'acier, en présence du film inhibiteur, a diminué de 25,5 fois.

### **B. Pour l'étude de l'effet inhibiteur des P.a-NPs ZnO contre la corrosion de l'acier A9M dans HCl à 1M**

- L'efficacité inhibitrice maximale obtenue par la méthode de la perte de masse est de 97,86% à  $25 \cdot 10^{-3}$  ppm P. a-NPs ZnO, après 2h d'immersion, à 25°C.
- Les P. a-NPs ZnO se comportent comme inhibiteur mixte.
- L'adsorption des P. a-NPs ZnO sur la surface de l'acier A9M se base seulement sur le

phénomène de transfert de charge.

- L'augmentation de la concentration de P.a-NPs ZnO a fait augmenter l'efficacité inhibitrice jusqu'à 90,98% à  $25 \cdot 10^{-3}$  ppm.
- Les micrographies MEB confirment la présence du film inhibiteur sur la surface de l'acier **A9M**.
- l'efficacité inhibitrice des P.a-NPs ZnO aux différentes concentrations, après 2 heures d'immersion, varie entre 70% et 99% et cela à toutes les températures étudiées. La meilleure température est  $25^{\circ}\text{C}$  car l'efficacité est maximale (98 - 99%). **L'inhibiteur P.a -NPs ZnO est très efficace pendant toute l'année.**
- L'adsorption de P.a-NPs ZnO suit l'isotherme de Langmuir et d'après les valeurs de la variation de l'enthalpie libre d'adsorption de P.a-NPs ZnO sur l'acier A9M dans HCl à 1M aux différentes températures, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption est spontané et chimisorbé pour les températures ( $15,25$  et  $55^{\circ}\text{C}$ ) et physisorbé pour les températures ( $35$  et  $45^{\circ}\text{C}$ ).

### **C. Pour l'étude de l'effet inhibiteur du GFP.a contre la corrosion de l'acier X60 dans HCl à 1M**

- Le screening phytochimique a confirmé la richesse de l'extrait des feuilles de *Plectranthus amboinicus* en alcaloïdes, saponines, tannins et les huiles volatiles.
- Le tracé des spectres d'impédance en présence de GFP.ase caractérise par une seule boucle capacitive, attribuée au phénomène de transfert de charge. L'efficacité inhibitrice maximale obtenue est de 88,63% correspondant à la concentration  $8 \cdot 10^{-2}$  ppm.
- L'augmentation de la concentration de GFP.a a induit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice, jusqu'à une valeur maximale de 89,28% à  $8 \cdot 10^{-2}$  ppm.
- Le GFP.ase comporte comme un inhibiteur mixte.
- L'efficacité inhibitrice maximale obtenue par la méthode de la perte de masse est de 98,78 % à  $8 \cdot 10^{-2}$  ppm, après 24h d'immersion à  $25^{\circ}\text{C}$ , et elle reste stable jusqu'à 6 Jours, puis elle décroît jusqu'à 66,66% après 7 Jours.
- La rugosité de la surface de l'acier, en présence du film inhibiteur, a diminué de 2,45 fois.

# PERSPECTIVES

Il serait intéressant d'effectuer ce qui suit :

La caractérisation de l'inhibiteur (P.a) par des techniques spectroscopiques telles que :

- ✓ La spectroscopie Raman ;
- ✓ La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ;
- ✓ La spectrométrie de masse;
- ✓ La caractérisation du film inhibiteur (P.a-NPs ZnO) par la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).