

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجيلالي بونعامة بخميس مليانة
Université Djilali Bounaama à Khemis Miliana
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Technologie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master en Génie des Procédés**
Spécialité : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème :

*Etude du pouvoir inhibiteur de la Phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion acide d'un acier doux.
-Effet de température et de synergie.*

Présenté par :

- *M^{elle}: MECEDDED AMINA*
- *M^{elle}: HARRATH FARIDA*

Devant le jury composé de :

- *M^{me} Boussaha M.....Présidente*
- *Mr.TOUAFRI L.....Encadreur*
- *M^{me} Ouadah L.....Examinatrice*

Année universitaire : 2015/2016



Dédicace

*Avec l'aide de Dieu, le tout puissant, nous avons
achevé ce modeste travail que je le dédie :
À ceux que j'ai de plus cher, qui ont partagé mes joies
et effacé mes peines, à mes très chers parents.
À mon mari qui est la source de mon inspiration .
À mes très chers frères et sœurs pour l'aide qu'ils
m'ont toujours apporté.
À mes adorables neveux
À tous mes amies et collègues.*

Amína



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents qui sont la source de ma réussite

Ma famille qui est la source de ma fierté.

Mes Amies qui sont la source de ma confiance.

Mes enseignants qui sont la source de mon savoir.

Tous ceux qui nous ont aidé à élaborer ce projet.

Farida

Remerciements

Au terme de ce mémoire nous tenons à remercier, en premier lieu Dieu le tout puissant qui nous a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement notre promoteur

*Monsieur **L. Touafri**, pour ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.*

Nos remerciements s'adressent au président ainsi que les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Notre profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

*Nous n'oublions pas certainement à remercier tout le personnel des laboratoires de l'université de Djilali Bounaâma, en particulier Monsieur **CHAOUCHI MOHAMED**, pour son soutien moral et matériel.*

Enfin, nous remercions toute personne ayant contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Mecedded Amina

Harrath Farida



في هذا قمنأ بدراسة مثبطين لأمضين أمينين (فنيل الانين، تيروزين) في وسط حمض الكبريت معيار 0.1 باستخدام تقنيتين تجريبتين وهما قياس الكتلة و الكهروكيميائية

تظهر القياسات الكهروكيميائية أن هذين الحمضين يتميزان بخصائص مثبطة مميزة بالرغم من عدائية الوسط (الكبريت) معيار 0.1

اضافة بعض المكونات مثل كلوريد الصوديوم يوديد الصوديوم و نترات الصوديوم والتي هي معروفة بتأثيرها التآزري زيادة القدرة التثبطينة.

ت المفتاحية : الأحماض الأمينية، تثبيط الفينيل الانين التيروزين ، حمض الكبريت .

Résumé

Dans ce travail, on a étudié l'effet inhibiteur de deux acides aminés (la phénylalanine et la tyrosine) sur la corrosion d'un acier ordinaire, mis dans un milieu de H_2SO_4 (0,1M), en utilisant deux techniques de mesures expérimentales, à savoir : la gravimétrie et la potentiométrie.

Les mesures électrochimiques montrent que ces deux produits possèdent des propriétés inhibitrices intéressantes malgré l'hostilité du milieu H_2SO_4 (0,1) pour le métal.

L'ajout de certains composés, comme : NaCl, NaI et $NaNO_3$, qui sont connus par leur effet synergétique, a fait augmenter les valeurs de l'efficacité d'inhibition.

Mots clés : Acides aminés, Inhibition de corrosion, Tyrosine, Phénylalanine, Acier ordinaire, H_2SO_4

Abstract

In this work, we studied the inhibitory effect of two amino acids (phenylalanine and tyrosine) on corrosion of a carbon steel, placed in acidic medium of H_2SO_4 (0.1 M), using two experimental measurement technics, namely weight loss and potentiometry.

The electrochemical measurements show that both products have valuable inhibitory properties despite the hostility of the environment H_2SO_4 (0.1M).

The addition of compounds, such as NaCl, NaI and $NaNO_3$, which are known by their synergistic effect, has increased the efficiency values of inhibition.

Keywords: amino acids, corrosion inhibition, phenylalanine, tyrosine, Ordinary steel, H_2SO_4 .

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 Chapitre I : Corrosion, inhibiteurs de corrosion et méthodes d'étude	
I.1. Corrosion.....	3
I.1.1 Généralité.....	3
I.1.2 Introduction.....	3
I.1.3 Types de corrosion.....	3
I.1.4 Formes de corrosion.....	4
I.1.5. Les facteurs influençant la corrosion.....	5
I.1.6 Mécanismes de corrosion.....	7
I.2. Les inhibiteurs de corrosion.....	9
I.2.1 Introduction.....	9
I.2.2 Définition.....	9
I.2.3 Fonctions essentielles.....	9
I.2.4 Propriétés de l'inhibiteur.....	10
I.2.5 Les classes d'inhibiteurs	10
I.2.6. Nature de l'inhibiteur.....	11
I.2.7. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film).....	11
I.2.8. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique).....	12
I.2.9. effet synergétique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier.....	14
I.2.10.Utilisation des inhibiteurs.....	16
I.2.11. Inhibiteurs amis de l'environnement.....	17
I.3. Méthodes d'étude.....	18
I.3.1 Introduction.....	18
I.3.2 METHODES GRAVIMETRIQUES.....	18
I.3.3 METHODES ELECTROCHIMIQUES.....	18
I.3.4. Méthodes d'analyse de surface.....	22

Chapitre II :
Les acides aminés

II.1. Généralités.....	23
II.2. Description et rôles.....	23
II.2.1. Rôle biologique	25
II.3. Besoins en Acides aminés.....	27
II.4. Classification des acides aminés.....	27
II.5. Propriétés physico-chimiques.....	29
II.6. L'utilisation.....	31

Chapitre III :
Conditions et Techniques Opératoires

III.1. INTRODUCTION.....	33
III.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	33
III.3. CONDITIONS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX.....	35
III.4. TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE.....	36
III.5. TECHNIQUE POTENTIOSTATIQUE.....	38

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1.Introduction.....	42
IV.2. Mesures gravimétriques.....	42
IV.2.1. Sans inhibiteur.....	42
IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion.....	42

IV.2.1. Influence de la température.....	43
IV.2.2. Action des inhibiteurs.....	44
IV.3. Etude de l'effet de synergie.....	49
IV.4. Mesures électrochimiques.....	54
IV.4.1. Sans inhibiteur.....	54
IV.4.1.1. Comportement de l'électrode à l'abandon.....	54
IV.4.2. Action des inhibiteurs.....	55
IV.4.3. L'effet de synergie par potentiométrie.....	61
IV.5. Etude comparative.....	67
IV.6. Comparaison récapitulative.....	71
COCNCLUSION GENERALE. ET RECOMMANDATIONS.....	75
Références Bibliographiques.....	

Liste des tableaux

Tableau I.1 .	Les principaux facteurs de corrosion.....	06
Tableau II.1 .	Rôle biologiques des acides aminés.....	26
Tableau II.2.	Valeurs de pI pour les 20 acides aminés.....	31
Tableau III.1.	Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	33
Tableau III.2.	Propriétés de quelques acides aminés.....	35
Tableau III. 3.	Conditions et paramètres opératoires.....	36
Tableau IV.1 .	Vitesse de corrosion et perte du poids en fonction du temps d'immersion de l'acier DC06EK , mis dans une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M).....	42
Tableau IV.2.	Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), sans inhibiteur.....	43
Tableau IV.3.	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en fonction de la concentration de Phénylalanine	44
Tableau IV.4.	Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la concentration de Phénylalanine	46
Tableau IV.5.	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en fonction de la concentration de Tyrosine	47
Tableau IV.6.	Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la concentration de Tyrosine	48
Tableau IV.7.	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en présence de différentes concentrations de NaCl, et NaI et NaNO ₃ , en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M).....	49
Tableau IV.8.	Effet synergétique de NaCl, NaI et NaNO ₃ sur la perte du poids, sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice de la Phénylalanine.....	50
Tableau IV.9.	Effet synergétique de NaCl, NaI et NaNO ₃ sur la perte du poids , la vitesse decorrosion et sur l'efficacité inhibitrice de la Tyrosine.....	51
Tableau IV.10.	Effet synergétique de NaI(2ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminés.....	53
Tableau IV.11.	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de la Phénylalanine..	56
Tableau IV.12.	Les valeurs du Rp pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations en Phénylalanine.....	58
Tableau IV.13.	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de la Tyrosine.....	60
Tableau IV.14.	Les valeurs du Rp pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations de Tyrosine.....	61
Tableau IV.15.	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de Phe+NaI.....	63

Tableau IV.16.	Les valeurs du Rp pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations en Phénylalanine + NaI	64
Tableau IV.17.	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de Tyr+NaI.....	66
Tableau IV.18.	Les valeurs du Rp pour l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ 0.1M sans et avec addition de différentes concentrations en Tyrosine + NaI.....	66
Tableau IV.19.	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice, obtenues par les trois techniques,.....	67
Tableau IV.20.	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice, obtenues par les trois techniques.....	68
Tableau IV.21.	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice de(Phénylalanine +NaI)et celle de (Tyrosine +NaI), obtenues par les trois techniques.....	70
Tableau IV.22.	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice (phénylalanine et Phénylalanine+NaI), obtenues par les trois techniques.....	72
Tableau IV.23.	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice tyrosine et tyrosine +2ppmNaI), obtenues par les trois techniques.....	73

Liste des figures

Figure I.1.	Influence de la température sur le taux de corrosion.....	6
Figure I.2.	Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C	8
Figure I.3.	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	10
Figure I.4.	Formation des couches barrières en milieu acide.....	12
Figure I.5.	Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....	13
Figure I.6.	Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....	14
Figure I.7.	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de tafel pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure	20
Figure I.8.	Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation.....	22
Figure II.1.	Formule générale des acides aminés.....	23
Figure II.2.	Les propriétés acido-basiques des acides aminés.....	29
Figure III.1.	Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.....	34
Figure III.2.	Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques ...	34
Figure III.3.	Image photographique des échantillons dans le bain marie.....	37
Figure III.4.	Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé.....	38
Figure III.5.	Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.....	39
Figure IV.1.	Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) (sans inhibiteur).....	42
Figure IV.2.	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) sans inhibiteur.....	43
Figure IV.3.	Vitesse de corrosion de l'acier DC06EK au contact d'une solution de H ₂ SO ₄ (0,1 M), en fonction de concentrations pour différentes températures.....	45
Figure IV.4.	Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de température.....	46
Figure IV.5.	Vitesse de corrosion de l'acier DC06EK au contact d'une solution de H ₂ SO ₄ (0,1 M), en fonction de concentration de Tyrosine.....	47
Figure IV.6.	Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de température.. ..	48
Figure IV.7.	Effet de synergie de NaCl, NaI et NaNO ₃ sur l'efficacité inhibitrice de la phénylalanine fonction de la concentration.....	51
Figure IV.8.	Effet de synergie de NaCl, NaI et NaNO ₃ sur l'efficacité inhibitrice du la Tyrosine en fonction de la concentration.....	52

Figure IV.9.	Comparaison entre l'efficacité du deux inhibiteurs sans et avec l'effet de synergie de NaI pour des concentrations de 5 à 100 ppm.....	53
Figure IV.10.	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution aérée de H ₂ SO ₄ (0.1M) Sans inhibiteur.....	54
Figure IV.11.	Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0.1M) contenant différentes concentrations en Phénylalanine	55
Figure IV.12.	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de Phénylalanine	56
Figure IV.13.	Les Courbes de polarisation de Rp (Phénylalanine), obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1 M).....	57
Figure IV.14.	Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0.1M) contenant différentes concentrations rn Tyrosine.....	58
Figure IV.15.	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1) sans et avec addition de différentes concentrations de Tyrosine.....	59
Figure IV.16.	Les Courbes de polarisation de Rp (Tyrosine), obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1M).....	61
Figure IV.17.	Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0.1M) contenant différentes concentrations en produit inhibiteur Phénylalanine+ NaI.....	62
Figure IV.18.	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de Phénylalanine+NaI.....	63
Figure IV.19.	Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0.1M)contenant différentes concentrations en produit inhibiteur Tyrosine+ NaI.....	65
Figure IV.20.	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de Tyrosine+ NaI.....	65
Figure IV.21.	Efficacité d'inhibition, évalué par les trois méthodes, en fonction de la concentration de la Phénylalanine	68
Figure IV.22.	Efficacité d'inhibition, évalué par les trois méthodes, en fonction de la concentration de la Tyrosine.....	69
Figure IV.23.	Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Phénylalanine+NaI).....	70
Figure IV.24.	Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Tyrosine+NaI).....	71
Figure IV.25	Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Phénylalanine et Phénylalanine+2ppm NaI).....	72
Figure IV.26	Efficacité d'inhibition, évalué par trois méthodes, en fonction de la concentration de (Tyrosine et Tyrosine+2ppm NaI).....	73

Symboles et abréviations

- E_{corr}** : potentiel de corrosion
- I_{corr}** : intensité de courant de corrosion
- R_p** : résistance de polarisation
- i_a** : densité de courant anodique
- i_c** : densité de courant cathodique
- B_a** : pente de Tafel anodique
- B_c** : pente de Tafel cathodique
- NH₂** : Fonction d'amine primaire
- COOH** : fonction carboxylique
- AA** : acide aminé
- Phe** : phénylalanine
- Tyr** : tyrosine
- OCP** : potentiel en circuit ouvert
- IE(%)** : efficacité inhibitrice en pourcentage
- V_{corr}** : la vitesse de corrosion
- ECS** : électrode au calomel saturé
- m** : la perte de masse en g
- V_{inh}** : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur
- V₀** : la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur
- EIMS** : Entreprise industrielle du matériel sanitaire
- M** : métal
- O** : oxydant
- R** : réducteur
- NACE** : National Association of Corrosion Engineers
- SNCZ** : société nouvelles des couleurs Zinciques
- ER** : électrode de référence
- ET** : électrode de travail
- EA** : électrode auxiliaire
- PF** : point de fusion

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...etc).

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche tous les domaines de l'économie : du circuit intégré au pont en béton armé. La corrosion est donc un phénomène nuisible et aussi un facteur permanent de destruction des installations industrielles. ^[1]

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. En effet, les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables (comme par exemple les acides aminés) devient, de nos jours, un enjeu important ^[1]

Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène est appelé : effet de synergie. ^[1]

Les acides aminés, par leur diversité structurale et leur multiple utilisation, occupent une place considérable en chimie organique. Ils sont aux organismes vivants ce qu'un arbre est à une forêt : ils constituent l'unité de base de tous systèmes vivants et ils remplissent un rôle essentiel dans le maintien de la vie. Ils sont présents dans la vie de tous les jours, à tous les instants. ^[2]

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'utiliser quelques produits d'acides aminés, en l'occurrence la Tyrosine (Tyr) et a phénylalanine (Phe) dans l'inhibition de la corrosion d'un acier doux au contact d'une solution aqueuse de H_2SO_4 (0.1 M).

Le choix de ces produits, appelés aussi « environmentally friendly products» ou produits amis de l'environnement, comme des inhibiteurs de la corrosion de l'acier est motivé par plusieurs facteurs tous aussi importants les uns que les autres ^[2] :

Solubles dans les milieux aqueux, Non toxiques, Biodégradables, Disponibles et ayant des structures bien identifiées.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres qui se terminent par une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état des connaissances relatif à la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et aux différentes méthodes d'étude.

Le second chapitre, présente des notions sur acides aminés, leurs propriétés physico-chimiques, leurs rôles biologiques et leurs utilisations.

Le troisième et le quatrième chapitre est consacré aux conditions opératoires maintenues pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 (0.1 M).ainsi que les résultats expérimentaux et les discussions qui en découlent.

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives utiles pour la continuation de ce travail.

I.1. CORROSION

I.1.1 Introduction

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant.^[3]

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques.^[3]

En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.^[3]

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.^[3]

I.1.2 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.^[4]

I.1.2.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.^[4]

I.1.2.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.^[4]

I.1.2.3. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure, abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.^[4]

I.1.2.4. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Ce type constitue 96% de cas de corrosion. ^[4;5]

I.1.3 Formes de corrosion

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles ^[6].

I.1.3.1. Corrosion généralisée

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface ^[7].

I.1.3.2 Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable. ^[7]

- **Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.). ^[7]

- **Corrosion caverneuse**

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires. ^[7]

I.1.3.3. Corrosion galvanique (bimétallique)

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique. ^[7]

I.1.3.4. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par

l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement, etc).^[7]

I.1.3.5. Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.^[7]

I.1.3.6. Corrosion liée à des effets mécaniques

On distingue les différents types cités ci-dessous.

- Fissuration par corrosion sous contrainte.
- Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation.
- Fatigue due à la corrosion.

I.1.4. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (**tableau I.1**).^[8]

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.^[8]

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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois de caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂^[8,9].

I.1.4.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau ^[10].

Dans un système ouvert, le taux de corrosion uniforme ou par piqûre d'un acier ou du fer augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 80°C. Aux températures élevées, le taux de corrosion diminue à cause de la réduction de l'oxygène dans l'eau. ^[11]

D'autre part, dans un système fermé, où l'oxygène est emprisonné dans la solution, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, (**Fig. I.1**) ^[11].

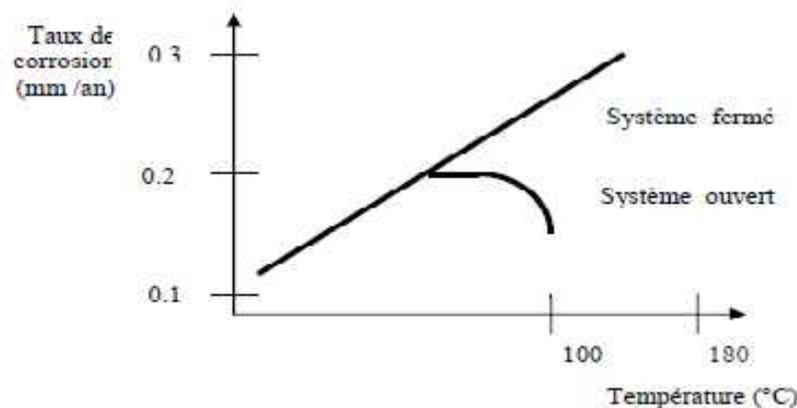


Fig. I.1. Influence de la température sur le taux de corrosion. ^[11]

I.1.4.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu ^[12].

I.1.4.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire ^[13].

I.1.4.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux ^[10].

I.1.5 Mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu. ^[6]

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Le diagramme de POURBAIX ^[14] de la **figure (I.2)** montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.
- Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film a pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.
- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder, les réactions d'oxydation n'étant plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique.

La présence des substances chimiques telles que : CO₂, H₂SO₄, HCL, H₂S, ...etc. ; Conduit à une acidification de l'eau.

Lorsque, le pH est dans le domaine acide (pH < 4) (**voir figure I.2**), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente.

Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion.

Si le pH est élevé ($\text{pH} > 10.5$), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces types anionique telles que HFeO_2^- :

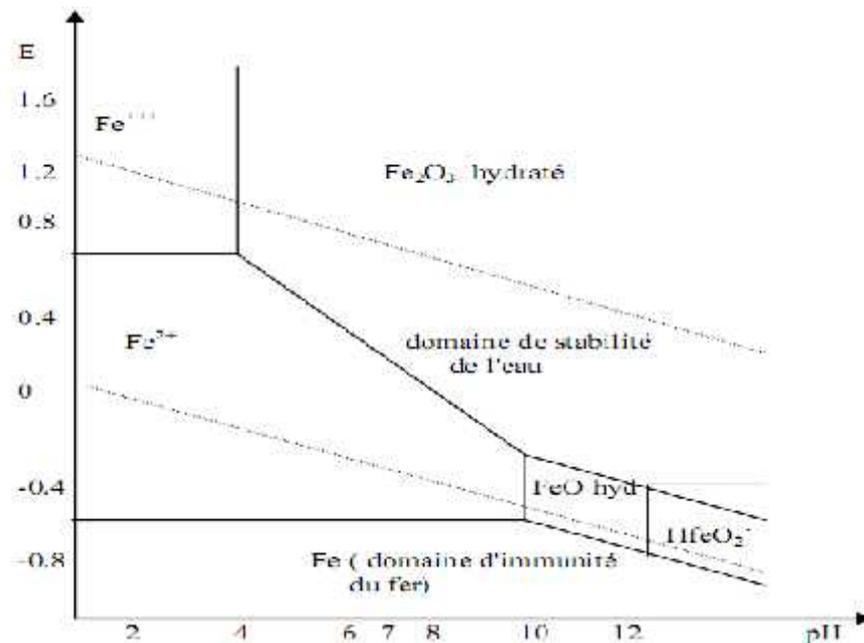


Figure I.2. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C. ^[14]

I.2. Les inhibiteurs de corrosion

I.2.1 Introduction

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses. ^[15]

Dans ce chapitre, nous donnerons une définition des inhibiteurs, puis nous identifierons leurs types et leur comportement.

I.2.2 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.^[16]

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal.^[17]

I.2.3 Fonctions essentielles

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.^[18]

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux.^[19]

I.2.4 Propriétés de l'inhibiteur

Un inhibiteur peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage.^[19]

I.2.5 Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons (**figure I.3**).

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.^[20]

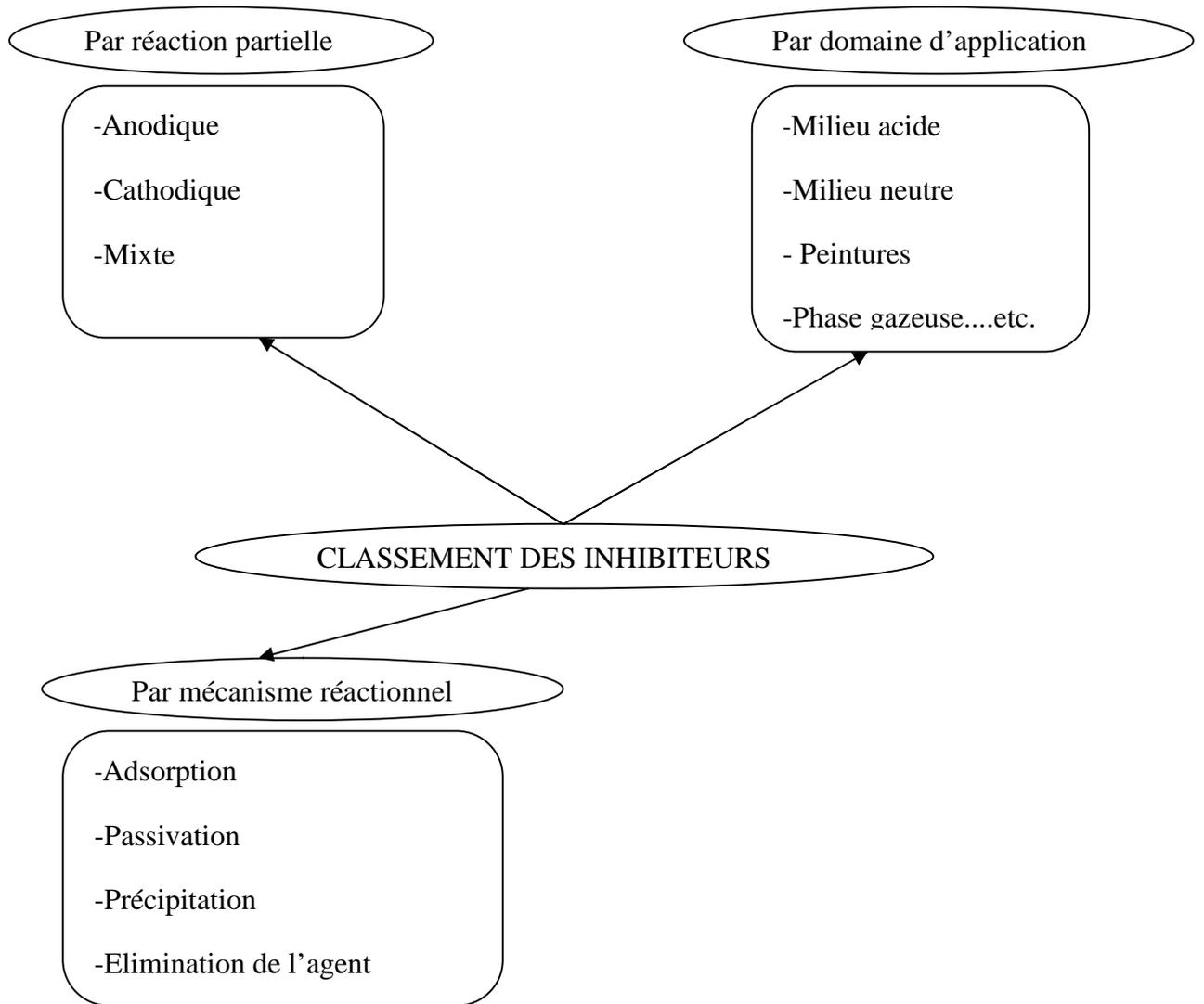


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.^[19]

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).^[20]

I.2.6. Nature de l'inhibiteur

I.2.6.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs organiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.^[21]

I.2.6.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4n^- tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates...,^[16;22]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, il a été mis au point, en collaboration avec la société nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques.^[16]

I.2.7. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)

I.2.7.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées.

L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal.^[23]

I.2.7.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité. ^[24]

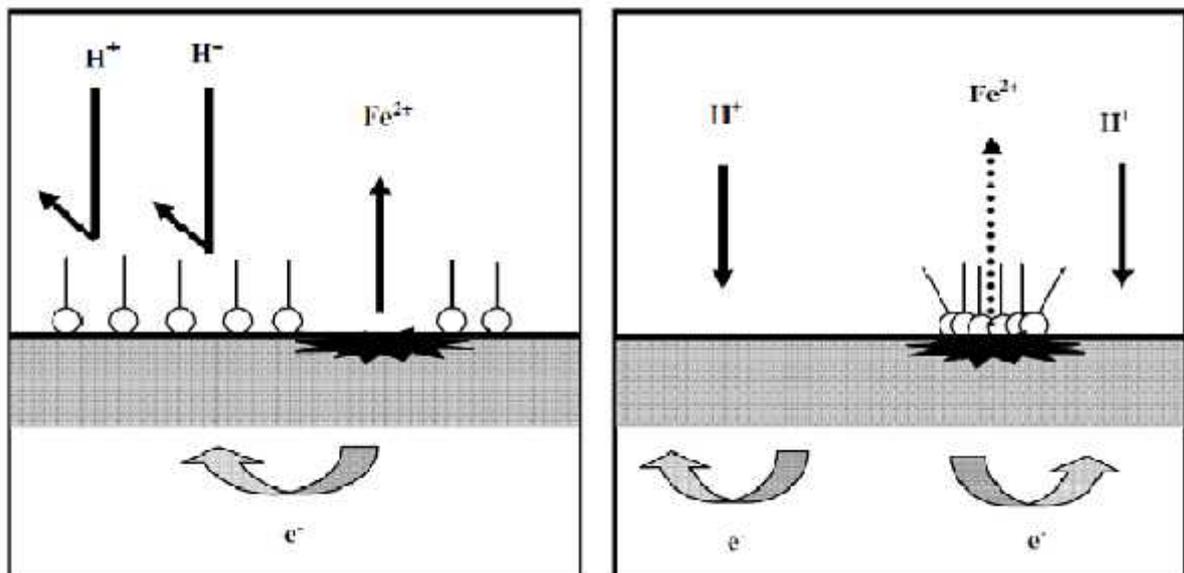
I.2.8. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique).
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique).
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal. ^[24]

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide) ; ces mécanismes sont présentés dans la **figure I.4**



a- Blocage des sites cathodiques.

b- Blocage des sites anodiques

Figure I.4. Formation des couches barrières en milieu acide ^[24].

I.2.8.1 Inhibiteurs anodiques

L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la **figure I.5**

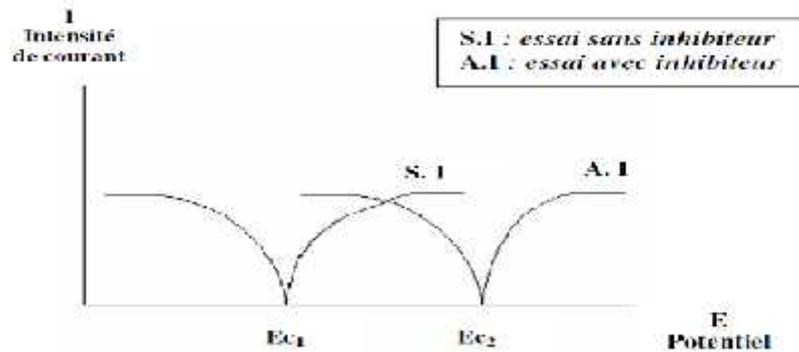


Figure I.5. Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier ^[7].

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif. Ces types d'inhibiteurs peuvent être dangereux et ils doivent être utilisés avec beaucoup de précaution.

L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre. ^[25]

I.2.8.2 Inhibiteurs cathodiques

En milieu acide, les ions H⁺ sont réduits selon les réactions ci dessous :



Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (I-3) et (I-4), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. ^[25]

Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit,

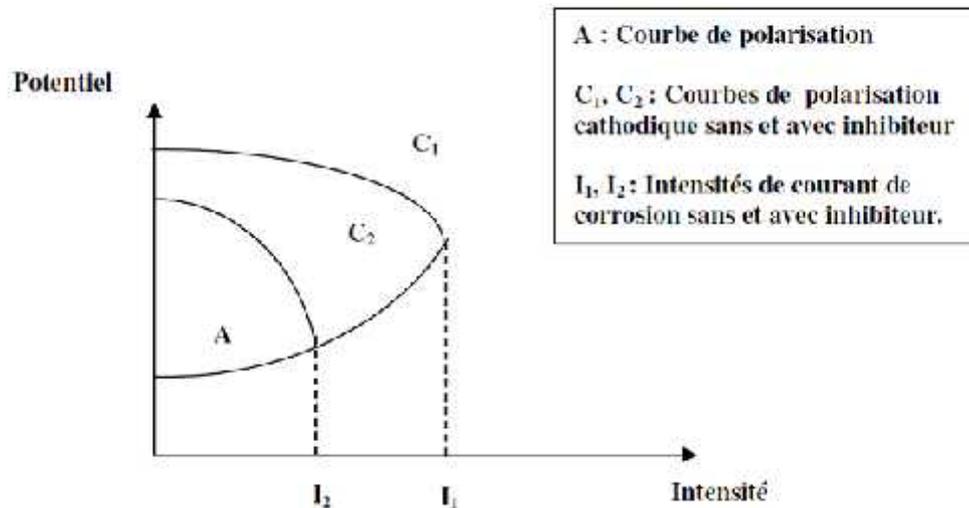


Figure I.6. Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [25].

I.2.8.3 Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal.

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives. [25]

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [25]

I.2.9. Effet synergetique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier

I.2.9.1. Introduction

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition de certains composés (molécules ou ions dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs. [26]

Cette étude est basée sur la recherche d'effets de synergie par l'association d'inhibiteurs de corrosion, ayant des mécanismes d'action différents. La sélection des candidats potentiels a été établie selon des critères précis tels que l'efficacité inhibitrice, la toxicité et le coût. D'un point de vue industriel, la présence d'inhibiteurs efficaces dans les différents procédés de protection est une nécessité. Pour cette étude, il faut prendre compte de la compatibilité du produit ajouté avec le milieu d'étude qui est le milieu H_2SO_4 (0,1 M).

I.2.9.2. Définition

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément ^[27].

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules ^[27].

I.2.9.3 L'effet des certains composés molécules ions

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique ^[28]

La co-adsorption de deux ou plusieurs molécules, autrement dit des effets synergiques sur les inhibiteurs, montre l'amélioration de la performance d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace d'obtenir une meilleure performance ou pour diminuer le montant de l'utilisation de l'inhibiteur ^[29].

Généralement la présence d'ions halogénures en milieu acide augmente en synergie d'inhibition de certains composés organiques. Les rapports précédents montrent que l'effet d'inhibiteur des ions halogénures en combinaison avec les composés organiques en milieu acide augmente dans l'ordre suivant ^[29] : $I > Br^- > Cl^-$.

La plus grande influence de l'ion iodure est souvent attribuée à son grand rayon ionique, hydrophobicité élevée, et sa faible électronégativité, par rapport à d'autres halogénures ^[26].

Alors, les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autre substance dans les milieux corrosifs ^[27]. La grande efficacité de l'iodure peut être expliquée comme étant due à sa taille ionique supérieure, adsorption plus forte raison de polarisabilité facile de ses couches électroniques et la formation possible de couche de surface sur le métal avec l'inhibiteur ^[29].

I.2.9.4. Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie

- **Adsorption compétitive, coopérative**

Aramaki *et al.* ^[31, 32, 33] Ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

I.2.9.5. Quelques études sur l'effet de synergie

Dans plusieurs études, l'effet de synergie entre deux produits a été étudié et a donné de meilleurs résultats.

L'utilisation des halogénures a été reconnue par la première fois par Walpert ^[34] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. de nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que Iofa ^[32], Putilova ^[33], Ammar ^[36], Shumira ^[37], Hckerman ^[38,39], Conway ^[40], Kolotyrkin ^[41], Shmid ^[42]

- a) (Larabi & Harek, 2004) ^[43], ont étudié l'influence des ions Γ^- sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M par le P4VP.
 - Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78% à 10 mg/L ^[31].
 - Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions Γ^- . L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP (Poly(4-Vinylpyridine) ^[43].
- b) Mounim Lebrini ^[44] a démontré que le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole présente une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI.
KI a été trouvé le meilleur halogénure à utiliser en combinaison avec le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole

I.2.10. Utilisation des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application ^[45] :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

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

I.2.11. Inhibiteurs amis de l'environnement

La plus part des produits inhibiteurs de corrosions telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène.

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. Ces extraits sont naturellement disponibles et constituent une source renouvelable.^[46]

Ces substances végétales, naturellement disponibles, sont constituées d'un mélange de composés chimiques et l'inhibition de la corrosion est attribuée à tous ses constituants et pas à une molécule bien définie, ce qui est un inconvénient pour l'étude du mécanisme et pour la synthèse industrielle.^[46]

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acides aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction.^[46]

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité inhibitrice des produits à base des acides aminés (la Leucine et l'Isoleucine) dans la lutte contre la corrosion acide d'un acier ordinaire.

I.3. Méthodes d'études

I.3.1 Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

I.3.2 Méthodes gravimétriques

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments électriques, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.^[47]

Elle consiste à exposer des échantillons de surface 'S' à un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.^[22]

I.3.3 Méthodes Electrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).^[48]

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

-Méthodes stationnaires

- Méthodes non stationnaires

I.3.3.1 Méthodes stationnaires

I.3.3.1.1 Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.^[17]

I.3.3.1.2. Trace des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).^[17]

Il faut toutefois se rappeler que :

Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ses possibilités ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement).^[49]

I.3.3.1.3 Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires permettent de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires (anodique et cathodique) qui se produisent à l'électrode.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique^[50,51] :

1. Cinétique d'activation pure.
2. Cinétique de diffusion pure.
3. Cinétique mixte (activation + diffusion).

De même pour $E = E_{\text{corr}}$, l'extrapolation permet la détermination du courant de corrosion I_{corr} , comme le montre la figure (I.7)

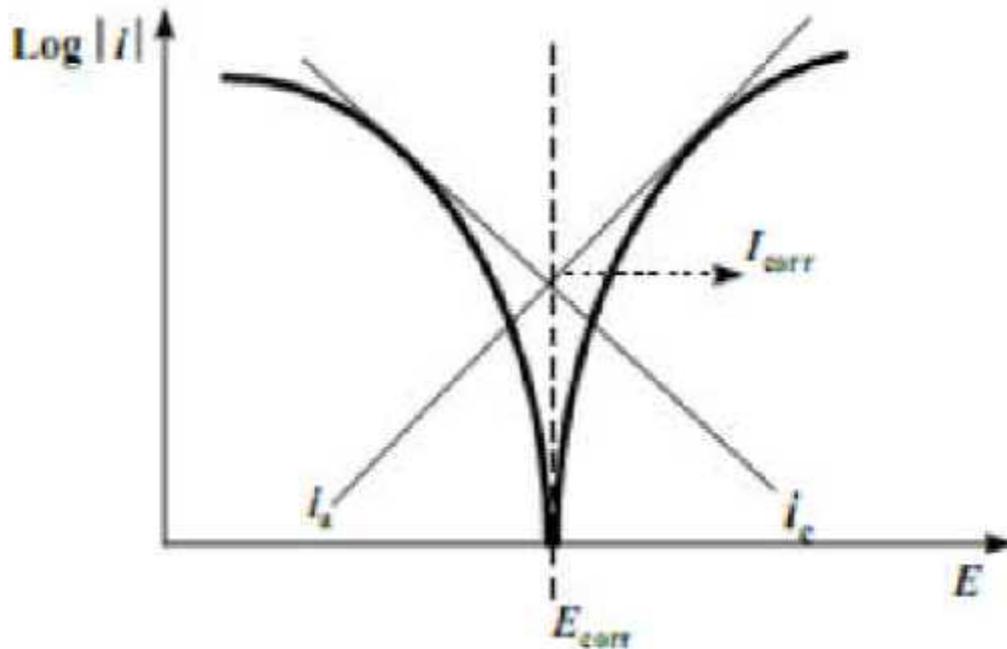


Figure I.7. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de tafel pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure. ^[50,51]

D'une manière générale, pour déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (a et b), une présentation logarithmique est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure I. 7).

*** Mesure de la résistance de polarisation (R_p)**

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion permet de linéariser les expressions des courbes partielles anodique et cathodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ globale à une droite dont l'inverse de la pente a les dimensions d'une résistance, appelée résistance de polarisation (R_p) ^[27,28].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \dots \dots \dots (I-6)$$

La figure (I.8) présente la méthode graphique de calcul du rapport :

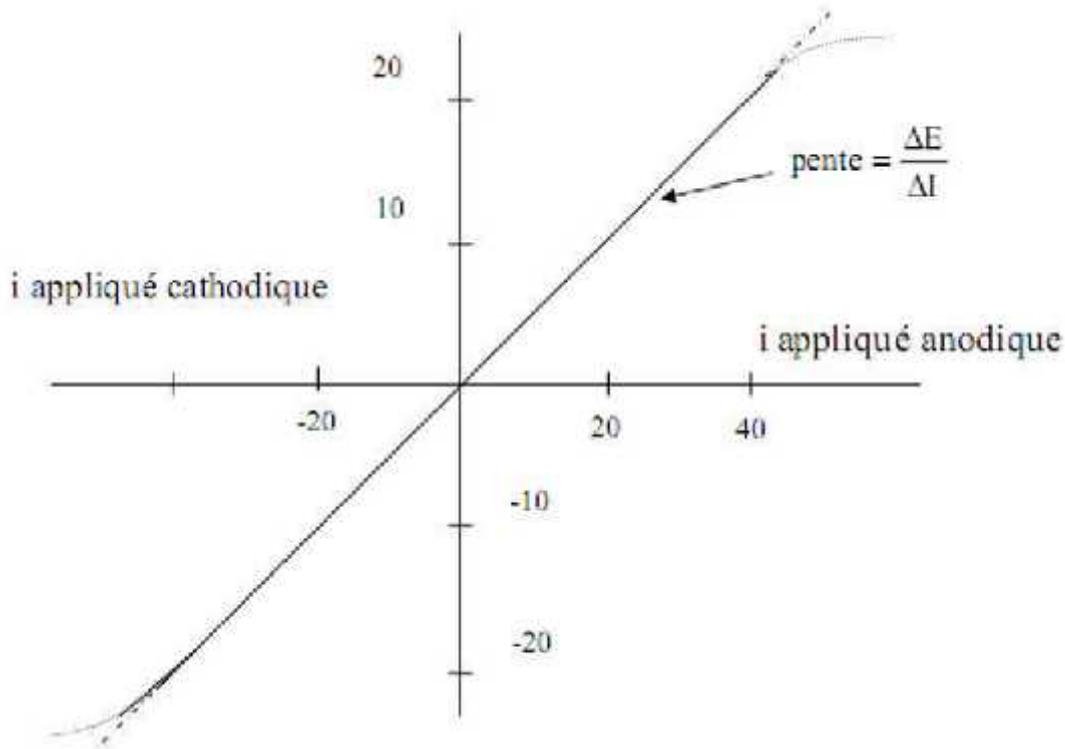


Figure I.8. Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation ^[51,53] .

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (le tri des composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. ^[50]

-méthode de Stern et L.Geary :

Wagner et Traud ^[51] ont montré théoriquement que les métaux qui se corrodent devraient présenter une relation linéaire entre le courant appliqué et le potentiel, au voisinage du potentiel de corrosion. C'est la base de la méthode de polarisation linéaire pour la détermination des vitesses de corrosion. L'inverse de la pente E / I a les dimensions d'une résistance: c'est la résistance de polarisation R_p • La résistance de polarisation varie en raison inverse de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} . M. Stern et L. Geary. ^[52] ont précisé mathématiquement la relation qui existe entre la résistance de polarisation R_p et l'intensité du courant de corrosion i_{corr} .

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a \beta_c)} = R_p \dots\dots\dots(I-7)$$

Où E est la surtension, B_a et B_c est la pente de Tafel anodique et cathodique respectivement. Cette relation est obtenue en considérant une électrode inattaquable plongeant

dans une solution contenant un système oxydo-réducteur. Si on impose une *faible* polarisation E à l'électrode, le courant résultant I sera dans le cas d'une polarisation cathodique par exemple

$$I = i_c - i_a \dots\dots\dots(I-8)$$

i_a et i_c étant les intensités des courants anodique et cathodique relatives aux réactions élémentaires correspondant à la polarisation E .

Habituellement, la résistance de polarisation est exprimée en ohm cm^2 , les pentes de Tafel en mV par décade logarithmique, l'intensité du courant de corrosion en mA/cm^2 .^[55]

I.3.3.2 Méthode non-stationnaire ou transitoire

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

I.3.4. Méthodes d'analyse de surface

a) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.^[56]

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface^[56].

II.1. Généralités

Les acides aminés sont aux organismes vivants ce qu'un arbre est à une forêt : ils constituent l'unité de base de tous systèmes vivants et ils remplissent un rôle essentiel dans le maintien de la vie. L'agencement des acides aminés forme des chaînes peptidiques qui agissent en tant qu'enzymes, hormones, protéines structurales, contractiles, de transport, de stockage et immunologiques. On comprend donc l'intérêt de l'industrie pharmaceutique pour les acides aminés puisqu'ils interviennent dans tous les processus biologiques. On retrouve aussi les acides aminés comme agents agroalimentaires, agrochimiques et cosmétiques, en plus d'être utilisés comme réactifs et ligands chiraux dans les synthèses asymétriques ; les acides aminés sont également intégrés dans la biosynthèse des alcaloïdes et de plusieurs autres métabolites secondaires.^[57]

Le terme '**acide aminé**' définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être α , β ou γ . Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides α -aminés porteurs du groupe amino en α du groupe carboxyle, donc répondant à la structure générale (figure(II.1)) :

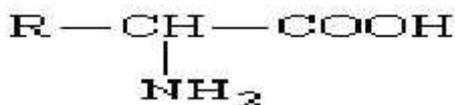


Figure II.1 Formule générale des acides aminés.^[57]

Le groupement R de la molécule représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Ces acides sont en général classés d'après les propriétés de cette chaîne latérale en quatre groupes : acide, base, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire) ; la nature du substituant R influence directement leur solubilité en phase aqueuse. Le groupement R n'est pas toujours un radical alkyle, il comporte parfois d'autres fonctions dont des acides carboxyliques et des amines.^[57]

II.2. Description et rôles

Les acides aminés sont des molécules organiques possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine (-NH₂) et un acide carboxylique (-COOH). Les acides aminés

peuvent être classés selon leur structure, selon leur devenir métabolique (gluconéogénique ou cétogénique) ou selon leur capacité à être synthétisés par l'organisme ^[55: 58]

Par rapport aux autres macronutriments (lipides, glucides), les acides aminés présentent deux caractéristiques qui rendent leur équilibre dans l'organisme dépendant des apports nutritionnels. ^[58]

Du point de vue métabolique, on distingue les acides aminés non essentiels qui peuvent être synthétisés par l'organisme et des acides aminés essentiels qui ne peuvent être synthétisés par les cellules et doivent donc être apportés par l'alimentation.

Les acides aminés essentiels à l'espèce humaine sont au nombre de huit: la méthionine, la lysine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane, la leucine, l'isoleucine et la valine. La nature des acides aminés essentiels peut néanmoins varier selon les espèces. ^[58]

L'ingestion régulière d'un apport protéique équilibré en acides aminés est donc indispensable et celui des protéines sont en équilibre dynamique. Les facteurs conditionnant cet équilibre sont le flux d'acides aminés à partir des protéines alimentaires, la synthèse des acides aminés (acides aminés non et semi-essentiels), la synthèse et l'hydrolyse (protéolyse) des protéines corporelles (turn-over protéique) et enfin l'oxydation des acides aminés à des fins énergétiques. Les acides aminés sont également impliqués dans le métabolisme intermédiaire. En effet, lors du catabolisme des acides aminés, leur squelette carboné peut servir à la synthèse d'autres composés azotés, comme les nucléotides ou les amines, mais aussi à la synthèse d'acides gras (lipogénèse) ou de glucose (néoglucogénèse). ^[58]

Parmi l'ensemble des acides aminés, ceux à chaîne ramifiée, et plus particulièrement la leucine, sont les plus impliqués dans la régulation de la synthèse protéique. ^[58]

Récemment, les acides aminés sont également impliqués dans la régulation de l'expression génique et le contrôle de certaines fonctions physiologiques via l'activation de différentes voies de signalisation cellulaire.

II.2.1. Rôle biologique

Du point de vue métabolique, on peut distinguer les acides aminés indispensables pour l'homme des autres : ce sont des acides aminés qui ne peuvent pas être synthétisés dans les cellules humaines et qui doivent donc être apportés par l'alimentation. Chez l'adulte, huit acides aminés sont indispensables : l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine. L'histidine est également nécessaire chez le nourrisson.^[59]

Les acides aminés sont les constituants fondamentaux des protéines qui occupent dans le monde du vivant une place particulièrement importante. Ces mêmes acides, avec leur fonction carboxylique et leur fonction amine sont aussi des ligands auxquels des chercheurs ont consacré beaucoup de travaux dans les synthèses des complexes de coordination.

Les acides aminés accomplissent beaucoup de fonctions vitales : ressources pour la croissance, entretien du métabolisme, contribution au bon fonctionnement du système immunitaire, etc.^[59]

Notre organisme peut synthétiser 10 acides aminés. Ces derniers sont appelés acides aminés non essentiels (puisque le corps peut les fabriquer sans devoir puiser à tout prix dans les aliments. Ces acides aminés sont : Glycine, Alanine, Sérine, Cystéine, Proline, Tyrosine, Acide aspartique, Acide glutamique, Asparagine et Glutamine.^[59]

Il existe également huit autres acides aminés essentiels qui doivent être obtenus via notre alimentation sous forme de protéines ce sont :

Valine, Leucine, Isoleucine, Thréonine, Méthionine, Phénylalanine, Tryptophane et Lysine,

L'acide aminé est un composé organique complexe. Il est principalement responsable de la croissance et du développement du corps humain. Il joue un rôle crucial dans tous les processus de l'organisme comme indiqué ci-dessus.

Tableau II.1. Rôle biologiques des acides aminés. ^[59]

Acides aminés	Fonction
L'alanine et l'acide glutamique	Ils jouent un rôle vital dans le métabolisme du glucose, dans la décomposition et la combustion
La méthionine	Elle est considérée comme une source de sulfures
La glycine	Elle améliore le stockage du glycogène
La thréonine	Elle permet à l'organisme d'éviter l'accumulation des graisses dans le foie.
La lysine	Elle assure l'absorption adéquate du calcium et aide au maintien d'un bon équilibre de nitrogène chez l'adulte.
L'isoleucine	Elle est responsable de la baisse de la stabilisation et de la régulation du taux de sucre dans le sang.
L'histidine	Cet acide aminé est utilisé dans le traitement de l'anémie.
La phénylalanine	Il facilite le contrôle du poids corporel en réduisant l'appétit
La proline	Elle stimule la libération d'insuline par le pancréas et aide l'insuline à fonctionner correctement. Elle renforce aussi le système immunitaire en produisant des anticorps
L'asparagine	Elle retarde la croissance des tumeurs et du cancer en stimulant le système immunitaire.
La tyrosine	Elle est connue pour stimuler la synthèse de mélanine, pigment responsable de la couleur brune de la peau et des cheveux
La glutamine	Détoxification de l'ammoniac .formation des bases azotes .fonctionnement du cerveau

II.3. Besoins en Acides aminés

Les besoins nutritionnels en AAI mesurés dans une population peuvent permettre d'établir, comme pour les autres nutriments, des apports nutritionnels conseillés qui dépendront de la variabilité interindividuelle des besoins estimés. Compte tenu de leur caractère limitant dans des groupes importants de produits alimentaires, les besoins en lysine et AA soufrés ont été particulièrement étudiés. La thréonine, du fait de son caractère strictement indispensable, de sa position de second AA limitant dans les céréales et de son importance dans les sécrétions intestinales endogènes, est également un AA critique. Le tryptophane est aussi susceptible de poser problème car il est peu abondant dans les sources protéiques et difficiles à doser. Mais il est nutritionnellement important car il est le précurseur de nombreux métabolites tels que la sérotonine et le nicotinamide.^[60]

II.4. Classification des acides aminés

Les acides aminés différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale (R). Chaque acide aminé aura des propriétés chimiques particulières qui seront déterminés par les caractéristiques de sa chaîne latérale.

Dans le répertoire des α -aminoacides, selon la nature de la chaîne latérale on distingue trois groupes.^[61]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides apolaires

Elles sont de nature aliphatique : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine et proline, ou aromatique : phénylalanine et tryptophane, elles sont donc très hydrophobes.

Les chaînes latérales de l'alanine, valine, leucine et de l'isoleucine sont de plus en plus volumineuses, ce qui s'accompagne d'un caractère hydrophobe croissant.

La méthionine possède un atome de soufre nucléophile. Ce dernier possède des propriétés chimiques supplémentaires en raison de sa double électronique capable de se lier à des métaux.

La proline diffère des 19 autres α -aminoacides par le fait que sa chaîne latérale est liée au carbone α mais aussi à l'azote du groupe α -amine, il en résulte la formation d'un

hétérocycle pyrrolidine. La proline est donc un α -aminoacides puisqu'elle possède un groupe amine secondaire et non plus primaires.

La phénylalanine par son groupe benzyle et tryptophane par son double cycle indole peuvent s'associer par recouvrement de leur nuage électronique à d'autres composés possèdent comme eux un cycle aromatique. ^[7]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires non ionisables

Elles possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydrile ou amide. Les hydroxyles de la sérine et de la thréonine, connue ceux des alcools primaires ou secondaires, sont polaires et très peu ionisables. La thréonine, comme l'isoleucine a deux centres de chiralité. L'hydroxyle phénolique de la tyrosine est plus ionisable que les hydroxyles primaire ou secondaire de la sérine ou de la thréonine et rend la tyrosine moins hydrophobe que phénylalanine. Bien que la chaîne latérale de la cystéine soit assez hydrophobe son sulfhydrile qui légèrement ionisable lui confère une grande réactivité. Elle peut former des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène ou d'azote, elle peut aussi perdre son proton et devenir un ion thiolate chargé négativement. ^[61]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires ionisables

Elles possèdent des groupes fonctionnels dont la charge en milieu aqueux est fonction de pH. Elles sont aussi très hydrophiles. Les chaînes latérales de l'acide aspartique et de l'acide glutamique se terminent respectivement par un groupe $-COO^-$ ou $-COOH$. Les chaînes latérales de la lysine, de l'arginine et de l'Histidine se terminent par des groupes azotés basiques. Celle de la lysine possède un groupe $-NH_2$ primaire, celle de l'arginine un groupe guanidine et celle de l'Histidine un hétérocycle imidazole. La chaîne latérale imidazole est un catalyseur nucléophile extrêmement efficace. Dans sa forme non ionisée, l'azote portant l'hydrogène est un électrophile et un donneur de proton dans une liaison hydrogène tandis que

L'autre azote est un nucléophile et un accepteur de proton dans une liaison hydrogène. ^[62]

II.5. Propriétés physico-chimiques

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique. En solution aqueuse les groupements carboxyliques et aminés existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre : R-COOH, R-COO⁻ et R-NH₃⁺, R-NH₂. En milieu basique la fonction acide libère son proton et en milieu acide la fonction amine capte ce proton comme indiqué ci-dessous :



Figure II.2. Les propriétés acido-basiques des acides aminés. ^[63]

Les pKa des deux fonctions étant différents, dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel interne ou zwitterion. Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé.

$$\text{pHi} = 1/2(\text{pKa}_{\text{COOH}} + \text{pKa}_{\text{NH}_2}) \quad \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Les acides aminés sont donc des espèces di-ioniques amphotères dont l'ionisation varie avec le pH.

Les acides aminés aromatiques forment une famille d'acides ayant des propriétés physico-chimiques particulières (ils sont notamment les seuls capables d'absorber dans l'ultraviolet entre 250 et 280 nm).

II.5.1. Solubilité

La solubilité des aminoacides dans l'eau (de un gramme à une centaine par litre) va dépendre essentiellement de deux facteurs :

- le double groupement fonctionnel commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution
- la chaîne latérale qui peut avoir un caractère plus ou moins polaire ou apolaire.

La solubilité dans les solvants organiques est faible de quelques mg/L et encore moins dans les solvants plus apolaires. En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les aminoacides se répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifique : cette propriété est utilisée pour les classer.^[63]

II.5.2. Propriétés ioniques

Lorsque l'acide aminé est libre, il a au moins deux groupements fonctionnels sur le même carbone et pour certains un troisième sur la chaîne latérale.

L'un des deux groupements est un acide (carboxylique) et l'autre est une base (amine). C'est une molécule amphotère. Avant d'étudier les équilibres des diverses formes qu'on peut trouver en solution aqueuse pour un aminoacide et les courbes de titrage, nous allons faire une remarque générale.^[64]

II.5.2.1. Point isoélectrique

Le point isoélectrique est le pH dont une molécule donnée ne possède aucune charge électrique nette. Pour les acides aminés :

$$Pi = 1/2(PK_i + PK_j) \dots\dots\dots(II.2)$$

K_i, et K_j sont les constantes de dissociations.

Dans le cas des acides aminés monoamines monocarboxyliques comme la glycine ; K_i et K_j correspondent à K₁ et K₂. Alors que dans le cas d'autres acides aminés tel que l'acide aspartique et l'acide glutamique, K_i, et K_j sont respectivement K₁ et K_R. Pour l'arginine et l'histidine et la lysine, K_i, et K_j correspondent à K_R et K₂.^[62]

Donc le point isoélectrique correspond à une charge globale nulle de l'acide aminé.^[64]

Tableau II.2. Valeurs de pI pour les 20 acides aminés. ^[64]

pI	Acides aminés
6.02	alanine
5.97	Valine
5.98	Leucine
6.02	Isoleucine
5.98	Phénylalanine
5.88	Tryptophane
5.97	Glycine
5.75	Méthionine
5.65	Glutamine
5.65	Tyrosine
5.02	Cystéine
5.68	Sérine
6.53	Thréonine
5.41	Asparagine
6.1	Proline
7.58	Histidine
2.87	Acide aspartique
9.74	Lysine
10.76	Arginine
3.22	Acide glutamique

Après cette étude on peut estimer que les acides aminés ont des propriétés physicochimiques très importantes. Ces propriétés aident beaucoup pour l'analyse de ces molécules.

La séparation des acides aminés est facile lorsque leurs points isoélectriques (pI) sont différents. Dans le cas contraire il est très difficile de les séparer. Dans ce cas on fait recours à d'autres propriétés comme :

- Variation de la chaîne latérale (nature, taille) ;
- Taille globale de la molécule ;
- Nature de la molécule (affinité par rapport à la résine) ;
- Point de fusion.

II.6. L'utilisation

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques.

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés en médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur, l'arginine et souvent prescrit lors des traitements des désordres hépatiques.

Ils sont d'importants constituants de nombreuses denrées alimentaires .la L-lysine et le tryptophane sont les principaux acides aminés ajoutés aux aliments de bétail. L- cystéine agit comme un antioxydant dans les jus de fruit. ^[65]

Dans ce travail, on va évaluer l'efficacité inhibitrice de quelques acides aminés, en occurrence , *La phénylalanine et la tyrosine* vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone ordinaire, au contact d'un milieu de H_2SO_4 (0.1 M), ensuite on va évaluer cette efficacité sous les effets de température et de synergie, en ajoutant des produits comme le NaCl , NaI et $NaNO_3$.

III.1. INTRODUCTION

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice des produits inhibiteurs, à savoir: la phénylalanine et la tyrosine, vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux ordinaire. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de H₂SO₄ (0.1 M).

Le choix des acides aminés comme substances inhibitrices repose sur leur solubilité en milieu aqueux, leur disponibilité et surtout leur non-toxicité. De plus, se sont des produits biodégradables contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous utilisons ici, les techniques gravimétriques et potentiostatiques afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition.

Il est à noter que les expériences sont effectuées au niveau du laboratoire des analyses instrumentales et spectrales de la faculté de sciences et de la technologie de l'université de Khemis Miliana.

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition; la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques H₂SO₄ (0.1 M). ainsi que des solutions inhibitrices, s'avèrent indispensables.

III.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le matériau utilisé dans notre travail est fourni par EIMS de Miliana, constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau III.1

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier de type DC06EK.

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Fe
Pourcentages %	0.042	0.01	0.22	0.009	0.005	0.029	-	Balance

Notons ici que ce métal possède d'excellentes caractéristiques mécaniques.

La réalisation des échantillons de forme voulue et de dimension donnée a nécessité les opérations suivantes:

Une fois le métal est découpé en petites plaquettes de dimensions (20 x 20 x 1.5) mm, comme le montre la figure (III.1) ci-dessous.



Figure III.1. Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec du papier abrasifs de granulométrie décroissante: 400 ,600, 800,1000 et 1200 mesh afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'acétone, lavés avec de l'eau distillée, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.

Pour les mesures électrochimiques (potentiostatiques), l'une des faces du métal est soudée à un fil conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. L'échantillon est couvert d'une couche isolante à l'exception de la face à exposer au milieu. (voir figure III.2)

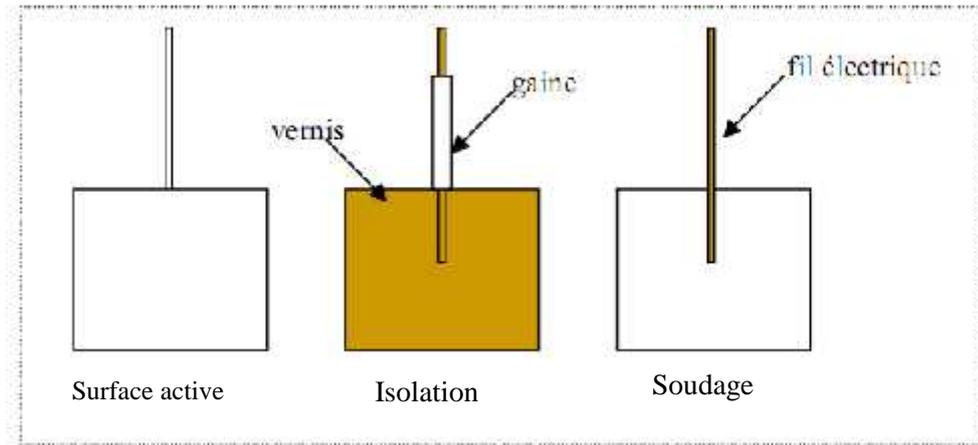


Figure III.2. Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques.

Les inhibiteurs (Phénylalanine, Tyrosine) sont dissous, pour des concentrations déterminées, dans des solutions de H_2SO_4 (0,1M).

Les produits inhibiteurs à tester sont des acides aminés dont les propriétés sont montrées sur le tableau III.2

Tableau III.2. Propriétés de quelques acides aminés.^[66]

Nom	Abrév	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (g·l ⁻¹) à 25°C	PF (°C)	Pi à 25°C	Structure
Phénylalanine	Phe	165.19	30	275 à 283	5.9	
Tyrosine	Tyr	181.19	0,453	343	5.6	

*:Pi : est le pH physiologique ou point isoélectrique

III.3. CONDITIONS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX

- **Conditions opératoires**

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures, par la technique gravimétrique, dans le milieu H_2SO_4 (0.1 M), en absence et en présence des produits inhibiteurs sont résumés dans le tableau III.

Tableau III. 3. Conditions et paramètres opératoires.^[1,2]

Méthodes	Paramètres	Moyen - valeurs
Gravimétrie	Température	30 °C et plus
	Surface exposée	8 cm ²
	Aération	naturelle
	Temps d'immersion	3 heures
Potentiostatique : Méthode de Tafel et méthode de résistance de polarisation (Rp)	Température	30 °C
	Surface exposée	1 cm ²
	Temps de stabilisation du potentielle de corrosion (OCP)	30 min
	Aération	Naturelle
	E - E _{corr}	± 20 mV/ E _{corr}pour la méthode de Rp ± 150mV/ E _{corr} pour la méthode de Tafel
	Vitesse de balayage	0,2 mV/spour la Rp 0,5 mV/spour Tafel

III.4. TECHNIQUE GRAVIMETRIQUE

Cette technique consiste à mesurer la perte de masse par unité de surface et de temps et d'évaluer la vitesse de corrosion.

La vitesse de corrosion (V_{corr}), exprimée en (g/cm².h), est donnée par la l'équation^[20] suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s.t} \dots\dots\dots(III.1)$$

Où :

V_{corr} : vitesse de corrosion

m : la perte de masse en mg. Où : $m = m_0 - m_1$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'immersion

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'immersion.

s : la surface exposée en cm².

t : le temps de séjour dans la solution.

❖ L'efficacité inhibitrice par gravimétrie

L'efficacité inhibitrice (E%), des produits testés, est calculée en utilisant la relation^[20] suivante :

$$IE(\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} . 100 \dots\dots\dots(III.2)$$

V_0 et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

• Protocole expérimental

Après polissage, on pèse l'échantillon métallique ensuite on l'introduit dans un bêcher contenant différentes concentrations en produit inhibiteur dans une solution H₂SO₄ (0.1 M). La durée d'immersion est 3 heures.

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve, l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure III.3. Image photographique des échantillons dans le bain marie

III.5. TECHNIQUE POTENTIOSTATIQUE

Les mesures électrochimiques, potentiostatiques et potentiodynamiques, sont réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend:

- Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 150 ml. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes; les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.
- Un Potentiostat/Galvanostat (voir figure III.4), type: VoltaLab21, PGP201 compact, qui peut être utilisé en autonome (touches de fonctions en façade) ou bien piloté par le logiciel VoltaMaster4.
- Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données.



Figure III.4. Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé.

III.5.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence ECS(calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées au potentiostat/galvanostat: voltalab21, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni de logiciel voltamaster4, permettant le tracé des courbes: $E=f(I)$ et $E=f(\log i)$, et détermine ainsi plusieurs paramètres de corrosion (vitesse, résistance,...etc).

L'électrode de référence doit être placée de manière à ne pas avoir une chute ohmique importante entre l'électrode de travail et cette dernière.

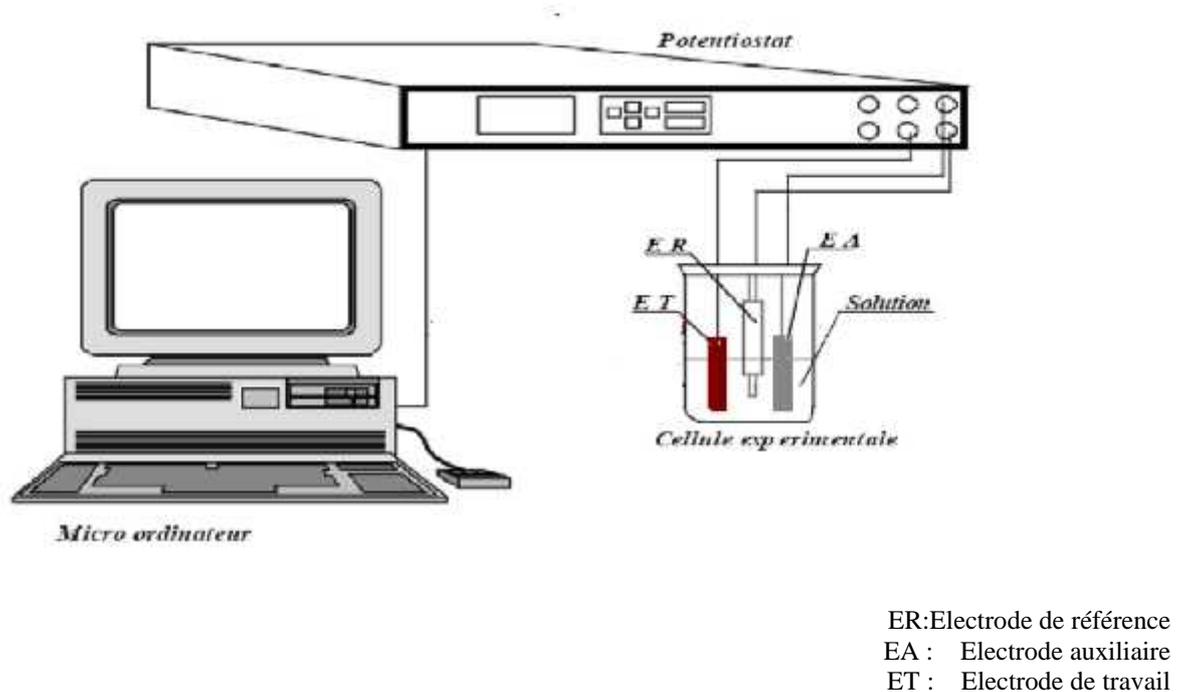


Figure III.5. Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.

III.5.2. Détermination d' i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure.

Lorsque la polarisation est forte, seule processus anodique intervient, $i=i_a$, on a une droite de Tafel anodique. Aux fortes surtensions, seule processus cathodique intervient, $i=i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de i_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

En pratique, on réalise une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de $\pm 250\text{mV}$ ou $\pm 250\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,5\text{mV/s}$ et nous mesurons la densité de courant en fonction de potentiel.

III.5.3. Détermination de la résistance de polarisation (R_p)

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques milli volts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est

effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre.

Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de $\pm 20\text{mV}$ ou $\pm 10\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de $0,2\text{mV/s}$ et nous mesurons la densité de courant résultant.

III.5.4. L'efficacité inhibitrice par les méthodes de Tafel et de R_p

Quelque soit le type de mécanisme par le quel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

- Par la méthode de Tafel, le taux de l'efficacité d'inhibition peut être évalué en utilisant la relation.^[27] suivante:

$$IE(\%) = \left[1 - \frac{i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}} \right] \cdot 100 \dots\dots\dots(III.1)$$

i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$ représente respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

- Par la méthode de résistance de polarisation linéaire, l'efficacité d'inhibition $IE(\%)$ peut être calculée par ^[22,48] :

$$IE(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_{p \text{ inh}}} \right] \cdot 100 \dots\dots\dots(III.2)$$

Où R_{p0} et $R_{p \text{ (inh)}}$ représentent les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

IV.1.INTRODUCTION

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution H_2SO_4 (0,1 M) en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids et potentiodynamique. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

IV.2. MESURES GRAVIMETRIQUES

IV.2.1. Sans inhibiteur

IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion

Le tableau (IV.1) présente les valeurs de la vitesse de corrosion V_{corr} , avant et après immersion de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) pendant une durée qui s'étale de un à six heures.

Tableau IV.1. Vitesse de corrosion et perte du poids en fonction du temps d'immersion de l'acier DC06EK, mis dans une solution H_2SO_4 (0,1 M).

Temps d'immersion	Technique gravimétrique- sans inhibiteur	
	m(g)	$V_{corr} \cdot 10^4 (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$
1	0,0226	2,83
2	0,0473	2,95
3	0,0247	10,29
4	0,0277	8,67
5	0,0213	5,32
6	0,0244	5,08

La courbe de figure (IV.1), traduit les résultats donnés sur le tableau IV.1

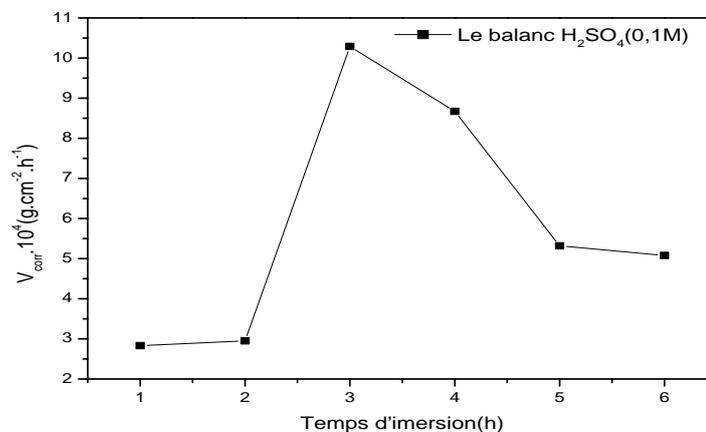


Figure IV.1. Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) (sans inhibiteur).

IV.2.1. Influence de la température

Le tableau (IV-2), ci-dessous, montre l'influence de la température sur la corrosion de l'acier DC06EK, pendant une durée d'immersion de trois heures.

Tableau IV.2. Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0,1 M), sans inhibiteur.

Température (°C)	Technique gravimétrique 0 ppm H_2SO_4 (0,1M)
	$V \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)
30	10,30
35	12,54
40	13,40
45	18,70
50	26,50
60	60,70
70	97,10

La courbe de figure (IV.2), traduit les résultats donnés sur le tableau IV.2

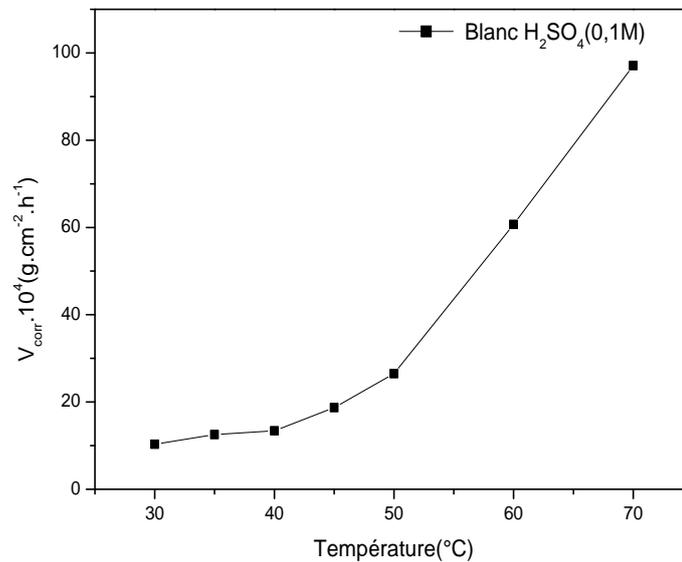


Figure IV.2. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) sans inhibiteur.

Les résultats des tableaux et des courbes précédents, montrent que :

La vitesse de corrosion prend une valeur élevée durant trois heures d'immersion, ensuite elle commence à diminuer. Nous estimons que l'acier a subi une attaque active dès les trois premières heures, ensuite il se passive par diminution de vitesse. Cette diminution est peut être expliquée par le dépôt des produits de corrosion qui ralentissent le phénomène de corrosion. En ce qui concerne l'influence de la température, nous remarquons que les valeurs de vitesse augmentent en fonction de la température. Cette augmentation est remarquable à partir de 45 °C.

IV.2.2. Action des inhibiteurs

Etant donné que la vitesse de corrosion demeure importante durant toute la période d'immersion, ce qui provoque un endommagement du métal, la protection de ce dernier par application d'un inhibiteur devient une nécessité.

Dans ce sens, on a utilisé **la Phénylalanine** ensuite **la Tyrosine** comme produits inhibiteurs de corrosion avec des concentrations allant de 5 à 400 ppm et pour différentes températures. Le temps d'immersion étant fixé à trois heures. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.3), ci-dessous

Tableau IV.3. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu $H_2SO_4(0,1M)$, en fonction de la concentration de **Phénylalanine** pour différentes températures

Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. $10^4 (g.cm^{-2}.h^{-1})$						
	Phénylalanine						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	10,30	12,54	13,40	18,70	26,50	60,70	97,10
5	5,70	8,35	9,15	15,27	19,18	40,50	70,12
10	5,60	7,41	8,04	12,43	15,95	37,50	72,41
25	5,18	5,45	9,16	11,91	16,25	39,25	73,79
50	4,87	4,54	7,16	11,23	13,63	34,50	68,70
75	4,06	4,21	9,17	11,25	12,90	34,16	65,40
100	3,44	4,55	8,87	10,68	11,91	23,33	66,60
200	2,44	3,47	8,93	12,83	13,20	27,68	60,56
400	2,22	2,98	6,83	12,50	14,72	15,40	53,70

Les courbes relatives aux résultats du tableau IV.3, sont illustrées sur la figure IV.3

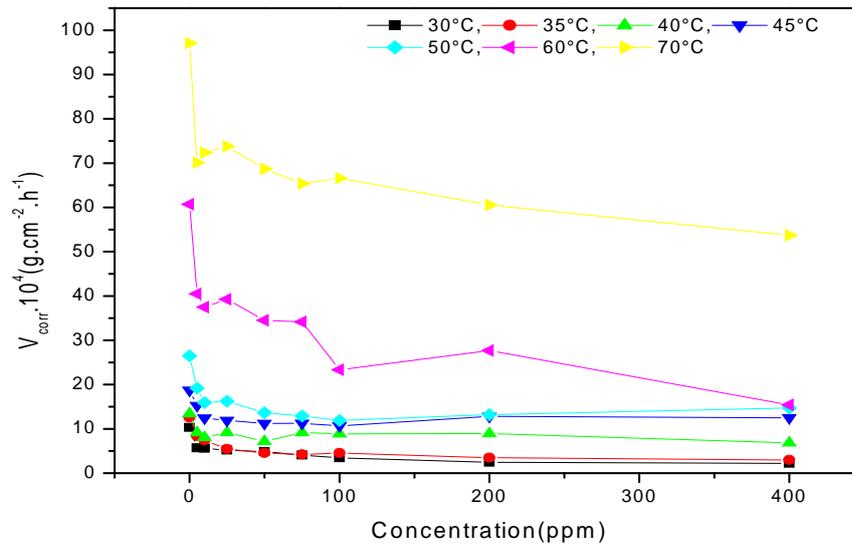


Figure IV.3. Vitesse de corrosion de l'acier DC06EK au contact d'une solution de H_2SO_4 (0,1 M), en fonction de concentration pour différentes températures.

Les résultats du tableau (IV.3) et de la figure (IV.3), montrent que la vitesse de corrosion diminue après application de l'inhibiteur (**Phénylalanine**).

Cette vitesse augmente en fonction de l'accroissement de température, surtout à partir de 45°C.

En ce qui concerne l'efficacité d'inhibition, elle est calculée par la formule(III.2), donnée en chapitre III. Les résultats du calcul en fonction de la concentration en inhibiteur et pour différentes températures sont consignés dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de la concentration de **Phénylalanine** pour différents températures.

Concentration (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie IE() <i>Phénylalanine</i>						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	44,6	33,4	31,7	18,3	27,6	33,2	27,7
10	45,6	40,9	40,0	33,5	39,8	38,2	25,4
25	49,7	56,5	31,6	36,3	38,6	35,33	24,0
50	52,7	63,7	46,5	39,9	48,5	43,1	29,24
75	60,5	66,4	31,5	39,8	51,2	43,7	32,64
100	66,6	63,7	33,8	42,8	55,0	61,5	31,4
200	76,3	72,3	33,3	31,3	50,1	54,3	37,6
400	78,4	76,4	49,0	33,1	44,4	74,6	44,6

Ce tableau montre que 75ppm en **Phénylalanine** est peut être considérée comme concentration optimale où le taux d'inhibition dépasse les 60 % à 30°C. Ce taux est satisfaisant en tenant compte de l'agressivité du milieu H_2SO_4 (0,1 M)

Pour des concentrations supérieures à 100 ppm, le taux d'inhibition atteint une certaine saturation, comme le montre la figure (IV.4).

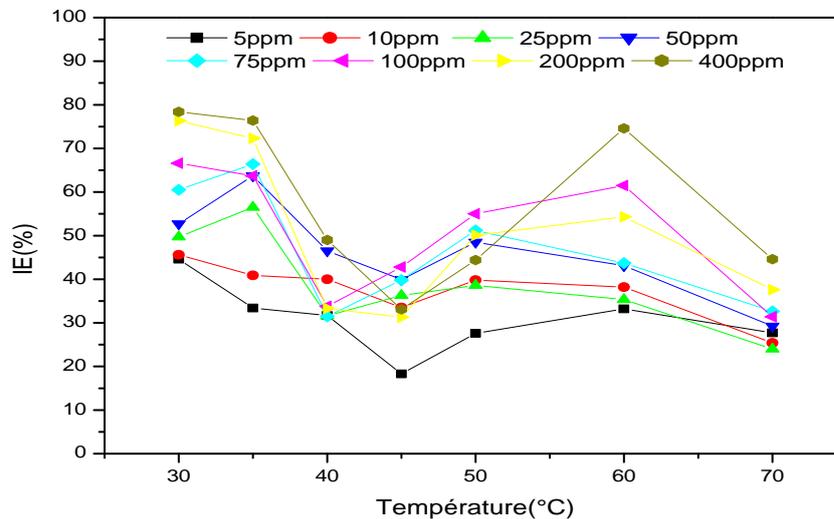


Figure IV. 4. Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de température , pour différentes concentrations en **Phénylalanine**.

En ce qui concerne **la Tyrosine**, les résultats de l'inhibition de la corrosion sont donnés dans le tableau(IV.5) et illustrés sur la figure (IV.5).ci-dessous :

Tableau IV.5. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en fonction de la concentration de **Tyrosine** et pour différentes températures.

Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. 10^4 ($g.cm^{-2}.h^{-1}$)						
	Tyrosine						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	10,30	12,54	13,4	18,70	26,5	60,70	97,10
5	4,00	4,50	5,23	10,12	17,35	30,45	59,93
10	3,60	5,04	5,54	8,18	19,15	30,05	54,97
20	3,56	3,77	5,66	8,87	14,27	25,18	55,50
50	3,50	4,58	7,04	8,23	13,23	25,14	52,40
75	3,58	4,39	6,41	7,50	15,83	24,16	51,60
100	3,75	5,46	5,37	13,87	12,70	26,90	36,00
200	4,01	10,70	13,09	18,19	18,25	25,01	35,76
400	3,51	8,72	10,40	15,76	20,10	23,81	35,60

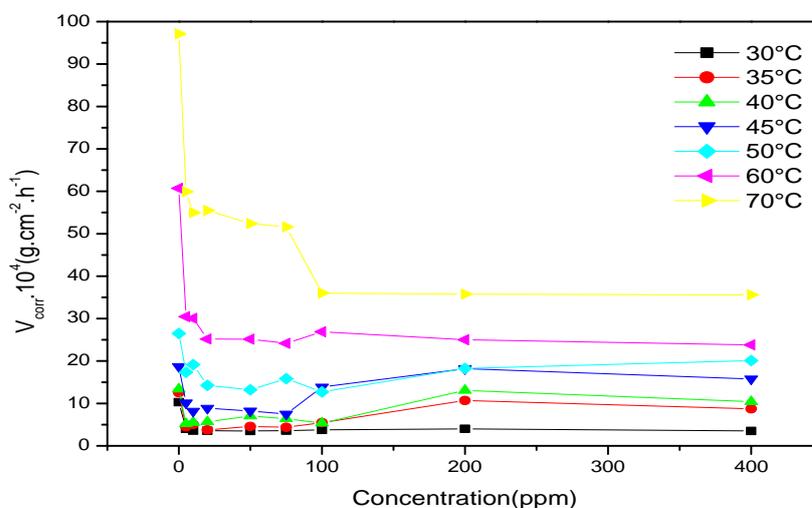


Figure IV.5. Vitesse de corrosion de l'acier DC06EK au contact d'une solution de H_2SO_4 , (0,1M) en fonction de concentration pour différentes températures.

Les résultats du tableau (IV.5) et de la figure (IV.5) montrent que quelque soit la concentration de l'inhibiteur (**Tyrosine**) utilisé, la vitesse de corrosion augmente en fonction de l'accroissement de température. Cette augmentation est très remarquable à partir de 45 °C. En ce qui concerne l'efficacité d'inhibition, les résultats du calcul en fonction de la concentration en inhibiteur et pour différents températures sont donnés dans le tableau (IV.6).

Tableau IV.6. Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de la concentration de **Tyrosine** pour différents températures.

Concentration (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie IE(%)						
	<i>Tyrosine</i>						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	61,2	64,1	60,9	45,9	34,5	49,8	50,3
10	65,0	59,8	58,6	56,3	27,7	50,4	43,4
25	65,4	69,9	57,7	52,6	46,2	58,5	42,8
50	66,0	63,5	47,4	56,0	50,07	58,58	46,03
75	65,2	65,0	52,1	59,9	40,3	60,1	46,9
100	63,6	56,3	59,9	25,8	52,1	55,6	62,9
200	61,0	14,7	2,3	27,3	31,1	58,7	63,2
400	65,9	30,5	22,3	15,7	24,2	60,7	63,3

Ce tableau montre des taux d'inhibitions **meilleurs** par rapport à ceux obtenus par la **Phénylalanine** et nous estimons que la concentration optimale est autour de 75 ppm où le taux d'inhibition dépasse les 60 % à des températures de 30, 35 et 60°C.

Pour des concentrations élevées (voir figure IV.6), l'efficacité inhibitrice atteint une certaine saturation.

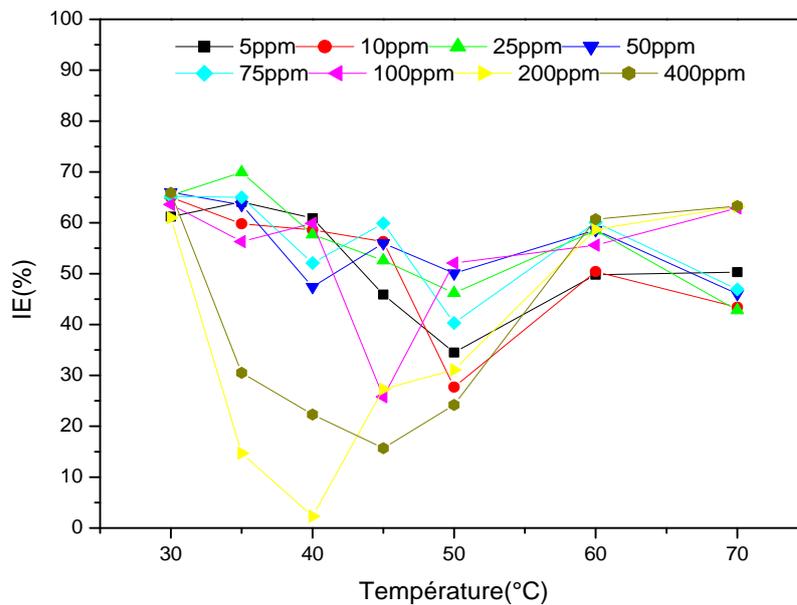


Figure IV.6. Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de températures pour différentes concentrations(Tyrosine)

IV.3. ETUDE DE L'EFFET DE SYNERGIE

Nous étudions ici, l'effet de l'ajout de certains composés (NaCl, NaI et NaNO₃) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu d'acide H₂SO₄ (0,1 M), en absence et en présence de différentes concentrations des acides aminés (**Phénylalanine** et **Tyrosine**).

Les résultats obtenus, à 30 °C et pour une durée d'immersion de trois heures, sont données dans les tableaux (IV.7) , (IV.8) et (IV.9).

Tableau. IV.7. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en présence de différentes concentrations de NaCl, et NaI et NaNO₃, en milieu H₂SO₄ (0,1M).

Conc. en ppm	NaCl		NaI		NaNO ₃	
	V. 10 ⁴ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	V. 10 ⁴ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	V. 10 ⁴ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)
0	10,30	-	10,30	-	10,30	-
2	4,14	59,8	3,31	67,8	2,45	76,2
5	3,41	66,8	4,60	55,3	3,16	69,3
10	3,95	61,6	7,29	29,2	7,70	25,2

Ces résultats (tableau IV.7) montrent une certaine inhibition de corrosion de l'acier quand on applique uniquement les composés ayant un effet synergétique.

Dans la suite de cette étude, nous fixons des concentrations de 2ppm pour le NaI et NaNO₃ et 5 ppm pour le NaCl , en raison des efficacités d'inhibition obtenues.

Les tableaux (IV.8) et (IV.9), montrent les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des acides aminés, utilisés, et en présence de NaCl , de NaI et du NaNO₃.

Tableau IV.8. Effet synergétique de NaCl, NaI et NaNO₃ sur la perte du poids, la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de la **Phénylalanine**.

Conc. Inhibiteur (ppm)	Phénylalanine					
	+ 5ppm en NaCl		+ 2ppm en NaI		+ 2ppm en NaNO₃	
	$V_{\text{corr}} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE(%)	$V_{\text{corr}} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE(%)	$V_{\text{corr}} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE(%)
0	10,30	–	10,30	–	10,30	–
5	5,18	49,7	4,16	59,6	5,98	41,9
10	5,10	50,5	4,28	58,4	5,33	48,3
25	3,70	64,1	4,44	56,9	4,52	56,1
50	3,75	63,6	4,35	57,8	4,33	58,0
75	3,10	69,9	3,16	69,3	2,54	75,33
100	3,08	70,1	2,79	72,9	2,80	72,8
200	2,69	73,9	3,06	70,3	3,10	68,9
400	2,75	73,3	2,54	75,3	3,16	69,3

Les courbes de la figure (IV.7), montrent que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont supérieures à celles obtenues en présence des produits inhibiteurs seuls. Ce comportement pourrait être attribué à l'action des composés ayant un effet synergétique.

Autrement dit, l'effet synergétique qu'exerce les composés NaCl, NaI et NaNO₃ sur le pouvoir inhibiteur de la **Phénylalanine**, peut être expliqué par le fait que l'addition de ces composés stabilise le film adsorbé sur la surface de l'acier. Ce film peut être le résultat des interactions entre les molécules de l'inhibiteur et les anions présents (Cl⁻, I⁻ et NO₃⁻).

Aussi, l'efficacité inhibitrice atteint des valeurs satisfaisantes à une concentration de 100 ppm en inhibiteur et après l'ajout des composés synergétiques.

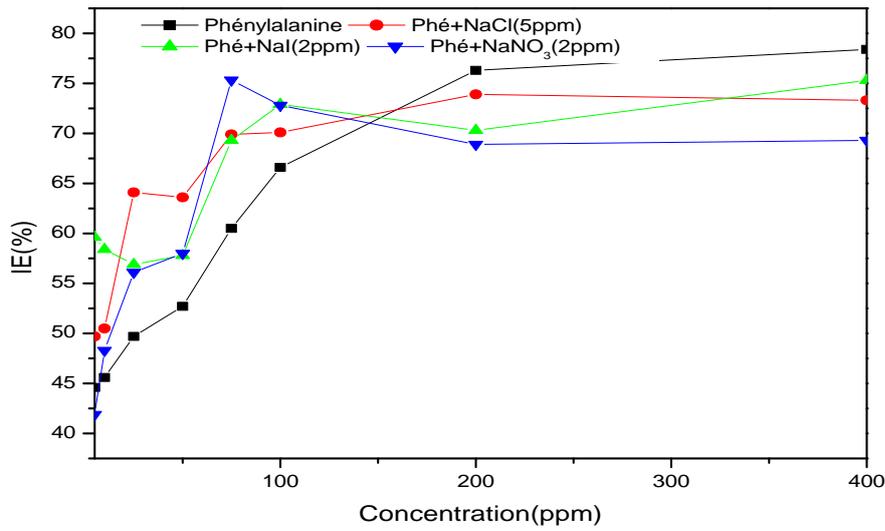


Figure IV.7. Effet de synergie de NaCl, NaI et NaNO₃ sur l'efficacité inhibitrice de la Phénylalanine en fonction de la concentration.

En ce qui concerne, l'autre inhibiteur qui est la Tyrosine, l'effet synergétique exercé sur celui-ci, est mentionné sur le tableau (IV.9) et illustré sur la figure (IV.8).

Tableau IV.9. Effet synergétique de NaCl, NaI et NaNO₃ sur la perte du poids, la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de la Tyrosine.

Conc. Inhibiteur (ppm)	Tyrosine					
	+ 5ppm en NaCl		+ 2ppm en NaI		+ 2ppm en NaNO ₃	
	$V_{corr} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	$V_{corr} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)	$V_{corr} \cdot 10^4$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)
0	10,30	—	10,30	—	10,30	—
5	3,91	62,0	2,25	78,1	3,87	62,4
10	3,69	64,2	2,00	80,5	3,66	64,4
25	3,52	65,8	2,18	78,8	3,54	65,5
50	3,20	68,9	1,51	85,3	3,37	67,3
75	4,70	54,4	1,95	81,0	6,62	35,7
100	5,27	48,8	3,62	64,8	7,12	30,8
200	8,00	22,3	5,87	43,0	7,42	28,0
400	8,23	20,1	7,20	30,0	7,50	27,1

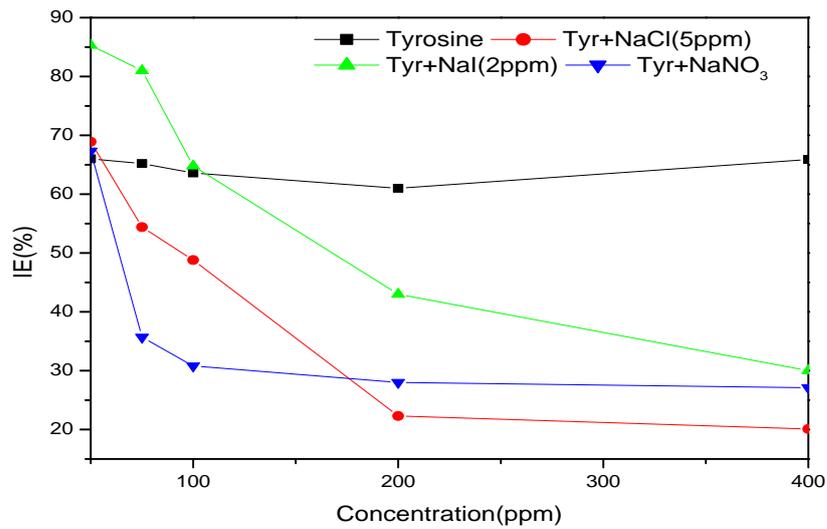


Figure IV.8. Effet de synergie de NaCl, NaI et NaNO₃ sur l'efficacité inhibitrice du **la Tyrosine** en fonction de la concentration.

De même, les résultats du tableau (IV.9) et les courbes de la figure (IV.8) montrent que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont aussi supérieures en présence des composés synergétiques, et l'efficacité inhibitrice atteint des valeurs satisfaisantes à une concentration de 75 ppm en inhibiteur et après l'ajout des composés synergétiques.

Aussi, l'efficacité inhibitrice, en présence des composés synergétiques, s'avère meilleure dans le cas de **la Tyrosine** par rapport à **la Phénylalanine**.

Tableau IV.10. Effet synergétique de NaI(2ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminés.

Concentration(ppm)	Inhibiteurs			
	Phénylalanine		Tyrosine	
	IE (%) sans NaI	IE(%) + 2ppm de NaI	IE(%) sans NaI	IE (%) + 2 ppm de NaI
0	-	-	-	-
5	44,6	59,6	61,2	78,1
10	45,6	58,4	65,0	80,5
25	49,7	56,9	65,4	78,8
50	52,7	57,8	66,0	85,3
75	60,5	69,3	65,2	81,0
100	66,6	72,9	63,6	64,8
200	76,3	70,3	61,0	43,0
400	78,4	75,3	65,9	30,0

Les courbes représentatives des résultats de l'efficacité du tableau (IV.10), sont illustrées sur la figure (IV.9), ci-dessous

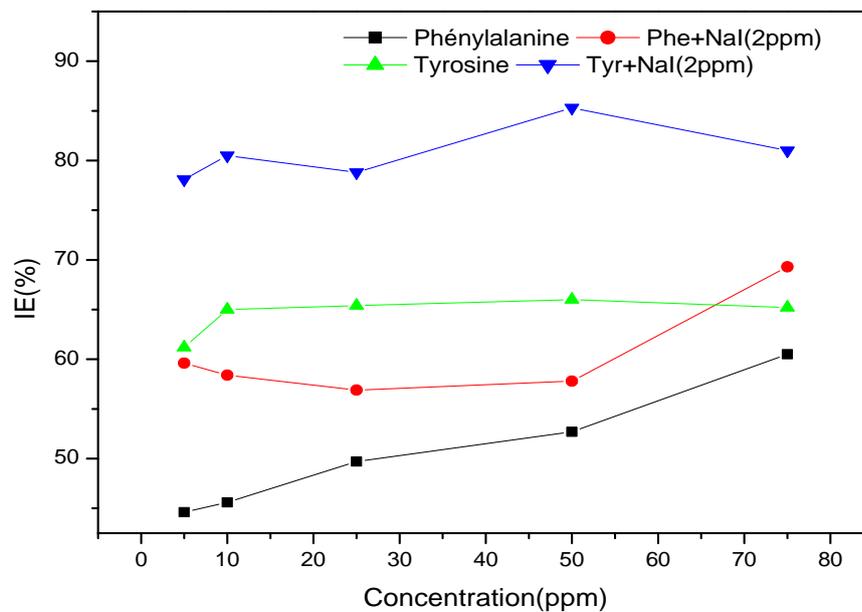


Figure IV.9. Comparaison entre l'efficacité des deux inhibiteurs sans et avec l'effet de synergie de NaI pour des concentrations de 5 à 75 ppm.

IV.4. MESURES ELECTROCHIMIQUES

IV.4.1. Sans inhibiteur

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète pour l'étude du phénomène de corrosion et de son inhibition.

IV.4.1.1. Comportement de l'électrode à l'abandon

L'électrode de travail subit d'abord un traitement de surface avant son introduction dans la cellule électrochimique contenant la solution électrolytique. Aucune agitation n'est opérée sur la solution ; le milieu étant stagnant.

On laisse le système, en circuit ouvert, durant 20 minutes, temps nécessaire pour qu'un état stationnaire soit atteint. Après quoi, on polarise l'électrode de travail.

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par le chronopotentiogramme de la figure (IV.10). Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion libre de l'électrode de travail DC06EK en contact d'une solution de H_2SO_4 (0.1M).

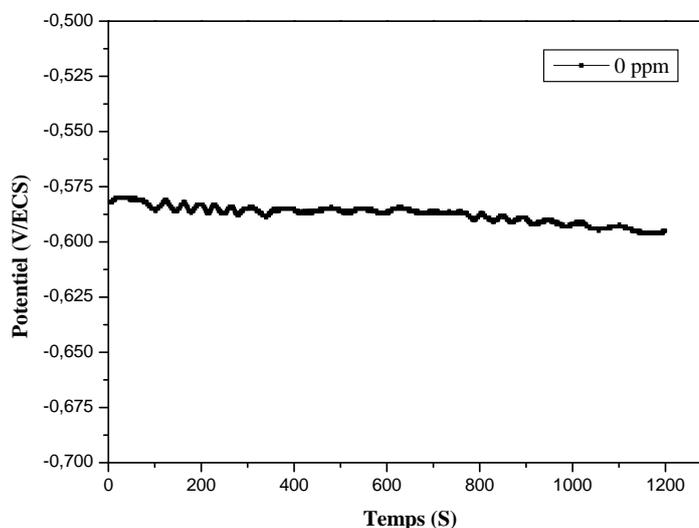


Figure IV.10. Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution aérée de H_2SO_4 (0.1M) Sans inhibiteur.

Le potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'électrode de travail évolue lentement et une certaine stabilité est obtenue à partir de 15 min d'immersion.

Dans la suite de cette étude, une durée de 20 minutes d'immersion est choisie pour la stabilisation du potentiel.

IV.4.2. Action des inhibiteurs

Dans ce cas, on a utilisé la **Phénylalanine** et la **Tyrosine**, comme produits inhibiteurs de corrosion.

IV.4.2.1. Action de la Phénylalanine

A. Comportement de l'acier à l'OCP en présence de Phénylalanine

Après l'ajout de l'inhibiteur Phénylalanine, nous remarquons sur la figure (IV.11) que les courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) changent très peu de part et d'autre par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action mixte de l'inhibiteur.

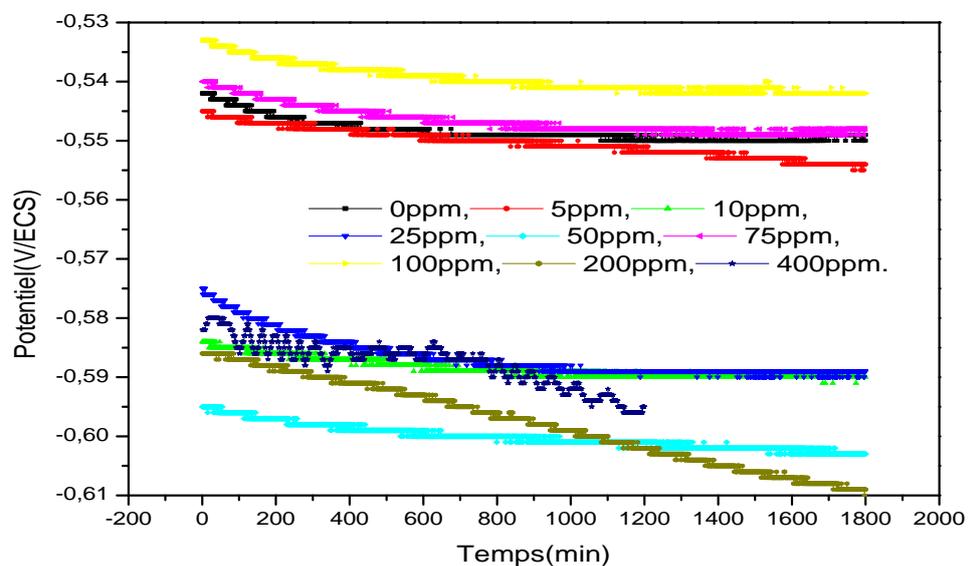


Figure IV.11. Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations en **Phénylalanine**.

B .Méthode de TAFEL

La figure (IV.12), présente les courbes de polarisation semi-logarithmique de l'acier DC06EK au contact du milieu H_2SO_4 (0.1M), sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.

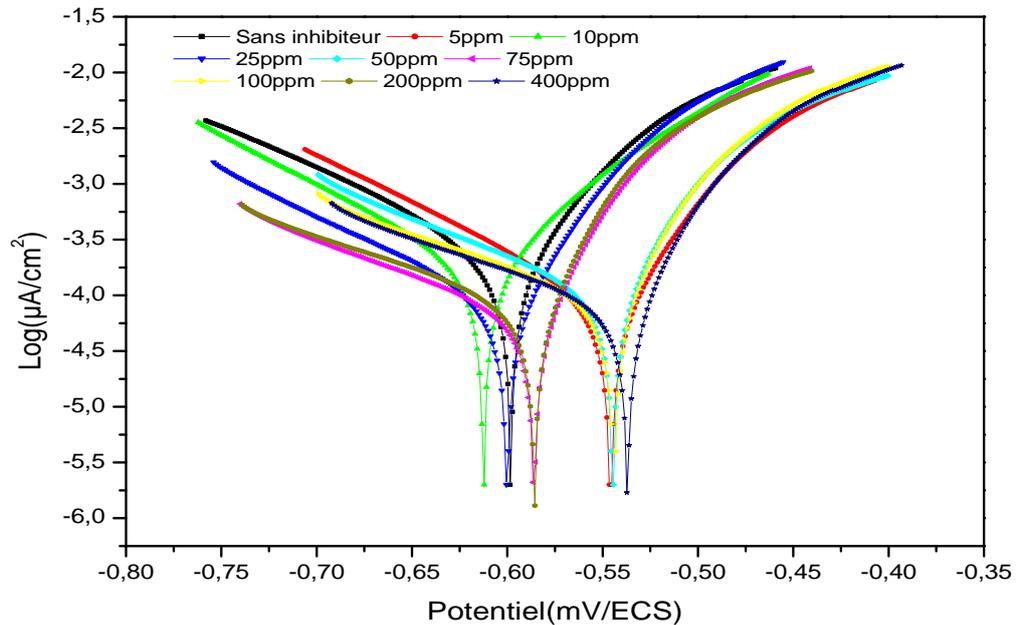


Figure IV.12. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de **Phénylalanine** .

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau (IV.11)

Tableau IV.11. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations en **Phénylalanine**.

Conc. Inhib (. ppm)	E (i=0) (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mV)	Bc (mV)	IE%
Blanc $H_2SO_4(0.1M)$	-600,4	175,6	56,1	-107,8	--
5	-548,0	96,2	49,5	-108,1	45,18
10	-547,0	93,9	43,9	-144,8	46,52
25	-546,5	75,9	39,5	-147,4	56,77
50	-539,2	70,0	39,3	-166,1	60,13
75	-614,3	65,5	69,1	-106,7	62,69
100	-602,3	64,6	47,8	-125,6	63,18
200	-588,2	55,6	37,5	-146,5	68,33
400	-588,0	51,6	39,5	-169,9	70,57

Notons ici, que l'efficacité d'inhibition (IE %) est calculé par la formule donnée en équation (III.1)

Le tableau (IV.11) montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement vers des valeurs plus au moins mixte, après l'ajout de l'inhibiteur (Phénylalanine). Ceci nous laisse penser d'une action anodique de l'inhibiteur.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, calculées à partir des courants de corrosion, extraits des courbes de polarisation, oscillent entre 40 et 70%. Ce résultat semble d'être intéressant

C. Méthode de résistance de polarisation linéaire (Phénylalanine)

Une autre méthode potentiostatique est utilisée afin d'évaluer l'efficacité d'inhibition de la Phénylalanine en se basant sur la mesure de la résistance de polarisation (R_p).

La figure (IV.13) présente les courbes de polarisation *de* R_p (Phénylalanine) de l'acier DC06EK au contact du milieu $H_2SO_4(0.1M)$, sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.

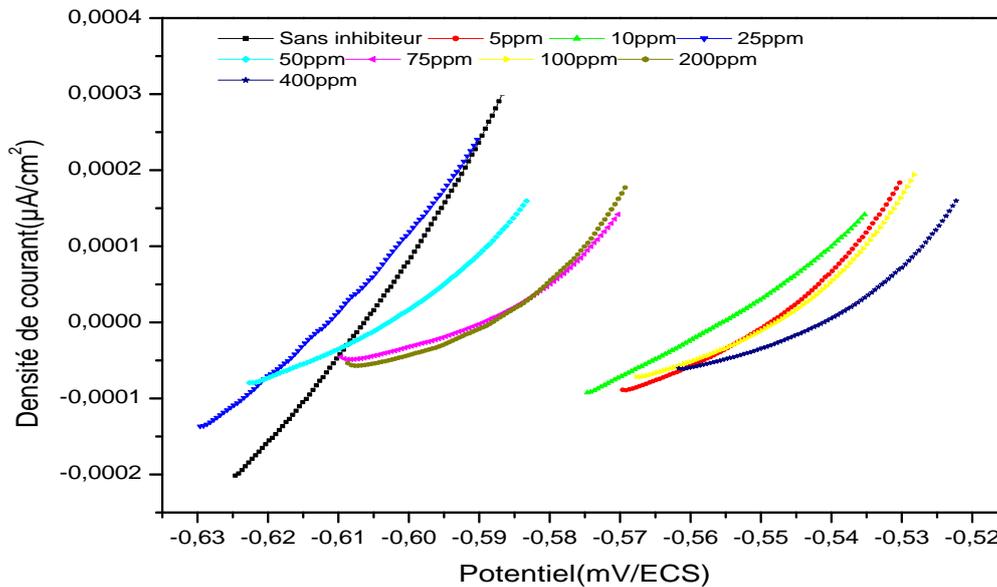


Figure IV.13. Les Courbes de polarisation de R_p (Phénylalanine), obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC06EK immergé dans $H_2SO_4(0.1 M)$.

Les valeurs de résistance de polarisation (R_p), extraites de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition calculées, sont donnés sur la tableau (IV.12), ci-dessous.

Tableau V.12. Les valeurs du R_p pour l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations en **Phénylalanine**.

Conc.(ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
$R_p(\text{Ohm.cm}^2)$	72,4	146,8	162,9	195,9	188,5	110,3	184,3	192,6	206,3
Efficacité (%)	--	50,71	55,5	61,05	61,60	61,05	60,71	62,41	64,90

Les résultats du tableau (IV.12) , montrent qu'une concentration de 75ppm de la **Phénylalanine** peut assurer une protection d'environ 61 % du métal dans un milieu de H_2SO_4 (0.1M) Ce résultat est en accord à celui trouvé précédemment par la technique de Tafel.

IV.4.2.2. Action de Tyrosine

A.Comportement de l'acier à l'OCP en présence de (Tyrosine)

Dans les mêmes conditions opératoires citées ci-dessus, nous allons procéder à tester un autre inhibiteur (**Tyrosine**). Les résultats graphiques obtenus sont présentés sur la figure (IV.14) ci-dessous.

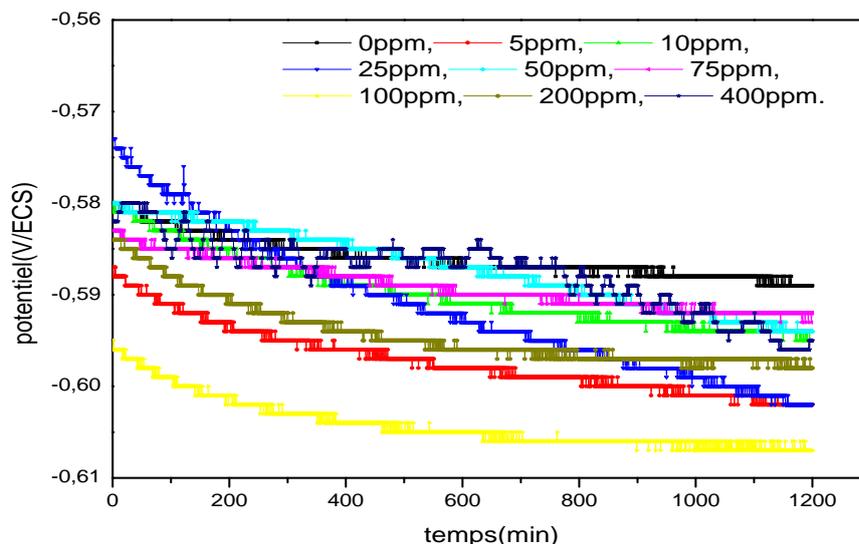


Figure IV.14. Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations en **Tyrosine**.

Nous remarquons sur la figure (IV.14) que les courbes de l'OCP changent vers des valeurs moins négatives par rapport à celle de la courbe obtenue en absence de l'inhibiteur. Ceci peut nous donner aussi une idée sur l'action mixte de l'inhibiteur.

Les courbes de polarisations de Tafel, sont données sur la figure (IV.15) et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.13).

B. Méthode de TAFEL(avec Tyrosine)

La figure (IV.14), représente les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC06EK au contact du milieu $H_2SO_4(0.1M)$, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur.

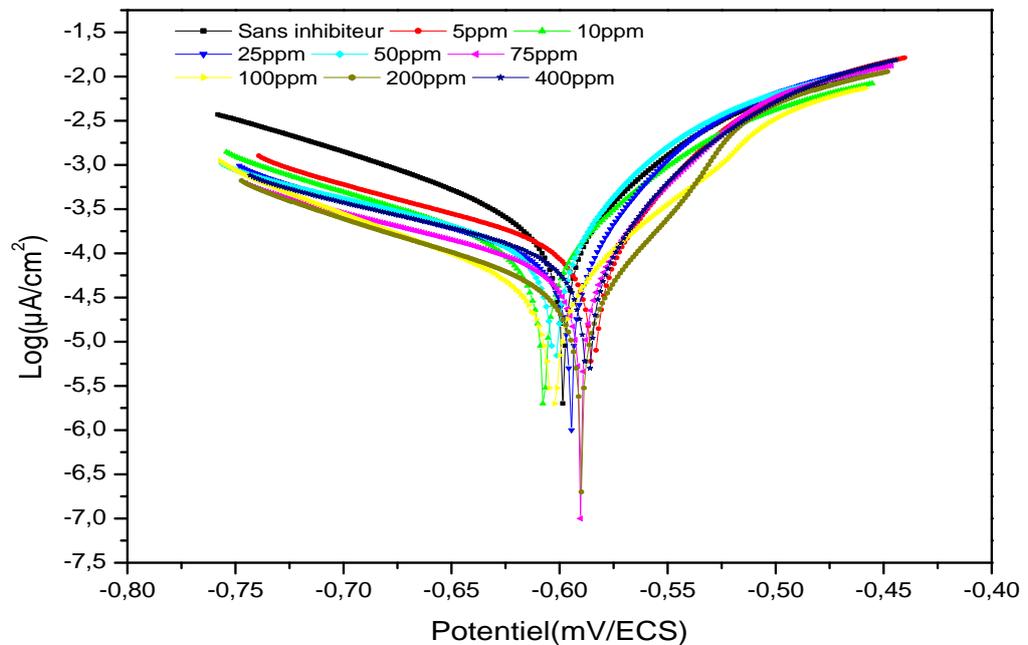


Figure IV.15. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ sans et avec addition de différentes concentrations de **Tyrosine**.

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau(IV.13).

Tableau IV.13. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations en Tyrosine.

Conc. Inhibiteur (ppm)	$E(i=0)$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mV)	Bc (mV)	IE (%)
Blanc H_2SO_4 (0.1M)	-603,8	175,6	56,1	-107,8	---
5	-589,3	80,9	42,1	-165,9	53,92
10	-604,7	71,4	44,0	-162,4	59,29
25	-592,4	70,8	43,5	-185,1	59,68
50	-592,2	54,8	36,2	-69,4	68,78
75	-597,0	49,7	40,2	-153,9	71,65
100	-586,4	51,5	43,4	-152,1	70,66
200	-609,3	47,5	58,5	-133,0	72,91
400	-605,2	38,0	54,9	-111,0	78,34

Le tableau (IV.13) montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement vers des valeurs plus négatives, après l'ajout de l'inhibiteur (**Tyrosine**). Ceci nous laisse confirmer de l'action cathodique de l'inhibiteur.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, calculées à partir des courants de corrosion, extraits des courbes de polarisation, oscillent entre 50 et 80% et une concentration de 75ppm est suffisante pour donner une protection d'environ 71,65%. Ce résultat semble d'être intéressant.

C. Méthode de résistance de polarisation linéaire (avec Tyrosine)

La mesure de la résistance de polarisation (R_p) dans un domaine restreint en potentiel (± 20 mV/ E_{corr}) et dont la vitesse de balayage est de l'ordre 0,2 mV/s, donne les courbes qui sont illustrées sur la figure (IV.16) et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.14)

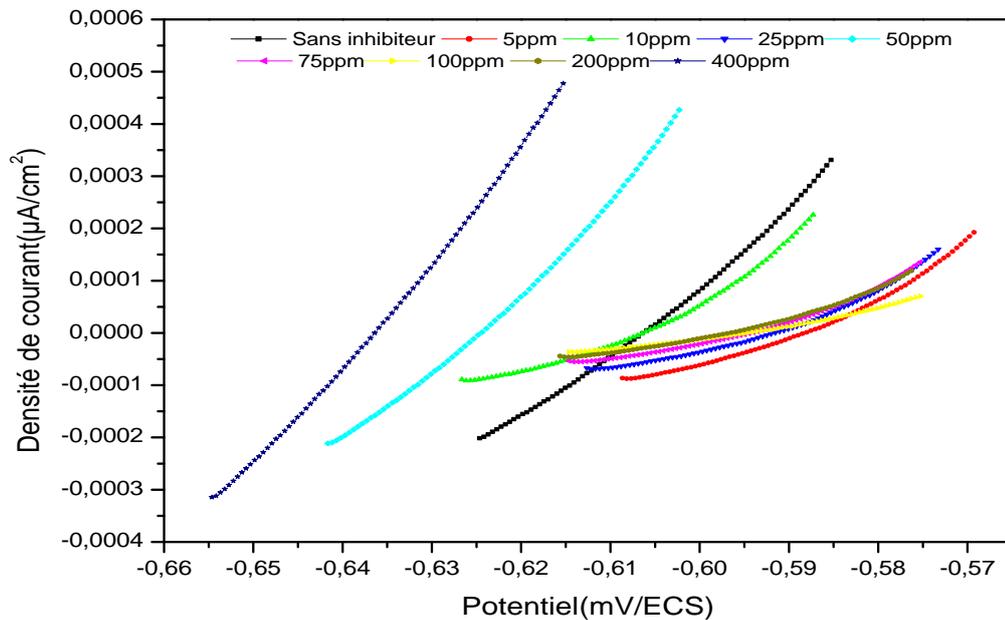


Figure IV.16. Les Courbes de polarisation de R_p (Tyrosine), obtenues à ± 20 mV/ECS de l'acier DC06EK immergé dans H_2SO_4 (0.1 M).

Tableau IV.14. Les valeurs du R_p pour l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de **Tyrosine**.

Conc.Inhib. (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	72,4	198,0	160,3	242,1	257,1	290,1	287,6	334,4	394,6
Efficacité (%)	-	63,43	54,83	70,09	71,84	75,05	74,83	78,35	81,65

Les résultats du tableau (IV.14), montrent qu'une concentration de 75ppm du **Tyrosine** peut assurer une protection d'environ 75,05 % du métal dans un milieu de H_2SO_4 (0.1M). Ce résultat confirme celui trouvé précédemment (par la technique de Tafel).

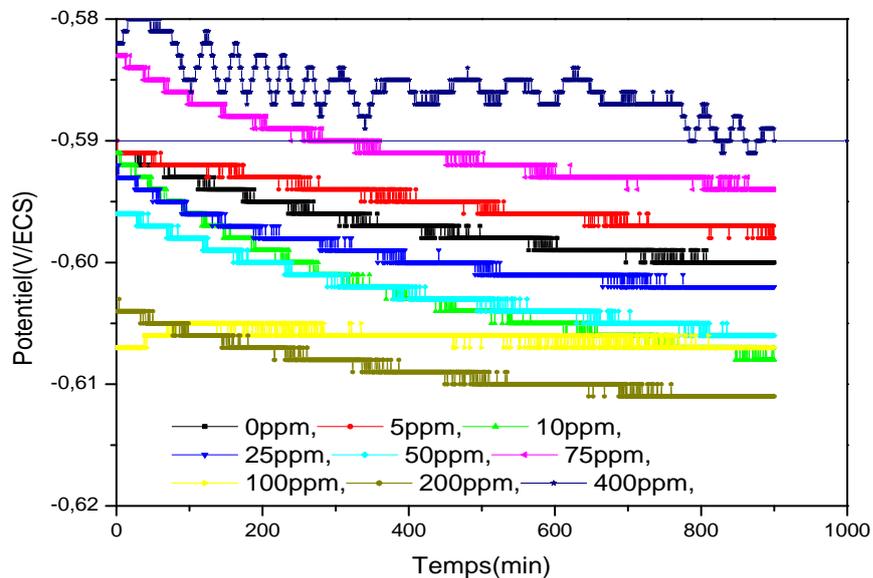
IV.4.3.L'effet de synergie par potentiométrie

Afin d'améliorer le taux d'inhibition de la **Phénylalanine** et de la **Tyrosine**, on a ajouté du **NaI**, comme produit ayant une certaine synergie sur le pouvoir inhibiteurs des acides aminés.

Les courbes de l'OCP et les résultats obtenus à partir des mesures de Tafel et Résistance de polarisation sont données sur les figures (IV.17), (IV.18) et les tableaux (IV.15) (IV.16) ci-dessous.

A. Comportement de l'acier à l'OCP en présence de (Phénylalanine+ NaI)

Après l'ajout de l'inhibiteur **Phénylalanine +NaI**, nous remarquons sur la figure (IV.17) que les courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) changent très peu de part et d'autre par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action mixte de l'inhibiteur a tendance cathodique.



*Figure IV.17. Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations en produit inhibiteur **Phénylalanine+ NaI**.*

B. Méthode de TAFEL(avec Phénylalanine + NaI)

La figure (IV.18), représente les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC06EK au contact du milieu H_2SO_4 (0.1M), sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur **Phénylalanine+ NaI**.

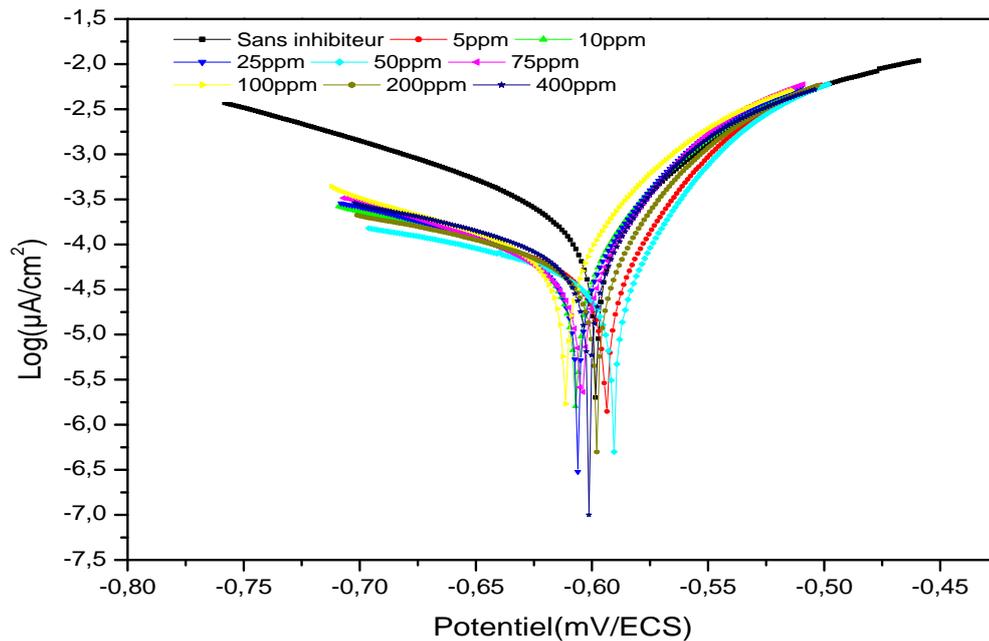


Figure IV.18. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ sans et avec addition de différentes concentrations de **Phénylalanine+ NaI**.

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau(IV.15).

Tableau IV.15. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ sans et avec addition de différentes concentrations en **Phénylalanine+ NaI**.

Conc. Inhib. (ppm)	E (i=0) (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mV)	Bc (mV)	IE%
Blanc $H_2SO_4(0,1M)$	-600,4	175,6	56,1	-107,8	---
5	-613,8	73,3	40,0	-136,8	58,25
10	-609,0	65,4	40,4	-167,9	62,75
25	-608,3	61,3	37,8	-146,0	65,09
50	-606,8	48,8	33,9	-116,7	72,20
75	-600,4	54,3	34,8	-162,5	69,07
100	-596,2	43,7	32,8	-134,6	75,11
200	-603,6	51,2	36,3	-153,6	70,82
400	-593,1	42,2	32,5	-176,9	75,96

Le tableau (IV.15) montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace vers des valeurs plus cathodique , après l'ajout du NaI.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, calculées à partir des courants de corrosion, extraits des courbes de polarisation, oscillent entre 50 et 75 % et une concentration de 75 ppm est suffisante pour donner une protection d'environ 69,07 %. Ce résultat semble d'être intéressant.

C. Méthode de résistance de polarisation linéaire (avec Phénylalanine+NaI)

Les résultats de la mesure de la résistance de polarisation(R_p) dans un domaine restreint en potentiel (± 20 mV/ E_{corr}) et dont la vitesse de balayage est de l'ordre 0,2 mV/s obtenus sont résumés dans le tableau (IV.16)

Tableau IV.16. Les valeurs du R_p pour l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations en Phénylalanine + NaI .

Conc.Inhib. (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
$R_p(\text{Ohm.cm}^2)$	72.4	170.1	217.1	214.3	243.2	249.9	290.1	298,4	350.3
Efficacité (%)	-	57,45	66,74	66,21	70,23	71,03	75,04	75,74	79,33

D .Comportement de l'acier à l'OCP en présence de (Tyrosine+ NaI)

Après l'ajout de l'inhibiteur Tyrosinee +NaI, nous remarquons sur la figure (IV.17) que les courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) changent très peu de part et d'autre par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action mixte de l'inhibiteur.

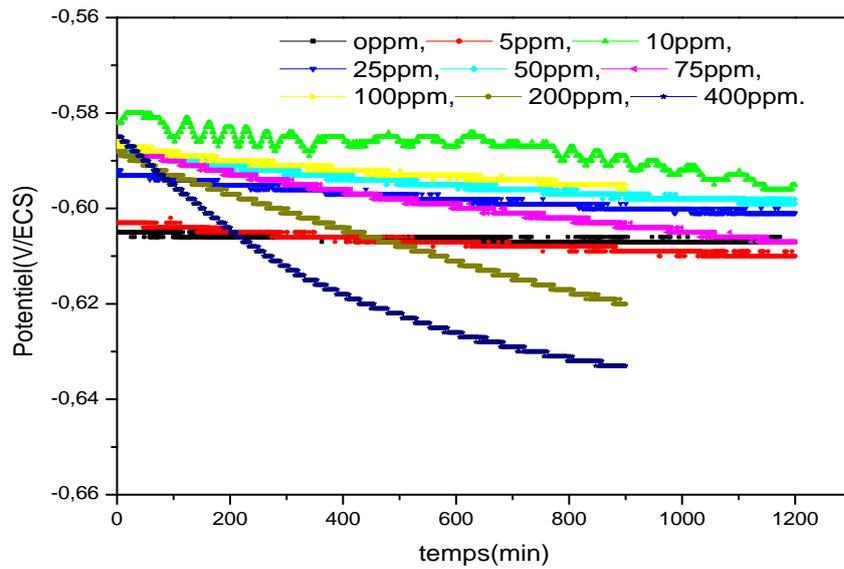


Figure IV.19. Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0.1M) contenant différentes concentrations en produit inhibiteur **Tyrosine+ NaI**.

E . Méthode de TAFEL(avec Tyrosine+ NaI)

La figure (IV.18), représente les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC06EK au contact du milieu H_2SO_4 (0.1M), sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur **Tyrosine + NaI**.

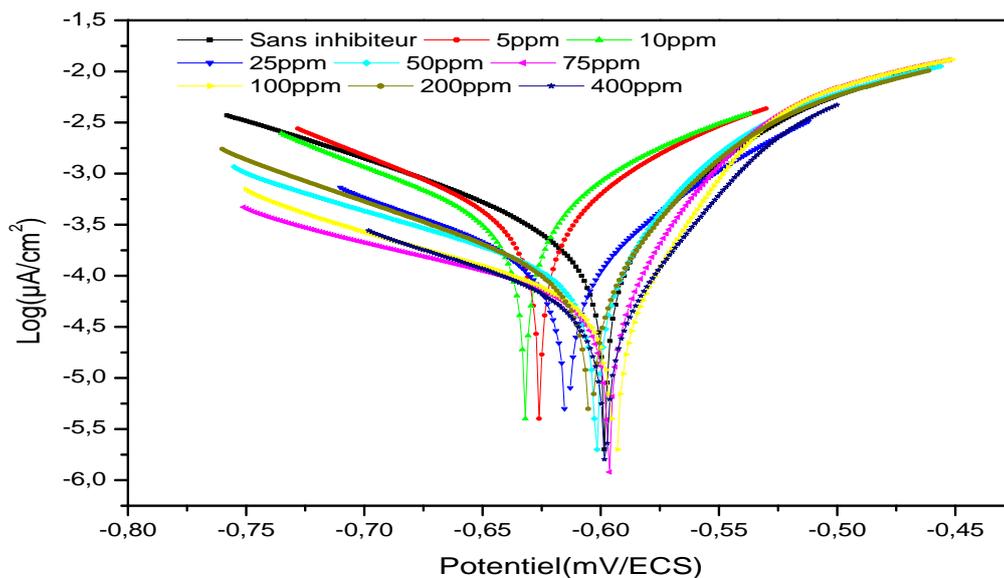


Figure IV.20. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de **Tyrosine+ NaI**.

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau(IV.17).

Tableau I V.17. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ sans et avec addition de différentes concentrations en **Tyrosine+ NaI**.

Conc. Inhib. (ppm)	E (i=0) (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mV)	Bc (mV)	IE%
Blanc $H_2SO_4(0.1M)$	-600,4	175,6	56,1	-107,8	---
5	-606,3	88,1	45,0	-121,3	49,82
10	-604,3	85,0	39,3	-133,7	51,59
25	-598,9	58,4	35,5	-184,7	66,74
50	-596,1	53,0	35,7	-148,5	69,81
75	-600,1	49,5	43,1	-137,4	71,81
100	-616,3	80,7	66,9	-122,5	53,99
200	-627,9	104,5	73,7	-109,2	40,46
400	-634,2	106,8	70,7	-114,3	39,13

F . Méthode de résistance de polarisation linéaire (avec Tyrosine+NaI)

Les résultats de la mesure de la résistance de polarisation(R_p) dans un domaine restreint en potentiel (± 20 mV/ E_{corr}) et dont la vitesse de balayage est de l'ordre 0,2 mV/s obtenus sont résumés dans le tableau (IV.18)

Tableau IV.18. Les valeurs du R_p pour l'acier DC06EK dans $H_2SO_4(0.1M)$ sans et avec addition de différentes concentrations en **Tyrosine + NaI**.

Conc.Inhib. (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
$R_p(Ohm.cm^2)$	72.40	136.39	167.22	250.23	277.02	285,16	162.37	117,3	105,1
Efficacité (%)	-	46,91	56,70	71,06	73,86	74,61	55,22	38,3	31,15

D'après les résultats obtenus par les techniques de Tafel et de R_p , nous remarquons , d'une manière générale une certaine amélioration après l'ajout de 2 ppm en NaI.

IV.5. ETUDE COMPARATIVE

A. Sans NaI

Les tableaux (IV.19) et (IV.20), présentent une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0,1M), en présence de différentes concentrations des produits inhibiteurs (**la Phénylalanine** et la **Tyrosine**).

Tableau IV.19. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice (Phénylalanine), obtenues par les trois techniques sans NaI

Concentration (ppm)	Efficacité IE (%) Phénylalanine		
	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique
5	45,18	50,71	44,6
10	46,52	55,5	45,6
25	56,77	61,05	49,7
50	60,13	61,60	52,7
75	62,69	61,05	60,5
100	63,18	60,71	66,6
200	68,33	62,41	76,3
400	70,57	64,90	78,4

Les courbes représentatives des résultats de l'efficacité du tableau (IV.19), sont illustrées sur la figure(IV.21), ci-dessous

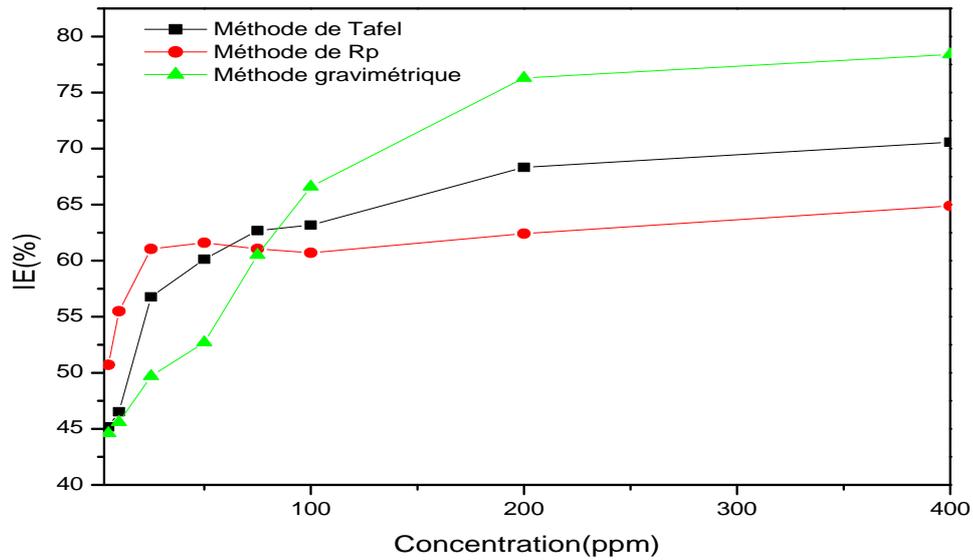


Figure IV.21. Efficacité d'inhibition, évalué par les trois méthodes, en fonction de la concentration de la *Phénylalanine*

Tableau IV.20. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice (*Tyrosine*), obtenues par les trois techniques

Concentration (ppm)	Efficacité IE (%) Tyrosine		
	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique
5	53,92	63,43	61,2
10	59,29	54,83	65,0
25	59,68	70,09	65,4
50	68,78	71,84	66,0
75	71,65	75,05	65,2
100	70,66	74,83	63,6
200	72,91	78,35	61,0
400	78,34	81,65	65,9

Les courbes représentatives des résultats de l'efficacité du tableau (IV.20), sont illustrées sur la figure (IV.22), ci-dessous

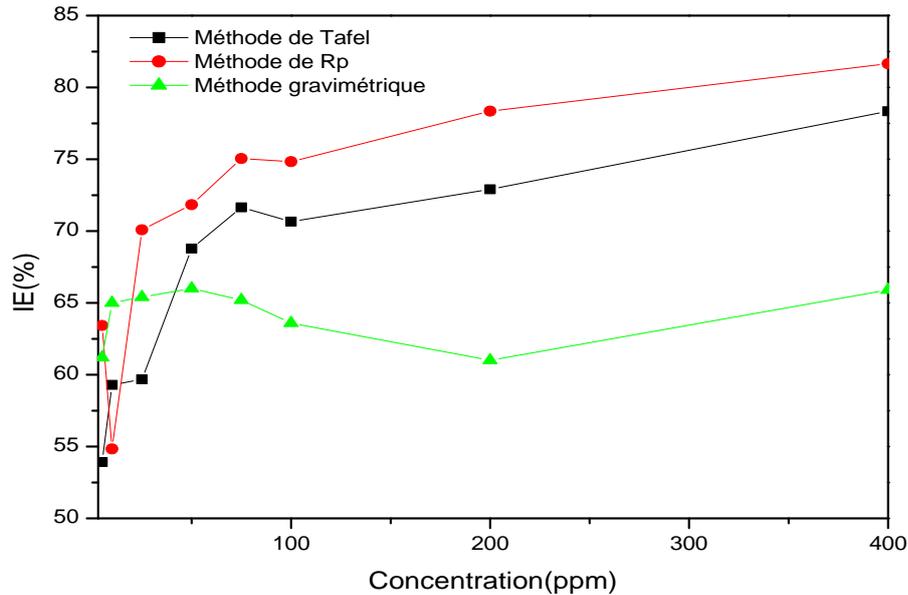


Figure IV.22. Efficacité d'inhibition, évalué par les trois méthodes, en fonction de la concentration de la Tyrosine

Le tableau(IV.19) et la figure (IV.21), montrent qu'une concentration de 75 ppm en produit inhibiteur (**Phénylalanine**) assure ainsi une protection qui dépasse 60 % .

Par contre les résultats relatifs à la Tyrosine montrent une protection qui dépasse 65 % à 75ppm. Ces résultats sont en bon accord par les différentes techniques de mesures .

Notons ici, que les résultats obtenus par les trois techniques, montrent que la Tyrosine est meilleure en termes d'efficacité d'inhibition par rapport à la Phénylalanine.

B . Avec NaI

Les tableaux (IV.21) et (IV.22), présentent une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, de l'acier DC06EK dans une solution de H_2SO_4 (0,1M), en présence de différentes concentrations des produits inhibiteurs (**la Phénylalanine** et **la Tyrosine**) avec 2 ppm en NaI.

Tableau IV.21. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice de(Phénylalanine +NaI)et celle de (Tyrosine +NaI), obtenues par les trois techniques

Concentration (ppm)	Phénylalanine +2ppm de NaI			Tyrosine +2ppm de NaI		
	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique
0	----	----	----	----	----	----
5	58,25	57,45	59,6	49,82	46,91	78,1
10	62,75	66,74	58,4	51,59	56,70	80,5
25	65,09	66,21	56,9	66,74	71,06	78,8
50	72,20	70,23	57,8	69,81	73,86	85,3
75	69,07	71,03	69,3	71,81	74,61	81,0
100	75,11	75,04	72,9	53,99	55,22	64,8
200	70,82	75,74	70,3	40,46	38,30	43,0
400	75,96	79,33	75,3	39,13	31,15	30,0

Les courbes représentatives des résultats de l'efficacité du tableau (IV.21), sont illustrées sur les figures (IV.23),(IV.24), ci-dessous

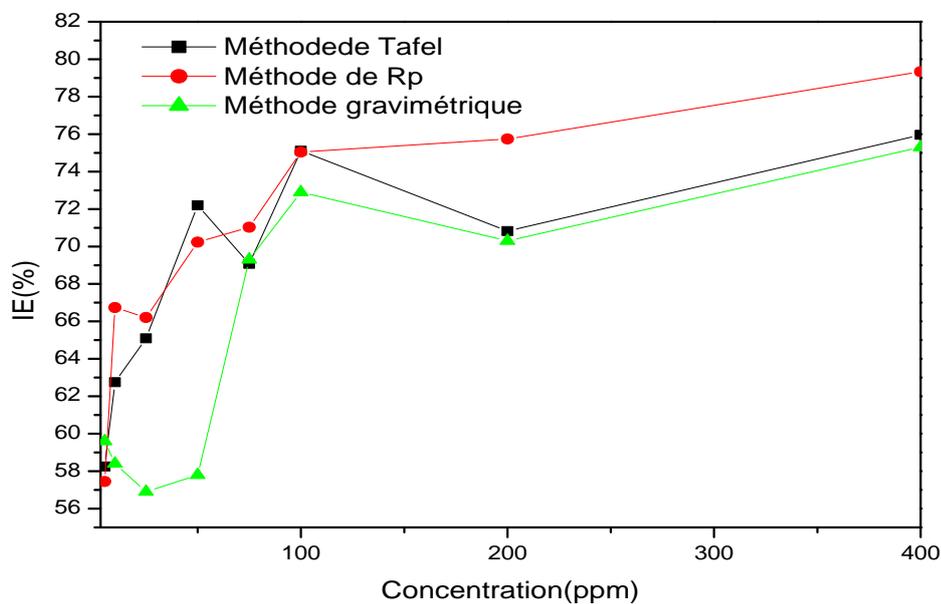


Figure IV.23. Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Phénylalanine+NaI).

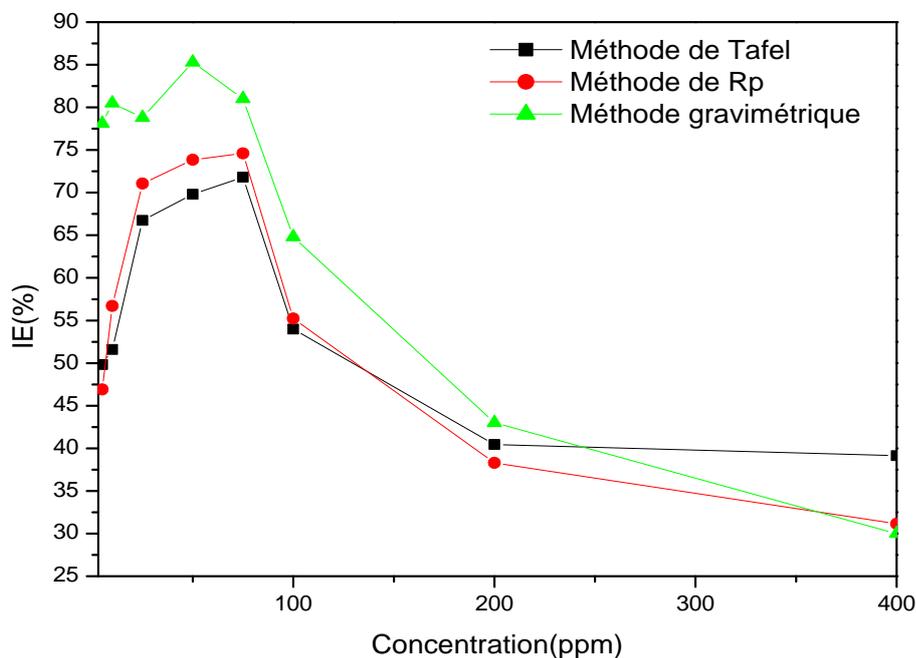


Figure IV.24. Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Tyrosine+NaI).

Notons enfin, que les résultats obtenus par la technique de Rp, sont en bon accord avec les résultats obtenus par la technique de gravimétrie et ils sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par la technique de Tafel

Ainsi que après l'ajout de NaI, les résultats obtenus par les trois techniques, montrent que **la Tyrosine** est meilleure en terme d'efficacité d'inhibition par rapport à **la Phénylalanine**.

IV.6. COMPARAISON RECAPITULATIVE

Les tableaux (IV.22) et (IV.23), et les figures (IV.25) et (IV.26) présentent une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations des produits inhibiteurs (**la Phénylalanine** et **la Tyrosine**) en absence et en présence de 2 ppm en NaI.

Tableau IV.22. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice (Phénylalanine et Phénylalanine +NaI), obtenues par les trois techniques.

Concentration (ppm)	Phénylalanine			Phénylalanine+2ppm NaI		
	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique
0	----	----	----	----	----	----
5	45,18	50,71	44,6	58,25	57,45	59,6
10	46,52	55,5	45,6	62,75	66,74	58,4
25	56,77	61,05	49,7	65,09	66,21	56,9
50	60,13	61,60	52,7	72,20	70,23	57,8
75	62,69	61,05	60,5	69,07	71,03	69,3
100	63,18	60,71	66,6	75,11	75,04	72,9
200	68,33	62,41	76,3	70,82	75,74	70,3
400	70,57	64,90	78,4	75,96	79,33	75,3

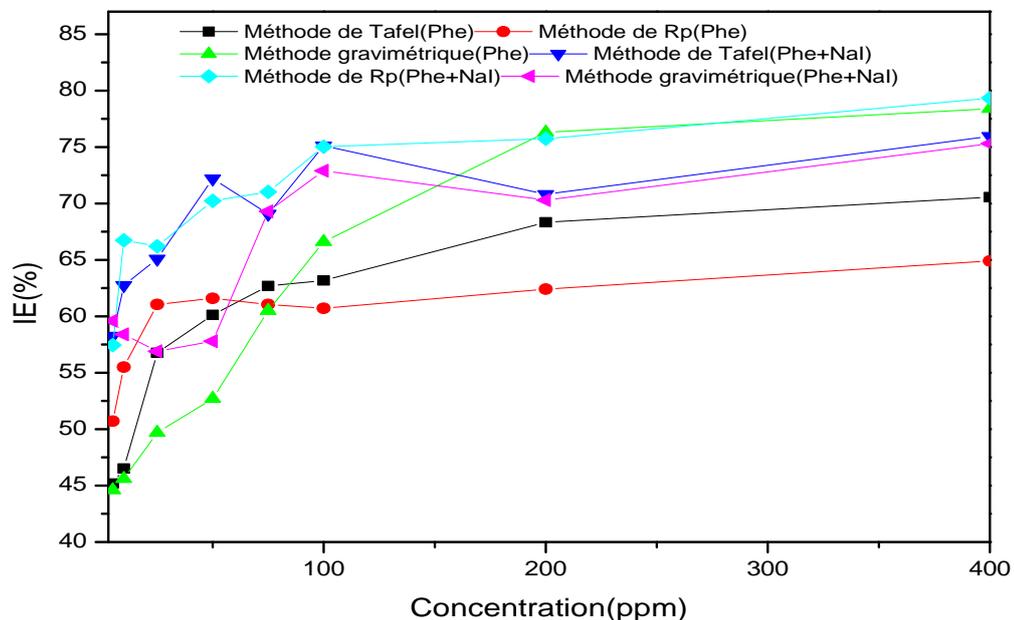


Figure IV.25. Efficacité d'inhibition, évaluée par les trois méthodes, en fonction de la concentration de (Phénylalanine et Phénylalanine+2ppm NaI).

Tableau IV.23. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice (Tyrosine et Tyrosine +NaI) obtenues par les trois techniques.

Concentration (ppm)	Tyrosine			Tyrosine+2ppm NaI		
	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique	Méthode de Tafel	Méthode de Rp	Méthode gravimétrique
0	----	----	----	----	----	----
5	53,92	63,43	61,2	49,82	46,91	78,1
10	59,29	54,83	65,0	51,59	56,70	80,5
25	59,68	70,09	65,4	66,74	71,06	78,8
50	68,78	75,05	66,0	69,81	73,86	85,3
75	71,65	57,05	65,2	71,81	74,61	81,0
100	70,66	74,83	63,6	53,99	55,22	64,8
200	72,91	78,35	61,0	40,46	38,30	43,0
400	78,34	81,65	65,9	39,13	31,15	30,0

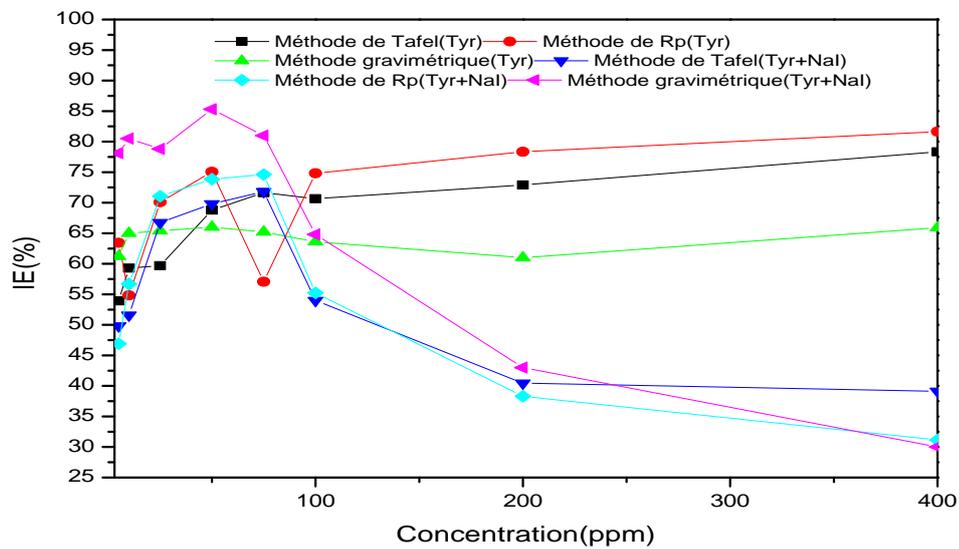


Figure IV.25. Efficacité d'inhibition, évalué par trois méthodes, en fonction de la concentration de (Tyrosine et Tyrosine+2ppm NaI).

Il est à noter que les résultats obtenus par les trois techniques et pour différentes concentrations, montrent que la Tyrosine est meilleure en termes d'efficacité d'inhibition par rapport à la phénylalanine.

Aussi, après l'ajout de 2 ppm en NaI, nous avons remarqué la dominance de la Tyrosine en matière d'efficacité d'inhibition.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement inhibiteur des substances biodégradables à base d'acide aminé, en l'occurrence : la Phénylalanine et la Tyrosine vis-à-vis de la corrosion d'un acier DC06EK au contact d'un milieu acide de H_2SO_4 (0.1 M).

Nous avons étudié aussi l'influence de la température et de l'effet synergétique de certains composés, comme NaCl, NaI et $NaNO_3$, sur l'inhibition de la corrosion.

Dans une première partie théorique, un certain nombre de concepts nécessaires à cette étude, a été présenté et portant sur la connaissance de la corrosion des métaux, particulièrement le fer et ses alliages. Les inhibiteurs de corrosion surtout les acides aminés et les méthodes d'étude ont été encore abordés dans cette partie.

Dans la seconde partie expérimentale, nous avons d'abord présenté le dispositif et les conditions opératoires adoptés pour mener cette étude. Ensuite, on a procédé à l'étude de l'effet inhibiteur par des techniques gravimétriques et électrochimiques.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier DC06EK en milieu H_2SO_4 (0.1M) par gravimétrie en fonction du temps d'immersion, montrent que la vitesse de corrosion prend une valeur élevée dès les trois premières heures, ensuite elle commence à diminuer. A partir de la quatrième heure, cette vitesse diminue lentement mais elle ne s'annule pas. Nous estimons que l'acier a subi une attaque active dès les premières heures avec une vitesse élevée.

L'ajout des inhibiteurs à base d'acides aminés, en l'occurrence : la Phénylalanine et la Tyrosine comme produits inhibiteurs, a montré un abaissement de la vitesse de dissolution du métal.

Dans ce sens, une concentration de 75 ppm de chaque produit inhibiteur utilisé (Phénylalanine et Tyrosine) a donné une efficacité d'inhibition qui dépasse 60 %.

L'accroissement de la température a fait augmenter la vitesse de corrosion de manière remarquable, en absence et en présence des produits inhibiteurs.

Des effets de synergie ont été observés entre les inhibiteurs et certains composés (molécules ou ions). L'addition de NaCl , de NaI et de $NaNO_3$ à la solution H_2SO_4 (0.1 M) fait

augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice de la Phénylalanine et de la Tyrosine . Nous estimons que cette augmentation revient au fait que l'addition des composés (molécules ou ions) le film protecteur des inhibiteurs sur la surface de l'acier. Ce renforcement résulte des interactions entre les molécules des inhibiteurs et les ions Cl^- , I^- et NO_3^- .

En ce qui concerne les mesures électrochimiques, les résultats de l'OCP, montrent que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement, après l'ajout des l'inhibiteurs vers des valeurs négatives et positives. Ceci nous laisse penser d'une action mixte des inhibiteurs utilisés.

Les résultats obtenus par les techniques de Tafel et de la résistance de polarisation linéaire(LRP) sont en bon accord avec ceux obtenus par gravimétrie.

L'étude comparative montre que la Tyrosine est meilleure en terme d'efficacité d'inhibition par rapport à la Phénylalanine.

Aussi, après l'ajout de 2 ppm en NaI, nous avons remarqué la dominance de la Tyrosine en matière d'efficacité d'inhibition.

Ces résultats sont confirmés par les trois techniques de mesures.

RECOMMANDATIONS

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons envisager quelques recommandations qui nous paraissent intéressantes pour la poursuite de ce travail :

- Elargissement de l'étude aux autres acides aminés .
- Amélioration du taux de protection par l'ajout d'autres composés ayant des effets synergétiques.
- Éclaircir les mécanismes d'adsorption et préciser la nature de liaison métal- inhibiteur par le calcul des paramètres thermodynamiques.
- Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimiques et d'analyse de surface par la microscopie MEB.

Références bibliographiques

- [1]. W. Boutemtam, Mémoire de master ,Université de Khemis Miliana ,2014
- [2]. Melouk , Zemzem, Mémoire de master, Université de Khemis Miliana ,2013
- [3]. G.Beranger F.Dabosi, “corrosion et protection de métaux ” , Ecole d’été du CNR,1980.
- [4]. V.L.Snoeyink, D.Jenkins, “water chemistry”, John Wiley and Sons, New York 1980.
- [5]. M.Charef, Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger, 2000.
- [6]. N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [7]. H.Uhlig, “corrosion et protection ” , Ed. DUNOD, Paris, 1970, 231- 240, 87-102.
- [8]. P.Olav Gartland , “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr OceanUSA, 83, Nace, Houston , 1998.
- [9]. P.Boumersbach, C.dumont, J.P.Millet, ,207thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 2005 .
- [10]. G. Wranglen, Corrosion and protection of metals, Chap. and Hall, London ,1985.
- [11]. R.D.Kane, S.Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well duction”, CLI International, INC, Houston, TX, 1996.
- [12]. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier,Paris ,2002.
- [13]. U.R.Evans ,“ An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics” , 73rd Arnold Edition, London ,1992.
- [14]. J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan ,1990.
- [15]. I. Uhlig, “Corrosion et Protection” , Dunod, 1970.
- [16]. F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [17]. F. Khoukhi, Mémoire Magister, Université M’hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie,2008.
- [18]. M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, Nace International, Corrosion 2004, 04412, Houston, TX , 2004.
- [19]. P. Bommersbash, INSA Lyon, ,15 – 24, Décembre 2005.
- [20]. D. Landolt, “Corrosion et Chimie de Surface des Métaux” , Presses Polytechniques, Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

- [21]. C.Fiaud, "Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur", Traité de corrosion, Vieillessement, Vol. Cor. 1005, 1-14,2006
- [22]. J.L.Crolet, G.Beranger, "Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage", Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 153, 6-12, 2006.
- [23]. A..Jayarman, " Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems" , Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996.
- [24]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale , 2ème édition Masson, Paris, 409 - 412,1984.
- [25]. M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, Brit. Corros. J. 34, 220, 1999.
- [26]. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem. 32, 671, 2002.
- [27]. Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, Corros. Sci., 41, 829 ,1999.
- [28]. A. Begum, " Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of Mild Steel in Sulphuric Acid" ,E -Journal of Chemistry, 5, No.4, 774-78, 2008.
- [29]. S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, Biochemistry, 25, 6611, 1986.
- [30]. K. Aramaki, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 134, 1987, 1896.
- [31]. K. Aramaki, N. Hackerman, Corros. Sci., 27,487,1987.
- [32]. C. Cao, Corros. Sci., 38, 2073,1996
- [33]. G. Walpert, Z. Phys. Chem., A151, 219, 1930.
- [34]. Z.A. Iofa, V.V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba, Electrochim. Acta, 9, 1645, 1964.
- [35]. L.N. Putilova, S.A. Balezin et V.P. Barannick, " Mettalic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, New York, p196, 1960.
- [36]. I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci., 7, 579, 1967.
- [37]. K.Shimura, Nishihara, K. Aramaki, Boshoku Gijustu, 35,289, 1986.
- [38]. N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annad, Corrosion, 18, 37, 1962.
- [39]. N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R Annand, J. Electrochem. Soc., 112, 138, 1965.
- [40]. B.E. Conway, "Transaction of the symposium on electrode process", John Wiley, New York , 1961.
- [41]. J. M. Kolotyrkin, J. Electrochem. Soc., 108, 209, 1961.
- [42]. Larabi and Y Harek . Portugaliae Electrochimica Acta 22 pp.227-247, 2004.

- [43]. M. Lebrini, Lille 1, 2005
- [44]. M.Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, Crd/Sh/Calor, 34-38,, 1995.
- [45]. M.L.Gough, “ Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field ”, Corrosion 99,104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [46]. L.Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de Tizi-ouzou, Algérie, 2010.
- [47]. W. Rossiter et F. Hamilton, “Physical methods of chemistry Electrochemical methods”, vol.2, New-York: John Wiley & sons, Inc, p904 ,1986.
- [48]. L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, J. Eng. App. Sci., 3,9, 688 ,2008.
- [49]. Abdelali FIALA Thèse de doctorat .université Mantouri, Canstantine. 2007.
- [50]. J. Bard et R.Faulkner , “Electrochimie” , Edition Masson, Paris, P101, 1983.
- [51]. V. Levich, “Physicochem hydrodynamics”, prentice hall, New Jersey, 1962.
- [52]. M. Stren et A. L. Geary. J. Electrochem. Soc. 104,56 ,1957.
- [53]. B. ASSOULI. Thèse de doctorat, Université Kenitra-Maroc) et INSA (Lyon ,France), 2002.
- [54]. C. WAGNER and W. TRAUD -Z. Electr., 44, 391, 1938.
- [55]. C. Gabrielli, “Identification of electrochemical processes by frequency response analysis” ,Solartron Schulmberger Technical Report 004/83, 1984.
- [56]. Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1978, 17, 176.
- [57]. W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, Bull Chem. Soc. Jpn, 55 , 471,1982.
- [58]. Balage M, Sinaud S, Prod'Homme M, Dardevet D, Vary TC, Kimball SR, Jefferson ,LS,Grizard J), “American Journal of Physiology Endocrinology and Metabolism”, 281,565-574.,2001.
- [59]. S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, Biochemistry, 25 , 6611,1986.
- [60] C.Boutryetal, “Nutrition clinique et métabolisme ”, 22,151–160,, 2008
- [61] C.Boutry, C. Bos, D. Tome , “Les besoins en acides aminés ”, j.elsevier masson, p182-184, 2008.
- [62] Rose WC, Haines WJ, Warner DT,“The amino acid requirements of man. III. The role of isoleucine; addition idence concerning histidine ”.,Jbiol Chem,193, 605–12,1951.
- [63] S.Tamersit, université de batna, 2009, Mémoire de magister, “Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux dans un Milieu à Différents pH en Présence de ZnCl₂”, 2010.
- [64] A.Manz, N.Pamme, D.Iossifidis, “Bioanalyical chemisry”.,Imperial college press. 2004.
- [65] Ī. Dehri , M. Özcan, Mater. Chem. Phys., 98, 316 ,2006.
- [66] Francis A. Carey, « Table of pKa and pI values » , Département de chimie de l'université de Calgary, 2014