

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



Mémoire de fin d'étude
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en Chimie*
Spécialité: Chimie Pharmaceutique.

Thème :

*Etude du pouvoir inhibiteur de la cystéine contre
la corrosion d'un acier doux. Corrélation entre
résultats expérimentaux et théoriques.*

Réalisé par :

-Mr. Raffed Noureddine

Devant le jury composé de :

- M^{me} BOUKHATEM. H.....Présidente
- Mr. HELLAL A.....Examineur
- Mr T OUAFRI L.....Encadreur

Année universitaire : 2017 / 2018

Dédicaces

Je dédie mon travail

A celle qui est toujours à cote de mon cœur, à celle que m'a appris le vrai sens de la vie, à celle qui n'a hésité en aucun moment à m'encourager : *ma chère mère, (que dieu me la garde)*

A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir , à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire ,à celui qui n'a jamais épargner un effort pour mon bien : *mon chère père ,(que dieu me le garde aussi)*

A mes chers frères que je respecte : mostapha.Ahmed.

A mes chères sœurs : souad.Asmaa.Rahma

A mon ami et mon frère .hassni hakim

A ma cher fiancé

A mes chers amis qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire

A mes chères amis :(z. djamel .Islam.yahai.hassan.khalil, moussa, , kamel, djamel, azze ddine, .karim, houssam.noureddine.mohamed.hicham.....)

A mes chères amies :(S.khaoula.T.méryam, B.Imane, H.asmaa,M. nadya.)

Atout les membres de la promotion 2017et 2018Master chimie pharmaceutique , de l'université Djilali Bounaäma Khemis Miliana

Et tous ceux que je connais

RAFFEDNOUREDDINE

The page is framed by a decorative border of pink flowers and butterflies. The flowers are in various stages of bloom, and the butterflies are in flight. The background is a soft, light pink color with a subtle pattern of overlapping circles.

Remerciements

Je remercie *Allah* tout puissant de m'avoir donné La volonté et
le courage pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier vivement mon promoteur Monsieur *TOUAFRI.L*
Pour avoir accepté de diriger ce travail et pour ses précieux conseils et ses
encouragements durant le déroulement de ce travail.

Je suis très honoré par l'aide apporté par Messieurs *AEK. HELLAL* et *M. CHAOICHI* ,
des enseignants à l'université de Djilali Bounaâma Khemis Miliana.

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

Enfin, nous remercions tous nos amis qui nous ont aidé, encouragé
et toute personne ayant contribué à l'élaboration
de ce travail, par un conseil, ou même un sourire.

ملخص

في هذا العمل نحن مهتمون بدراسة التأثير المثبط من الحمض الأميني (السيستين) ضد تآكل الفولاذ DC06EK في الوسط الحامضي (حمض الكبريت 0.1 عياري). النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة تقنية فقدان الكتلة، أظهرت تأثير مقاوم مهم لهذه المواد المثبطة. إضافة بعض المركبات (الجزينات والأيونات)؛ مثل NaI إلى تقليل قيم كفاءة التثبيط. وهذا ما يفسره تأثير المضاد على أن المركب مركب على القوة المثبطة للحمض الأميني المستخدم.

النتائج المتحصل عليها تم تأكيدها من قبل اثنين من التقنيات الأخرى، وهي: تقنية Tafel وتقنية المقاومة الخطية (LRP).

وأخيرا، يتم إجراء الحسابات النظرية من قبل DFT من أجل إيجاد علاقة مع النتائج التجريبية والتنبؤ خصائص التآكل من السيستين.

الكلمات المفتاحية: الحمض اميني (السيستين) تثبيط. الكربون الصلب، وسط حامض، تأثير مقاوم. DFT.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet inhibiteur d'un acide aminé (cystéine) sur la corrosion d'un acier au carbone DC06EK dans un milieu d'acide H_2SO_4 (0,1 M).

Les résultats obtenus, par la technique de perte de poids, montrent un effet protecteur intéressant de ce produit inhibiteur. L'addition du NaI a fait diminuer les valeurs de l'efficacité d'inhibition. Ceci est expliqué par l'effet d'antagonisme qu'exerce ce composé sur le pouvoir inhibiteur de l'acide aminé utilisé. Les résultats obtenus par gravimétrie sont confirmés par deux autres techniques potentiodynamiques, à savoir : la technique de Tafel et la technique de résistance de polarisation linéaire (LRP).

Enfin, des calculs théoriques par la DFT sont réalisés dans le but de trouver une corrélation avec les résultats expérimentaux et de prédire les propriétés anticorrosives de la cystéine.

Mots clés : cystéine ; Inhibition de corrosion ; antagonisme .Acier au carbone, milieu acide ; DFT.

Abstract

In this work, we were interested to study the inhibitory effect of amino acid (cystein) on corrosion of a carbon steel DC06EK in acidic medium of H_2SO_4 (0.1M).

The results obtained by the technique of weight loss, show an interesting protective effect of these inhibitor product. The addition of other compounds (molecules and ions); The addition of NaI decreased the values of the inhibition efficiency. This is explained by the effect of antagonism that the compound on the inhibitory power of the amino acid used.

The results are confirmed by two other potentiodynamic technics, namely: the Tafel and the linear polarization resistance (LRP).

Finally, theoretical calculations by the DFT are carried out in order to find a correlation with the experimental results and to predict the anticorrosive properties of the cysteine

Keywords: cysteine, corrosion inhibition,; Carbon steel, antagonism, DFT.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1:	Les principaux facteurs de corrosion.....	06
Tableau I.8 :	. Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion.....	10
Tableau II.1 :	Rôle biologiques des acides aminés.....	38
Tableau III.1:	Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	42
Tableau III.3 :	Propriétés de quelques acides aminés.....	43
Tableau III.3 :	Conditions et paramètres opératoires.....	45
Tableau IV.1 :	Evolution du pH des solutions inhibiteur du cystéine pour différentes températures, avant et après immersion pendant 3 heures.....	51
Tableau IV.2 :	Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1) sans inhibiteur.....	53
Tableau IV.3 :	Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1), en fonction de la concentration et du cystéine pour différentes températures.....	54
Tableau IV.4 :	Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes concentrations en cystéine	55
Tableau IV.5 :	Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel, sans et avec addition de différentes concentrations de cystéine.....	58
Tableau IV.6 :	Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de cystéine, évaluée par la méthode de R _p	59
Tableau IV.7 :	Evolution du pH des solutions inhibiteur du cystéine pour différentes températures, avant et après immersion pendant 3 heures, de l'acier en milieu d'acide NaI de H ₂ SO ₄ (0.1M).....	59
Tableau IV.8 :	Effet de synergie (par NaI) sur la vitesse de corrosion à différente température en absence des inhibiteurs.....	60
Tableau IV.9 :	synergétique adition de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur la vitesse inhibitrice des différentes concentrations du cystéine.....	61
Tableau V.10 :	synergétique adition de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations du cystéine.....	62
Tableau IV.11 :	Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de cystéine+5ppmNa I.....	64
Tableau IV.12 :	Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de cystéine +5ppmNa I, évaluée par la méthode de R _p	66
Tableau IV.13 :	Comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (cystéine) .à 30 °C.	66
Tableaux V.1 :	pH d' acide aminé (cystéine)et leur solubilité en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°	68
Tableau V.2 :	les longueurs des liaisons simples.....	70
Tableau V.3 :	Les paramètres structuraux ,de la cystéine, non-protonée.....	71
Tableau V.4 :	Les paramètres structuraux ,de la cystéine, protonée.....	72

Tableau V.5:	Les paramètres structuraux calculés de cystéine déprotonée.....	73
Tableau V.6 :	Les paramètres quantique de cystéine en forme non-protonée, protonée, déprotonée	75
Tableau V.7 :	les paramètres quantique de cystéine en forme (protonée. déprotonée. non-protonée) en Phase liquide/gaz.....	76

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Influence de la température sur le taux de corrosion.....	07
Figure I.2.	Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C.....	09
Figure I.3.	Classement des inhibiteurs de corrosion.....	13
Figure I.4.	formation des couches (barrières) interférant avec les réactions électrochimique dans le cas d'une étude en milieu acide.....	15
Figure I.5.	Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier	16
Figure I.6.	Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier	17
Figure I.7.	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de tafel pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure...	24
Figure I.8.	Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation	25
Figure II.1.	Formule générale des acides aminés.....	35
Figure II.2.	Les propriétés acido-basiques des acides aminés.....	40
Figure III.1.	Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.	44
Figure III.2.	Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques.....	44
Figure III.3.	des Images photographique des échantillons avant et après expérience	46
Figure III.4.	Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé..	47
Figure III.5.	Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.....	48
Figure III.6.	Logiciels de calculs théoriques(DFT).....	50
Figure IV.1.	Evolution du pH en fonction de concentrations de la cystéine, a-Avant immersion, b-après immersion de l'acier en milieu d'acide H ₂ SO ₄ (0.1M).....	52
Figure IV.2.	Les spectres UV-Visible de produit inhibiteur (la cystéine) dans l'eau distillée et en solution corrosive avant et après immersion.....	52
Figure IV.3.	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) sans inhibiteur.....	53
Figure IV.4.	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 cystéine et pour différentes températures.....	54
Figure IV.5.	Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de cystéine, à différentes températures.....	55
Figure IV.6.	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution Aérée de H ₂ SO ₄ 0.1M Sans inhibiteur.....	55

Figure IV.7.	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (cystéine).....	56
Figure IV.8.	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1 M) sans et avec addition de différentes concentrations de cystéine.....	58
Figure IV.09.	Les Courbes de polarisation de Rp (cystéine), de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1 M).....	58
Figure IV.10.	Evolution du pH en fonction de concentrations de la cystéine, a- Avantimmersion, b-après immersion de l'acier en milieu d'acide NaI de H ₂ SO ₄ (0.1M).....	60
Figure IV.11.	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).....	60
Figure IV.12.	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).....	62
Figure IV.13.	Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de cystéine +5ppm NaI à différentes températures.).....	58
Figure IV.14.	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 cystéine +5ppm Na I.....	63
Figure IV.15.	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 cystéine +5ppm Na I.....	65
Figure IV.16.	Les Courbes de polarisation de Rp (cystéine +5ppmNa I), de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1 M).....	65
Figure IV.17.	comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (cystéine).à 30 °C.....	67
Figure V.1.	La solubilité des acides aminés en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°C.....	69
Figure V.2.	structures moléculaires optimisées de la molécule cystéine.	69
Figure V.3.	structures de la molécule cystéine.....	70
Figure V.4.1.	orbitales frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme non-protonée.....	74
Figure V.4.2.	orbitales frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme protonée.....	75
Figure V.4.3.	orbitales frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme déprotonée.....	75
Figure V .05.	potentiel électrostatique de cystéine en forme (protonée. non-protonée. déprotonée).....	77

Symboles et abréviation

AA : acide aminé .

A° : Angstrom (=10⁻¹⁰ m).

a.u : Unité-atomique.

B3LYP: Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr.

B_a : pente de Tafel anodique

B_c : pente de Tafel cathodique

CI : Configuration interaction.

CMI : Concentration minimale inhibitrice.

COOH : Fonctio carboxylique .

Cys :Cystéine.

D : Debye.

DCI : Dénomination commune internationale

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

DM : Dynamique moléculaire..

ECS : électrode au calomel saturé

EIMS : Entreprise industrielle du matériel sanitaire.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

eV : Electron volt.

FMO: Orbitales moléculaires frontières..

HSAB: Hard and Soft Acids and Bases.

HF: Hartree-fock.

HOMO: Highest occupied molecular orbital.

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital..

LogS : Coefficient de Solubilité dans l'eau.

MEB : microscopie électronique

NH₂ : Fonction amine .

MM : Mécanique moléculaire.

pH : Potentiel d'Hydrogène

I_{corr} : intensité de courant de corrosion

R_p : résistance de polarisation

i_a : densité de courant anodique

i_c : densité de courant cathodique

OCP : potentiel en circuit ouvert

IE(%) : efficacité inhibitrice en pourcentage

pHi : point isoélectrique

OM : Orbitales moléculaires..

QM : Mécanique quantique...

s : Mollesse

S : Solubilité

UV : Ultraviolet.

V_{corr} : vitesse de corrosion

3D : 3Dimension.

Table de Matière

Chapitre I Corrosion, inhibiteurs de corrosion et méthodes d'étude

INTRODUCTION GENERALE	01
I.1. Corrosion.....	03
I.1.1. Généralité	03
I.1.2. Introduction.....	03
I.1.3. Types de corrosion.....	04
I.1.4. Formes de corrosion.....	04
I.1.5. Les facteurs influençant la corrosion.....	06
I.1.6. Mécanismes de corrosion	08
I.1.7 La lutte contre la corrosion.....	10
I.8. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion.....	10
I.2. Les inhibiteurs de corrosion.....	11
I.2.1 Introduction.....	11
I.2.2 Définition.....	12
I.2.3 Fonctions essentielles.....	12
I.2.4 Propriétés de l'inhibiteur.....	12
I.2.5 utilisation le plus courant.....	13
I.2.6 Les classes d'inhibiteurs.....	13
I.2.7 Nature de l'inhibiteur.....	14
I.2.8. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film).....	14
I.2.9. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique).....	15
I.2.10. Inhibition de la corrosion en milieu acide.....	17
I.2.11. Effet synergétique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier.....	19
I.2.12. Inhibiteurs amis de l'environnement.....	21
I.3. Méthodes d'étude.....	22
I.3.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
I.3.6. Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique	28
I.3.7. Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT	31
I.3.8. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.....	34

Chapitre II Les acides aminés

II.1. Généralités	35
II.2. Définitions.....	36
II.3. Description et rôles.....	36
II.4. Rôle biologique.....	37
II.5. Besoins en Acides aminés.....	38
II.6. Classification des acides aminés.....	39
II.7. Propriétés physico-chimiques.....	40
II.8. l'utilisation.....	41

Chapitre III. Conditions et Techniques Opératoires

III.1.Introduction.....	43
III.2.Préparations des échantillons.....	43
III.3. Conditions et protocole expérimentaux.....	45
III.4. Technique gravimétrique.....	45
III.5. Technique potentiostatique.....	47
III.6.Méthodes et logiciels de calculs	49

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV.1.Introduction.....	51
IV.2.Mésure de pH de milieu en présence de cystéine.....	51
IV.3.Spectre UV-Visible.....	52
IV.4. Mesures gravimétriques	53
IV.4.2.1. Sans inhibiteur.....	53
IV.4.2.1. Influence de la température.....	53
IV.4.2.2. Action des inhibiteurs.....	54
IV.5. Mesures électrochimiques.....	56
IV.5.1. Sans inhibiteur.....	56
IV.5.1.1. Comportement de l'électrode à l'abandon.....	56
IV.5.2.Action de l'inhibiteur (par potentiodynamique).....	56
IV.5.2.1.Comportement de l'acier à l'OCP en présence de cystéine.....	56
IV.5.2.2. Méthode de TAFEL.....	57
IV.5.2.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire.....	58
IV.6.Etude synergie adition.....	59
IV.6.1.Mésure de pH de milieu en présence de cystéine avec NaI.....	59
IV.6.2.Mésure gravimétrique.....	60
IV.6.2.Mesures électrochimique par potentiomètre.....	63
IV.6.3.Méthode de résistance de polarisation linéaire.....	65
IV.7. Etude comparative.....	66

Chapitre V Corrélation entre résultats expérimentaux et théoriques

V.1. Introduction.....	68
V.2. Méthodes de calculs utilisées.....	68
V.3.La solubilité d'acide aminé (cystéine).....	68
V.4. Analyse par DFT d'un acide aminé aliphatique (cystéine).....	69
V.4.1.cystéine.....	69
V.4.1.a.Propriétés structurales.....	69
V.4.1.b. Propriétés Electro- énergétiques.....	73

V.4.2. Comparaison récapitulative.....	76
V.4.2.1. Phase liquide/gaz.....	76
V.4.3. Potentiel électrostatique.....	77
CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS.....	78
Références Bibliographiques	

Introduction générale

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ces propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement.[1]

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement mais en relation plus ou moins complexe les une avec les autres : la nature et la structure du matériau l'environnement et ces caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique au quel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées.[1]

Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentration en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion du métal exposé.[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 appelé effet de synergie.

Les acides aminés, par leur diversité structurale et leur multiple utilisation, occupent une place considérable en chimie organique. Ils constituent l'unité de base de tous systèmes vivants et ils remplissent un rôle essentiel dans le maintien de la vie .

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'utiliser un acide aminé, appelé L- Cystéine (Cys) dans l'inhibition de la corrosion d'un acier doux au contact d'une solution aqueuse de H_2SO_4 (0.1 M).

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

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

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

Le **troisième** et le **quatrième chapitre**, sont consacrés 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 les résultats expérimentaux et les discussions qui en découlent.

Le **cinquième chapitre** est réservé à l'étude théorique par la DFT sur la cystéine dans le but de tirer une corrélation entre les résultats théoriques et ceux de l'expérimentation.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel de notre travail réalisé et éventuellement des recommandations utiles pour la poursuite de cette étude.

I.1. Corrosion

I.1.1 Généralité :

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate... etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles [1].

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux [1].

I.1.2 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 [1].

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.[1]

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. [1]

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. [1]

I.1.3 Types de corrosion :

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. [1]

I.1.3.1. 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. [2]

I.1.3.2. 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.[2]

I.1.3.3. 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. [2]

I.1.3.4. 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.[2.3]

I.1.4 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[4] :

I.1.4.1. Corrosion généralisée :

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface.[5]

I.1.4.2 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. [6]

a) 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.). [5]

b) 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. [5]

I.1.4.3. Corrosion galvanique :

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. [5]

I.1.4.4. 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 inter granulaires 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.). [5]

I.1.4.5. Corrosion inter granulaire :

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. [5]

I.1.4.6. 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.1.5. 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**) .[6]

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion. [6]

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 CO_2 . [6,7]

I.1.5.1. Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère 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 [8]

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. [9]

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**) [9]

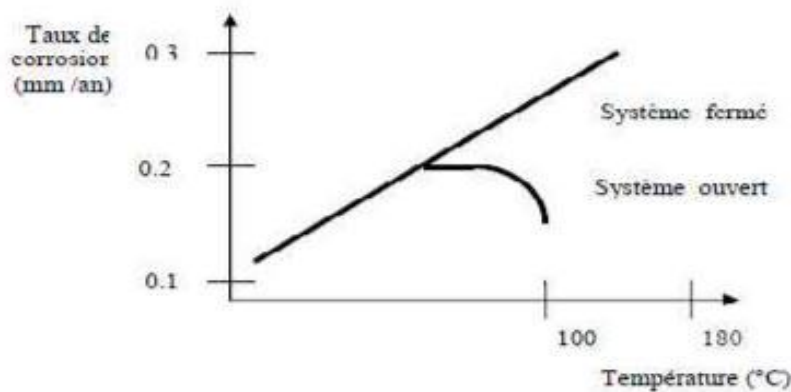


Fig. I.1. Influence de la température sur le taux de corrosion. [9]

I.1.5.2. 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. [10]

I.1.5.3. 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[10]

I.1.5.4. 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[8]

I.1.6 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.[5]

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**. [11] 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 ou 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 : CO_2 , H_2SO_4 , HCL , H_2S , ...etc. ; Conduit à une acidification de l'eau.

Lorsque, le pH est dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$) (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^- :

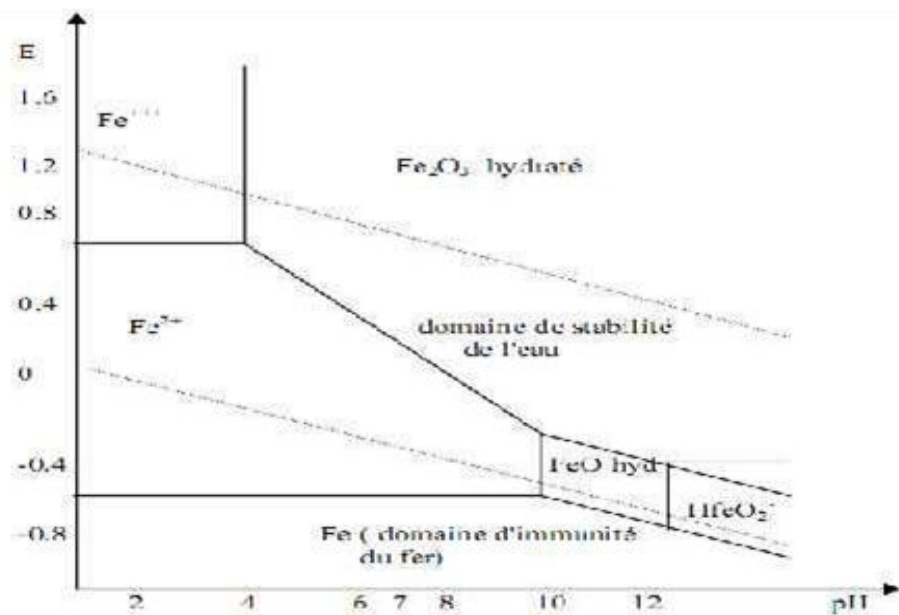


Figure I.2. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C.[11]

I.1.7 La lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour Protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus Immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [Et, dès La phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après:

Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion [12] :

- protection cathodique.
- protection anodique.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.

I.8. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion :

On distingue 3 principales façons pour exprimer la Vitesse de corrosion[13] :

- En perte de masse : $\text{mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$.
- En perte d'épaisseur : mm.an^{-1} .
- En densité de courant : $\mu\text{A.cm}^{-2}$.

I.8.1. Tableau d'équivalences :

Tableau I.2. Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion. [13]

	$\text{mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$	mm.an^{-1}	$\mu\text{A.cm}^{-2}$	L'unité de la colonne s'obtient à partir de l'unité de la ligne en la multipliant par le facteur correspondant
$\text{mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$	1	$3.65.10^{-2}/\rho$	$11.2n/M$	
mm.an^{-1}	27.4ρ	1	$306. n\rho/M$	
$\mu\text{A.cm}^{-2}$	$8.96.10^{-2}M/n$	$3.27.10^{-3}M/n\rho$		

ρ : masse volumique en g.cm^{-3} ; M : masse molaire en g.mol^{-1} ; n : nombre d'électrons.

I.2.1. Amplitude des vitesses de corrosion :

Tableau J.3. Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion : [13]

Vitesse (mm.an^{-1})	Comportement du métal
Inférieur à 0.05	Très résistant
Inférieur à 0.5	Résistant
De 0.5 à 1.0	Peu résistant
Supérieur à 1.0	Non résistant

En pratique, la masse des pertes de masse ne pose pas de problème si ce n'est le temps long d'exposition aux conditions corrosives nécessaire pour obtenir l'information de corrosivité [13] .

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. [14]

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

I.2.2 Définition :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif". La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [15]

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.[15]

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.[16]

I.2.4 Propriétés de l'inhibiteur :

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement[17]

I.2.5 utilisation le plus courant :

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel. Leurs domaines traditionnels d'application sont le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ; L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ; Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux .

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 ;[17]

I.2.6 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (**figure I.3**) :

- * La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- * Les mécanismes d'action électrochimiques (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou (mixtes).
- * Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)[17]

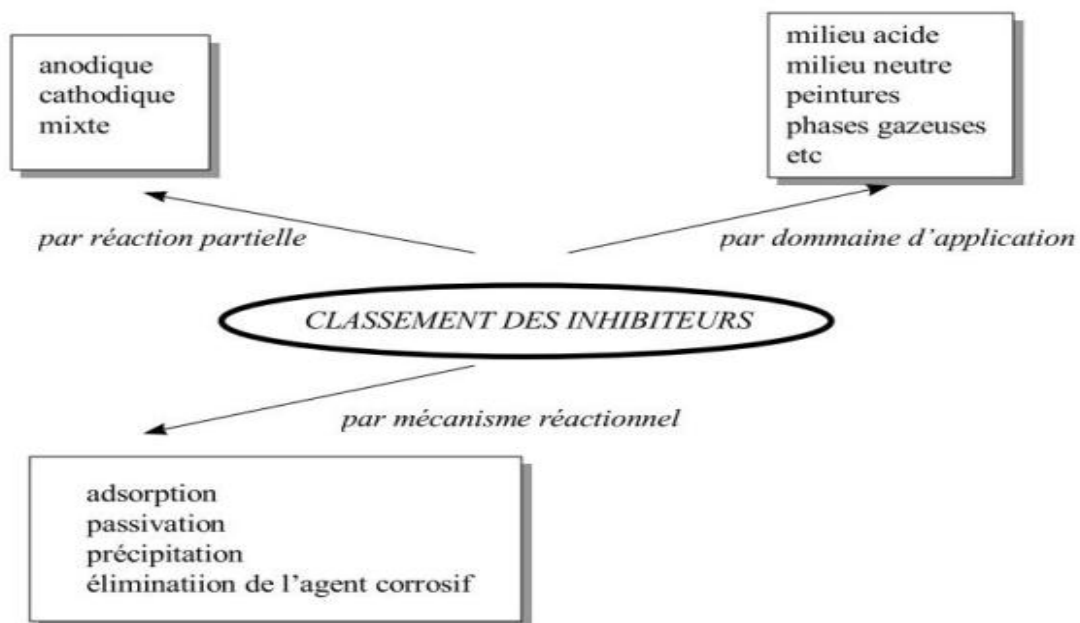


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.[17]

I.2.7 Nature de l'inhibiteur :

I.2.7.1. 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, imidazoline ,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.[18]

I.2.7.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+}

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé .[18]

I.2.8. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film) :

I.2.8.1. 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.[18]

I.2.8.2. 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. [19]

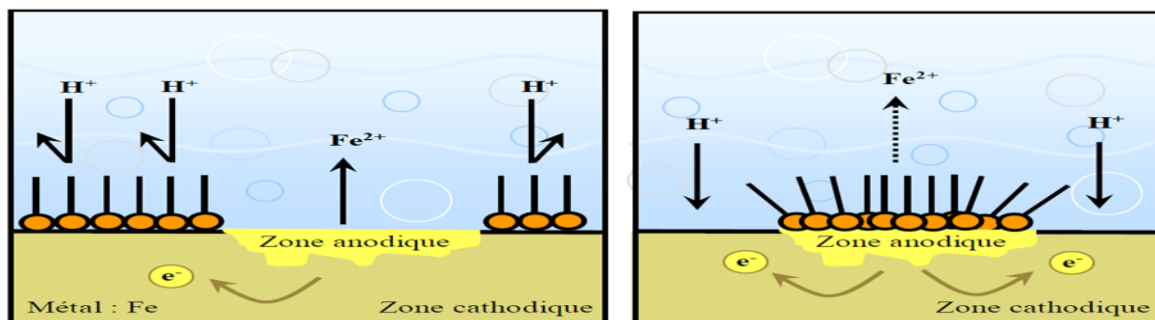
I.2.9. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique) :

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.[19]

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 cathodique

b) Blocage des sites anodique

Figure I.4: formation des couches (barrières) interférant avec les réactions électrochimique dans le cas d'une étude en milieu acide

I.2.9.1 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**

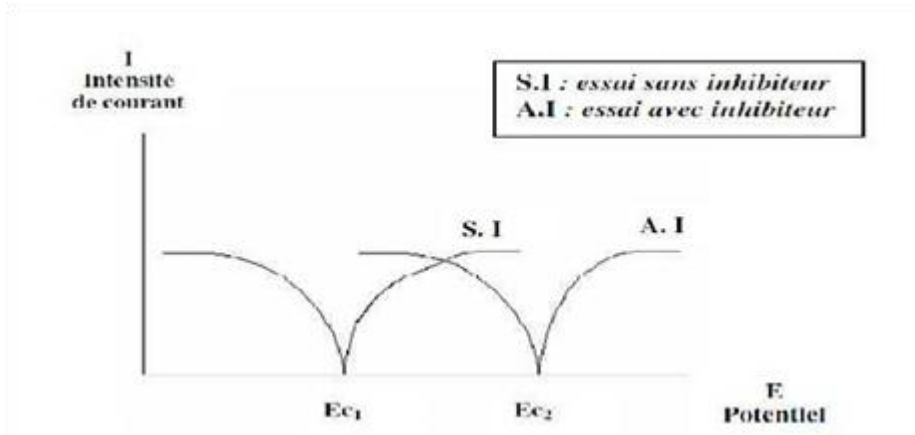


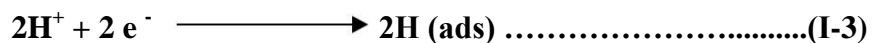
Figure I.5. Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier[8]

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. [21]

I.2.9.2 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.[21]

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,

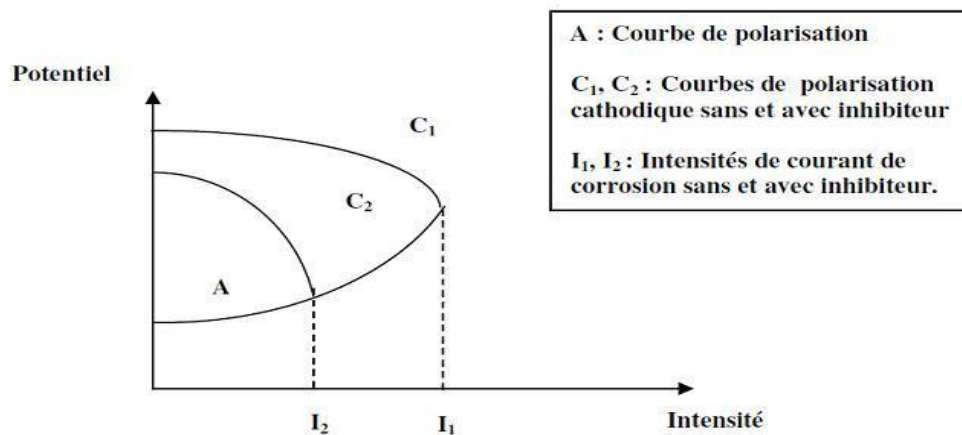


Figure I.6. Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [21].

I.2.9.3 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[21].

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[21].

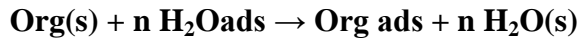
I.2.10. Inhibition de la corrosion en milieu acide :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux,

avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris[22].

L'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.[22].

I-2-10- 1- Types d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [23].

I-2-10- 1- 1- Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [24].

I-2-10- 1- 2- Chimisorption :

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis" [24].

I.2.11. Effet synergétique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier :

I.2.11.1. 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 iode, par différents auteurs[25].

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 $H_2SO_4(0,1 M)$ [25].

I.2.11.2. 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[26].

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[25].

I.2.11.3 L'effet des halogénures :

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique[27].

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 [28] .

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: $I^- > Br^- > Cl^-$ [28].

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[25].

Alors, les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autre substance dans les milieux corrosifs[26].

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 [28].

I.2.11.4. Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie :

– Adsorption compétitive, coopérative :

Aramaki et al .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. [29].

I.2.11.5. Quelques études sur l'effet de synergie :

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène, appelé effet de synergie, a été étudié par plusieurs auteurs tels que Larabi , Merah ,Putilova ,Hackerman , Conway , Kolotyркиn , Schmidt , Rajendran , Umoren , Asefi , Li,Rajendran et al. ont étudié l'effet de synergie du polyacrylamide (PAA),Phénylphosphonate (PPA) et de Zn^{2+} sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu neutre contenant 60 ppm de Cl^- . Ils ont démontré, via des techniques d'analyse de surface, que la combinaison de l'un des deux composés (PAA ou PPA) avec Zn^{2+} permet une amélioration du film formé (complexe Fe^{2+} -PAA ou Fe^{2+} -PPA) à la surface du métal.

Dans les mêmes conditions, d'autres composés contenant des phosphonates[30]. (carboxyméthyl phosphonic acid (CMPA) et 2- carboxyéthyl phosphonic acid (2-CEPA)) ont été étudiés. La présence de Zn^{2+} contribue positivement à l'amélioration de la stabilité des complexes (Fe^{2+} -CMPA, Fe^{2+} -CEPA) formés à la surface de l'acier . [30].

Demadis et al. , ont montré que la combinaison de l'amino-trisméthylène phosphonate et de Zn^{2+} produit une bonne inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, cette action inhibitrice est influencée par le pH du milieu d'étude [30].

I.2.12. 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.[29].

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[29].

I.3. Méthodes d'étude :

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 présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔM ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces circulaires de 3.7 cm de diamètre et de 0.4cm d'épaisseur dont la composition est illustrée au tableau .II.1.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température égale à 25°C. Elle est calculée par la formule suivante : .[32]

$$W = \frac{\Delta M}{S \times t} \quad (\text{I-6})$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (\text{I-7})$$

ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W} \times 100 \quad (\text{I-8})$$

Où W_0 . W .représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

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 a certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).[33]

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 aractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel. [34]

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). [34]

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 θ).[34]

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 [36,37]:

- Cinétique d'activation pure.
- Cinétique de diffusion pure.
- 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)**

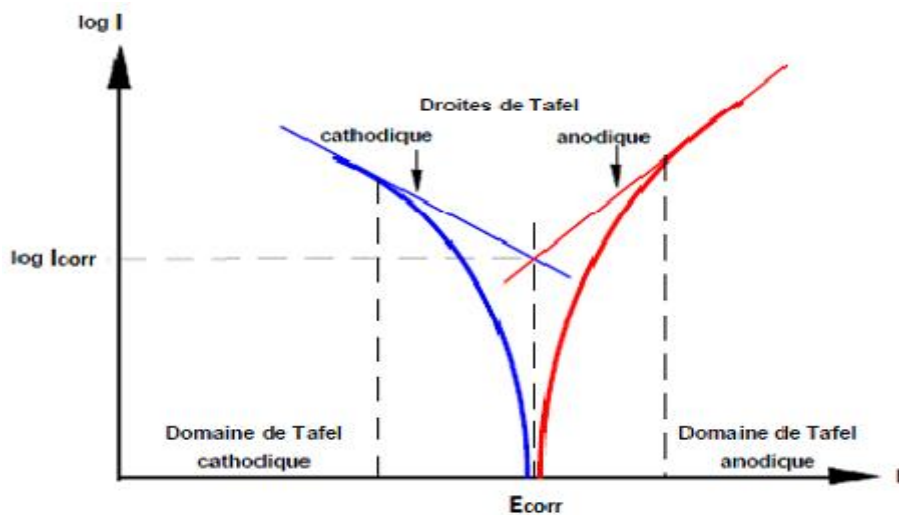


Figure I.7. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.[35,36]

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)[29,30]

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \dots\dots\dots (I-9)$$

La figure (I.7) présente la méthode graphique de calcul du rapport :

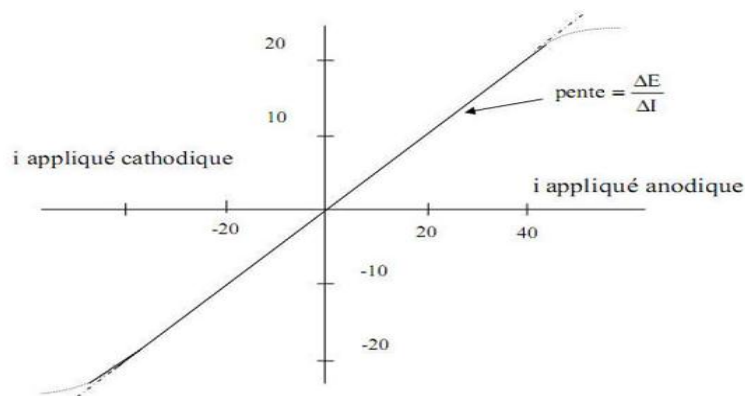


Figure I.8. Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation [36]

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.[36]

• **méthode de Stern et L.Geary :**

Wagner et Traud [37]. 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 $\Delta E / \Delta I$ 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.[38]

Ont précisé mathématiquement la relation qui existe entre la résistance de polarisation R_p et l'intensité du courant de corrosion i_{corr} .

$$\Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / 2.3 i_{corr} (\beta_a \beta_c) = R_p \dots \dots \dots (I-10)$$

Où ΔE 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 ΔE à l'électrode, le courant résultant ΔI sera dans le cas d'une polarisation cathodique par exemple :

$$\Delta I = i_c - i_a \dots \dots \dots (I-11)$$

i_a et i_c étant les intensités des courants anodique et cathodique relatives aux réactions élémentaires correspondant à la polarisation ΔE . 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/cm². [39]

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. [30]

I.3.4. Méthodes d'analyse de surface :

a) La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à 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. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière. [30]

b) 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. [30]

I.3.5. Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées, pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides .

I.3.5.1. Principe de la DFT :

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie. [40]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthodologie étroitement liée à la théorie de Hartree -Fock en ce qu'elle tente d'offrir une solution à l'état électronique d'une molécule directement à partir de la densité électronique, on peut voir que les méthodes ne sont essentiellement analogues, pour les besoins de cette discussion, en termes de fonctions

de base à l'aide d'orbitales et dans l'utilisation de la principe vibrationnel pour localiser la fonction d'onde de plus basse énergie, cependant, la différence majeure est l'inclusion de termes pour tenir compte à la fois l'échange et de corrélation lors de l'évaluation de l'énergie de la fonction d'onde, ce qui se traduit par une bien meilleure description de la

structure électronique. Également en utilisant cette méthode, nous pouvons calculer les énergies d'excitation. [40]

I.3.6. Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique :

Beaucoup de théories sont utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) [41].
- Le Principe HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) global [42].
- Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT [40].

I.3.6.1. Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO :

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules. L'application du raisonnement mathématique complet à la théorie des OM est parfois trop compliquée pour pouvoir être généralisé rapidement. Il est important de pouvoir développer des approches qualitatives fondées sur les concepts fondamentaux de la théorie des OM applicables sans calculs compliqués. L'application qualitative de la théorie des OM est l'analyse des interactions des orbitales des molécules réagissantes. A mesure que les molécules s'approchent l'une de l'autre et que la réaction progresse, il se produit une perturbation réciproque des orbitales, qui a lieu jusqu'à la fin de la réaction et la formation du nouveau produit [41].

a. Principe de la FMO :

La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par K. Fukui, récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981, et l'équation de Klopman «Salem ont ceci en commun qu'elles s'appuient toutes deux sur la théorie des orbitales moléculaires. L'équation de Klopman-Salem, qui a été publiée après que la théorie des orbitales frontières ait été initiée, a permis de préciser le domaine de validité de cette dernière. à ce titre, l'équation de Klopman-Salem est parfois vue comme une généralisation de la théorie des orbitales frontières. La théorie de FMO pour expliquer la régiosélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques.

Ensuite, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes π , puis aux systèmes σ .

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières : l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute

Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron. ^ il traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

L'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Il traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels. Dans des réactions polaires ou ioniques, l'interaction principale se produit entre la HOMO du donneur (nucléophile) et LUMO de l'accepteur (électrophile).

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) et leurs propriétés telles que E_{LUMO} et l'énergie gap (ΔE) sont très utiles pour les physiciens et les chimistes et sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Les orbitales moléculaires (HOMO) et (LUMO) sont les orbitales principaux qui participent à la stabilité chimique.

La différence entre E_{HOMO} et E_{LUMO} est appelée énergie gap (ΔE) qui est un paramètre important déterminant la réactivité et la stabilité des structures. La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO, C'est-à-dire la plus faible énergie gap (ΔE).

Les atomes les plus réactifs dans une molécule sont ceux qui possèdent les plus forts coefficients (en valeur absolue) pour l'OM concernée [41].

b. Les principales hypothèses de la théorie FMO :

Les principales hypothèses de la théorie FMO sont donc résumées comme suit :

1- Toutes les interactions qui se produisant entre deux orbitales occupées sont négligées dans l'étude de la réactivité. Les interactions HOMO-HOMO sont, cependant, cruciales dans l'étude conformationnelle.

I.3.6.2. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global :

I.3.6.2.1. Considérations expérimentales :

Le concept de dureté chimique, à l'opposé de la dureté physique, est apparu en chimie en 1963. Il est apparu en relation avec une étude de la réaction acido-basique généralisée de G.N. Lewis,



A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électron, et B est une base, ou donneur d'électrons.

Puisque le complexe acide-base, A : B, peut être une molécule organique, inorganique, un complexe ionique, ou n'importe quelle molécule qui sont liées entre elles même avec une liaison chimique faible l'application de l'équation (I.13) inclut la plus grande partie chimique.

Tout aperçu des propriétés de A et de B qui conduit à la formation d'une forte liaison, ou une grande valeur de ΔH° , serait très utile. Il était bien connu qu'il n'y ait pas un ordre unique de force acide, ou de force basique, qui serait vigoureux dans tous les cas. "Force" ici est employé dans le sens de la force de la liaison formée : c'est-à-dire, un acide fort et une base forte formeront une liaison du même rang forte.

**I.3.6.2.2. Formulation du principe HSAB :**

En se basant sur cette classification, Pearson [42] a formulé son principe HSAB (*hard and soft acids and bases principal HSAB*) comme suit :

" Les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles".

I.3.6.2.3 Le principe HSAB, a-t-il une origine théorique :

Tel qu'il est le principe **HSAB** peut être nommé une loi. Mais cette nomination semble prétentieuse en raison de l'absence d'une définition quantitative de la dureté.

HSAB n'est pas une théorie, puisqu'il n'explique pas des variations de la force de la liaison chimique. Le mot " préfèrent " dans le principe HSAB implique un effet plutôt modeste.

La douceur n'est pas le seul facteur qui détermine les valeurs ΔH° dans l'équation (II.5). Il y a beaucoup d'exemples des liaisons très fortes entre les paires mal adaptées, comme H, forme de H dur et de H mou. H O, OH et O sont tous classifiés en tant que bases dures, mais il y a de grandes différences dans leurs forces basiques, d'après tout critère.

Evidemment, tous les facteurs qui déterminent les énergies de liaisons doivent être pris en compte, tel que :

- Les charges et les tailles de A et B.
- Les électronégativités des atomes donneur et accepteur.
- Le recouvrement orbitales, et les répulsions stériques.

HSAB se rapporte alors à une stabilisation additionnelle des paires dur-dur ou mou-mou, ou une déstabilisation des paires dur-mou.

I.3.7. Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT :

C'est le développement de la théorie de Huckel [41]. En 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières initiée par Fukui en 1952 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981 et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont conduit à la définition de divers indices de réactivité.

La DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique [41]. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques, Il y a beaucoup de paramètres, lequel sont utilisés comme descripteurs de réactivité dans les réactions chimiques. Le potentiel chimique (μ) L'affinité électronique (A) Le potentiel d'ionisation (I) et la dureté (η) sont les deux descripteurs globaux à partir desquels peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale (σ) ou l'indice global d'électrophile (ω) l'électronégativité (χ) [40].

Les orbitales frontières hautes occupées (HOMO) et basses vacantes (LUMO) jouent un rôle fondamental dans l'interprétation qualitative de la réactivité chimique. Les valeurs et les

signes des coefficients des OF constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

I.3.7.1. Le potentiel d'ionisation I :

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par [43] la formule (I.14).

$$I = - E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots (I.14).$$

I.3.7..2. L'affinité électronique (A) :

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. l'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe , elle est calculée par la formule (I.15) [43]

$$A = - E_{\text{LUMO}} \dots \dots \dots (I.15).$$

I.3.7..3. L'électronégativité(χ) :

L'électronégativité permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité : Pauling, Mulliken, Gordi...etc., toutes basées, selon différents critères, sur l'énergie de liaison. L'électronégativité, exprimée en eV, est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A, toutes deux exprimées aussi en eV est calculée par la formule (I.16) [44].

$$X = (I + A) / 2 \dots \dots \dots (I.16).$$

I : potentiel d'ionisation de la molécule et A : affinité électronique de la molécule.

I.3.7. 4. Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η) :

Le potentiel chimique sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules. La dureté donne une idée sur la durée

relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement, Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} comme suit formules (I.17) et (I.18)

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \dots \dots \dots \text{(I.17).}$$

$$\eta = (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \dots \dots \dots \text{(I.18).}$$

D'autre part la dureté globale η peuvent être calculés à partir de **I** et **A** sont respectivement le Potentiel d'ionisation et l'Affinité électronique formules (I.19).

$$\eta = (\text{I} - \text{A})/2 \dots \dots \dots \text{(I.19).}$$

I.3.7. 5. La mollesse (s) :

La mollesse globale (s) d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule, elle calculée par la formule (I.20):

$$s = 1/\eta \dots \dots \dots \text{(I.20).}$$

Avec η : la dureté

I.3.7.6. L'indice de l'électrophile globale ω :

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, la **l'électrophile globale** ω est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et la HOMO du nucléophile Plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, de sorte qu'une mesure de l'électrophile d'un système peut être donnée par formules (I.21).

$$\omega = \mu^2/2\eta \dots \dots \dots \text{(I.21).}$$

ω est appelé « indice global d'électrophile ». Il s'agit d'une grandeur positive.

Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

Ce sont en réalité des études expérimentales menées par Maynard et al, en 1998 qui ont conduit Parr et al, à penser que ω pouvait être un bon indice d'électrophile.

Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et/ou à une faible dureté chimique [45].

I.3.7.7. La fraction d'électrons transférés (ΔN) :

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante

$$\Delta N = (X_{\text{Fe}} - X_{\text{inh}}) / 2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}}) \dots \dots \dots \text{(I.22)}.$$

Où X_{Fe} et X_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons.

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\eta_{\text{Fe}} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{\text{Fe}}=0$ ont été utilisées.

Si $\Delta N < 3,6$ l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. [46].

I.3.8. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice :

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique. L'étude de cette réactivité permet (par prédiction) de faciliter et d'orienter les expérimentateurs à la synthèse et à la caractérisation de beaucoup des molécules. Plusieurs de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité chimique [43].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les théories les plus utilisées pour l'étude de la réactivité chimique. Ensuite, on va décrire les méthodes de calculs théoriques et les logiciels utilisés dans ce sens, pour certaines molécules (choisies) d'acides aminés.

II.1. Généralités :

. Les acides aminés sont donc les éléments constitutifs des protéines. Une grande partie de nos cellules, de nos muscles et de nos tissus étant composée d'acides aminés, ceux-ci prennent en charge une quantité considérable de fonctions nécessaires au bon fonctionnement de notre organisme : les acides aminés sont non seulement capables de conférer une structure aux cellules, ils sont aussi d'importance vitale dans le transport et le stockage de nutriments de toutes sortes. Les acides aminés agissent sur les fonctions des organes, des glandes, des artères et des tendons. Ils sont indispensables à la cicatrisation des plaies et à la formation des tissus, en particulier aux niveaux des muscles, des os, de la peau et des cheveux. De même, les acides aminés sont capables de lutter contre les déficiences associées à des troubles métaboliques en tout genre.[47]

Les acides aminés Sur un ensemble de quelques 300 aminoacides, pour le moment inventoriés, seuls 20 de ceux-ci composent les protéines en tenant compte du fait que certains aminoacides non standard, trouvés dans les protéines, sont modifiés après la traduction (modification ost traductionnelle). Les noms de ces 20 aminoacides, dont le dernier à être caractérisé fut la thréonine en 1935, n'obéissent à aucune nomenclature et évoquent soit leurs sources, soit leurs propriétés physiques ou encore un quelconque caractère analytique. [48]

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)**) :

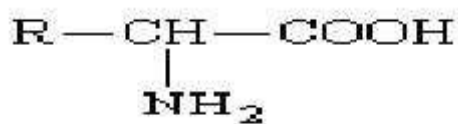


Figure II.1 Formule générale des acides aminés.[48]

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.[49]

II.2. Définitions :

Les amino-acides sont des molécules qui comportent une liaison acide carboxylique et une liaison amine. On ne parlera que des α -amino-acides. Si une fonction acide carboxylique et une fonction amine sont présentes sur un même atome de carbone, alors on est en présence d'un α -amin-oacid

Les réactions des amino-acides entre eux donnent des protéines ou des peptides. Le carbone α est optiquement actif ($R \neq H$). Le carbone α de l' α -amino-acide sera R ou S ; L ou D. [50]

II.3. Description et rôles :

Les acides aminés sont des molécules organiques possédant un squelette carboné et deux fonctions : une amine ($-NH_2$) et un acide carboxylique ($-COOH$). Les acides aminés peuvent être classés selon leur structure, selon leur devenir métabolique (gluconéogénique ou céto-génique) ou selon leur capacité à être synthétisés par l'organisme [51 ; 52]

Par rapport aux autres macronutriments (lipides, glucides), les acides aminés présentent eux caractéristiques qui rendent leur équilibre dans l'organisme dépendant des apports nutritionnels. [52].

Du point de vue métabolique, on distingue les acides aminés non essentiels qui peuvent être synthétisés de novo 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. [52]

L'ingestion régulière d'un apport protéique équilibré en acides aminés est donc dispensable. Le pool des acides aminés 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 de novo (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 (lipogenèse) ou de glucose (néoglucogenèse). [52]

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. [52]

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.4. Rôle biologique :

Les acides aminés sont le fondement de tous les processus vitaux, car ils sont absolument indispensables à l'intégralité des processus métaboliques.

Leur tâche principale consiste à assurer :

- le transport optimal ainsi que
- le stockage optimisé de toutes les substances nutritives (c.-à-d. de l'eau, des lipides, des glucides, des protéines, des minéraux et des vitamines).

La plupart des maladies liées au style de vie moderne telles que l'obésité, un taux élevé de cholestérol, le diabète, l'insomnie, les dysfonctions érectiles ou bien encore l'arthrite sont attribuables à des troubles métaboliques de base. Il en est de même pour la perte de cheveux, tout comme pour la formation accentuée de rides. [53]

Il est donc judicieux de lutter à la source contre ces manifestations, et de veiller à ce que les acides aminés essentiels soient disponibles en quantité suffisante dans l'organisme.

Malheureusement, un apport suffisant en acides aminés n'est pas toujours assuré, en raison notamment de la dégradation qualitative de nos habitudes alimentaires. Pour cette raison, une supplémentation en acides aminés est fortement conseillée. [53]

Tableau II.1. Rôle biologiques des acides aminés. [54]

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 glutamine	Détoxication de l'ammoniac .formation des bases azotes .fonctionnement du cerveau
La tyrosine	Elle est connue pour stimuler la synthèse de mélanine, pigment responsable de la couleur brune de la peau et des cheveux
L'asparagine	Elle retarde la croissance des tumeurs et du cancer en stimulant le système immunitaire.
La phenylalanine et le tryptophane	Ils facilitent le contrôle du poids corporel en réduisant l'appétit
La cystéine	est un acide aminé non essentiel : il est produit naturellement par l'organisme à partir de la méthionine.

II.5. 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. [55]

II.6. Classification des acides aminés :

Il existe plusieurs types de classification, on peut notamment les classer suivant la nature cyclique ou linéaire du radical. On dit que les AA sont soit « aliphatiques » cad avec un radical linéaire, soit cyclique.

On distingue les AA non-polaires (apolaire = hydrophobe) = pas de liaisons avec l'H₂O au niveau du radical. Les AA polaires, quant à eux peuvent former des liaisons avec l'eau. Soit des liaisons hydrogènes = polaires non chargées, soit des liaisons ioniques = polaires chargées. AA acides ou AA basiques en fonction du pH. [56].

❖ 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 primaire, La phénylalanine par son groupe benzyle et tryptophane par son double cycle indole peuvent s'associer par recouvrement de leur nuage électronique π à d'autres composés possèdent comme eux un cycle aromatique. [57]

❖ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires non ionisables

Elles possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydryle 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 sulfhydryle 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 chargés négativement. [57]

❖ 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 β - ou γ -carboxyle. 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 ε -amino 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[57]

II.7. 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 : [58]

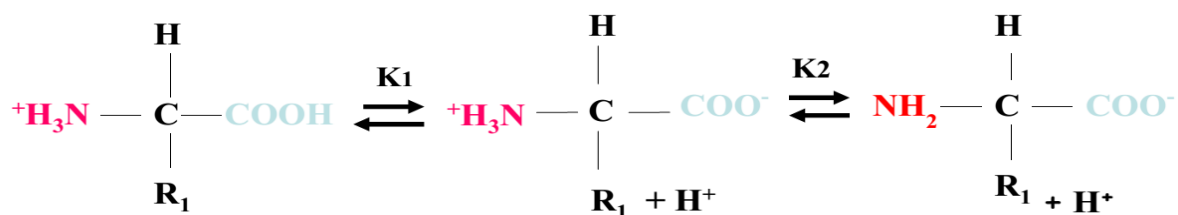


Figure II.2. Les propriétés acido-basiques des acides aminés

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. **$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pKa}_{\text{COOH}} + \text{pKa}_{\text{NH}_2})$** (II.1).[58]

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). [58]

II.7.1. Solubilité :

La solubilité dépend de la nature du radical (R). Plus la chaîne apolaire est longue, plus la solubilité est diminuée (l'hydrophobicité augmente). Elle dépend également du pH dans lequel l'AA est placé. Au pHi la solubilité est minimale Enfin elle dépend de la concentration en ion ([ions]) de la solution. Plus il y a d'ions, plus la solubilité diminue. [58]

II.7.2. Propriétés ioniques :

Lorsque l'acide aminé est libre, il a au moins deux groupements fonctionnels sur le même carbone α 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 acide aminé et les courbes de titrage, nous allons faire une remarque générale. [59]

II.7.2.1. Point isoélectrique :

- Tous les acides aminés possèdent un point isoélectrique ou PI.
- $PI = pH$ pour lequel l'Aa en solution tamponnée a une charge nette nulle (somme des charges intramoléculaires est nulle).
- L'Aa apparaît à ce PH comme étant neutre (alors qu'il a au moins deux charges intramoléculaires réalisant un zwitterion).
- Le zwitterion possède autant de charges positives que de charges négatives, par Le groupement carboxylique chargé négativement, Le groupement aminé, chargé positivement, Les groupements ionisables de leurs chaînes latérales. [60]

PH isoélectrique: défini par $[A^+] - [A^-] = 0$

Nous avons à résoudre le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[A^+][H^+]}{[A^+]} \\ K_2 = \frac{[A^-][H^+]}{[A^+]} \\ [A^-] = [A^+] \end{array} \right. \quad \text{d'où } [H^+]^2 = K_1 K_2 \quad \text{ou encore } \boxed{pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}}$$

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

II.8. utilisation :

- **source d'énergie** : car ils possèdent un pouvoir énergétique intrinsèque et peuvent donc servir de substrat énergétique/source d'énergie pour les cellules. Consommer 1g de protéines permet d'apporter 4kCal d'énergie. Les AA issus des protéines alimentaires permettent de satisfaire 15 à 20% de nos besoins énergétiques (glucides: 50%; lipides: 30%), 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. [51]
- **précurseurs d'hormones et médiateurs cellulaires** : rôle dans la régulation des

grandes fonctions physiologiques. Ils sont à l'origine de nombreux messagers intra ou inter-cellulaires (dont les neuromédiateurs). Ex: dopamine, glutathion...[61]

- **des éléments constitutifs de protéines** : que notre organisme va devoir synthétiser dans le but d'assumer toutes nos fonctions physiologiques. ! [62]

Tableau II.2. Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale R. [59]

Abrev.	Nom	Type de chaîne latéral	Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	pHi	PK ₁ (αCOOH)	pK ₂ (α ⁺ NH ₃)
Ala	Alanine	<i>hydrophobe</i>	89.09	6.11	2.35	9.87
Cys	Cystéine	<i>hydrophile</i>	121.16	5.05	1.92	10.70
Asp	Acide aspartique	<i>acide</i>	133.10	2.85	1.99	9.90
Glu	Acide glutamique	<i>acide</i>	147.13	3.15	2.10	9.47
Phe	Phénylalanine	<i>hydrophobe</i>	165.19	5.49	2.20	9.31
Gly	Glycine	<i>hydrophile</i>	75.07	6.06	2.35	9.78
His	Histidine	<i>base</i>	155.16	7.60	1.80	9.33
Ile	Isoleucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.05	2.32	9.76
Lys	Lysine	<i>basique</i>	146.19	9.60	2.16	9.06
Leu	Leucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.01	2.33	9.74
Met	Méthionine	<i>hydrophobe</i>	149.21	5.74	2.13	9.28
Asn	Asparagine	<i>hydrophile</i>	132.12	5.41	2.14	8.72
Pro	Proline	<i>hydrophobe</i>	115.13	6.30	1.95	10.64
Gln	Glutamine	<i>hydrophile</i>	146.15	5.65	2.17	9.13
Arg	Arginine	<i>basique</i>	174.20	10.76	1.82	8.99
Ser	Serine	<i>hydrophile</i>	105.09	5.68	2.19	9.21
Thr	Thréonine	<i>hydrophile</i>	119.12	5.60	2.09	9.10
Val	Valine	<i>hydrophobe</i>	117.15	6.00	2.39	9.74
Trp	Tryptophane	<i>hydrophobe</i>	204.23	5.89	2.46	9.41

II.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 cystéine , vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux ordinaire. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de H_2SO_4 (0.1 M). Aussi l'effet de synergie sur le pouvoir inhibitrice de ces un produit est étudié par l'ajout de certaine composée comme le **NaI**.

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 Djilali Bounaàma 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 H_2SO_4 (0.1 M). ainsi que des solutions inhibitrices, s'avèrent indispensables.

III.2. Préparation des échantillons :

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	0.05	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.

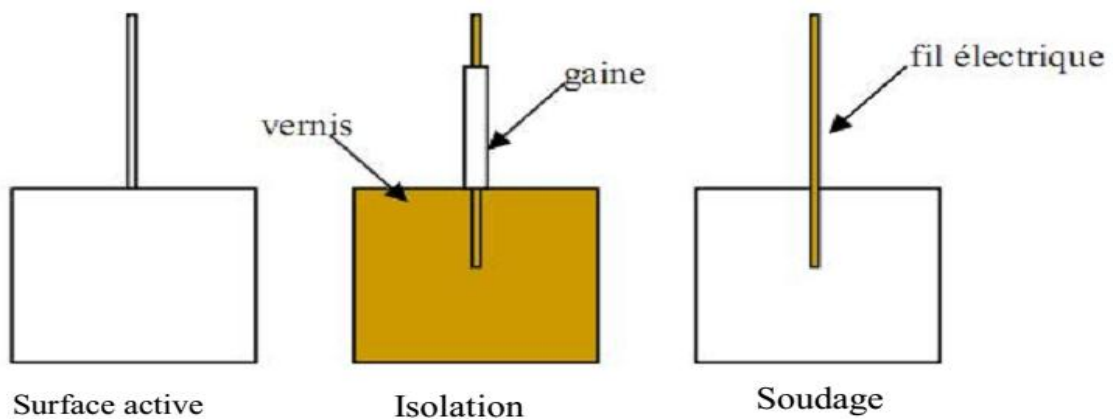


Figure III.2 Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques.

L'inhibiteur (Cystéine) est dissous, pour des concentrations déterminées, dans des solutions de $H_2SO_4(0,1M)$.

Tableau III.3 : Propriétés de la Cystéine [59]

Nom	Abrév.	Masse molaire (g/mol)	Solubilité (g · l ⁻¹) à 25°C	TF (°C)	Pi à 25°C	Structure
Cystéine	Cys	121	280	240	5.05	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3^+ \text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array} $

III.3. Conditions et protocole expérimentaux:

➤ 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.3.

Tableau III. 3. Conditions et paramètres opératoires

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 ± 200mV/ E _{corr} pour la méthode de Tafel
	Vitesse de balayage	0,2 mV/spour la Rp 0,5 mV/spour Tafel

III.4. Technique gravimétrique :

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 ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$), est donnée par l'équation suivante :

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

Où :

V_{corr} : vitesse de corrosion

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

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 cm^2 .

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 suivante :

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

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 H_2SO_4 (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 (à 50°C pendant 5min), l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure III.3. des Images photographique des échantillons avant et apreé expérience

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 100 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,...).

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.

EA : électrode auxiliaire. **ER** : électrode de référence. **ET** : électrode de travail

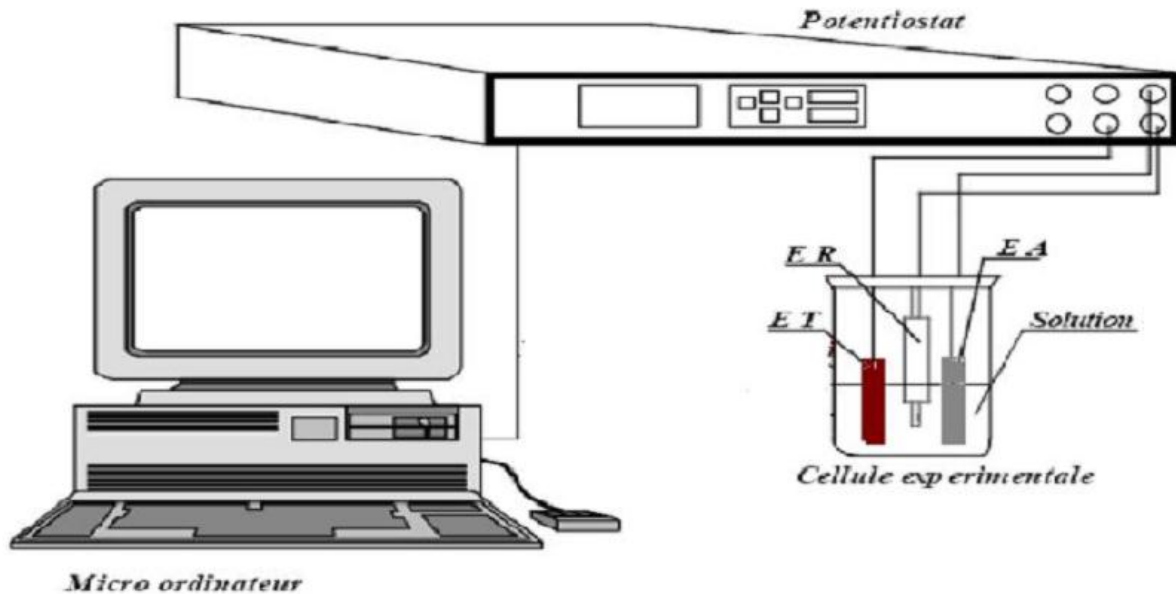


Figure III.5. Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.

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, seul processus anodique intervient, $i=i_a$, on a une droite de Tafel anodique.

Aux fortes surtensions, seul 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 $\pm 25\text{mV}$ 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 :

Quel que 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 suivante:

$$IE (\%) = [1 - \frac{i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}}] \cdot 100 \dots \dots \dots (III.3)$$

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:

$$IE (\%) = [1 - \frac{R_{p0}}{R_{p(\text{inh})}}] \cdot 100 \dots \dots \dots (III.4)$$

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

III.6. Méthodes et logiciels de calculs :

III.6.2. Les logiciels utilisés :

III.6.2.1. Logiciel de calcul : GAUSSIAN09 :

Le GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab-initio comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé [40].

Les fonctionnalités de logiciel gaussian permettent l'évaluation des points suivants :

- ❖ Minimums d'énergie
- ❖ Etats de transition
- ❖ Chemins réactionnels
- ❖ Fréquences de vibrations de spectres I.R
- ❖ Effets de solvant
- ❖ Propriétés moléculaires - observables issues des spectroscopies R.M.N, R.P.E, etc

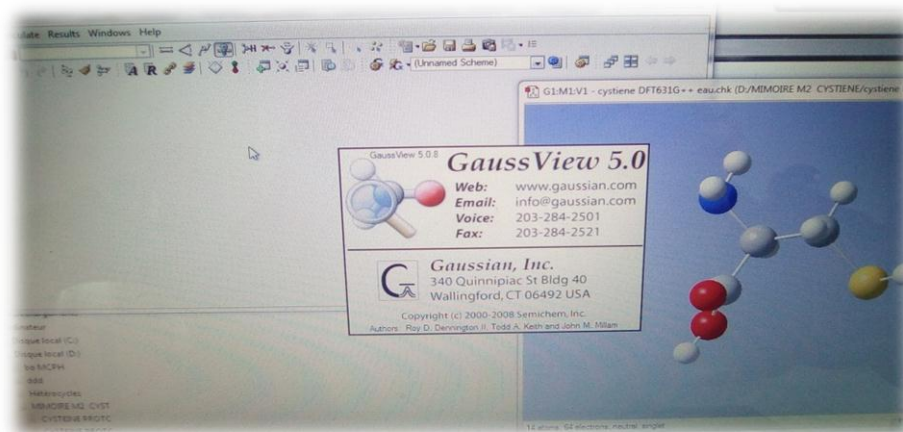


Figure III.6. Logiciels de calculs théoriques(DFT).

IV.1.Introduction :

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de la cystéine sur la corrosion d'un acier au carbone. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de H_2SO_4 à (0,1 M), ont été obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids et potentiodynamique. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et des graphes.

D'autre part, des mesures du pH sont effectuées tout au long de nos expériences. Aussi, des spectres UV-Visible du produit inhibiteur en eau distillée, en solution corrosive (acide) avant et après immersion du métal, sont aussi présentés.

IV.2.Mésure de pH de milieu en présence de cystéine:

Les résultats donnés sur le tableau (IV) montrent les valeurs du pH de la solution inhibitrice, contenant respectivement de la cystéine, avant et après immersion de l'acier (DC06EK) pendant 3 heures. Les résultats sont aussi illustrés sur les figures (IV.1).

Tableau .IV.1 Évolution du pH des solutions inhibitrices du cystéine pour différentes températures, avant et après immersion pendant 3 heures.

C (ppm)	<i>pH de corrosion évaluée par gravimétrie. (cystéine). Avant</i>	<i>pH de corrosion évaluée par gravimétrie. (cystéine).Après</i>						
	<i>30C*</i>	<i>30C*</i>	<i>35°C</i>	<i>40C*</i>	<i>45C*</i>	<i>50C*</i>	<i>60C*</i>	<i>70C*</i>
0	1.03	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.09	1.57
5	1.00	1.02	1.03	0.98	1.03	1.03	1.18	1.61
10	1.05	1.07	1.01	1.02	1.00	1.06	1.22	1.56
25	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	0.97	1.27	1.51
50	1.07	1.09	0.96	0.97	0.99	0.96	1.23	1.38
75	0.96	0.98	0.92	0.96	0.97	0.96	1.23	1.26
100	0.96	0.97	0.90	0.94	0.97	0.98	1.13	1.21
200	0.98	1.00	1.00	0.96	1.02	0.94	1.07	1.07
400	1.02	1.05	0.95	0.96	0.99	0.95	1.08	1.10

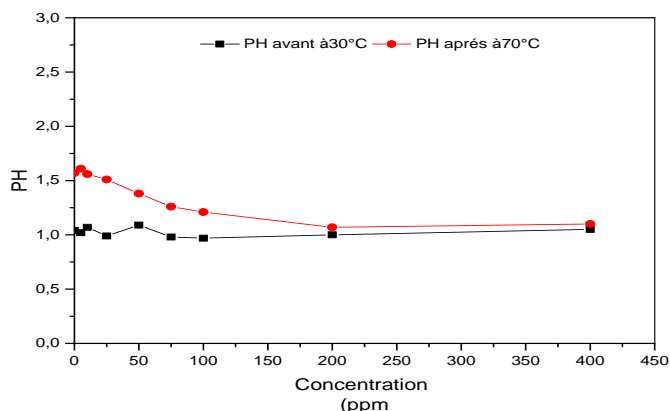


Figure IV.1. Evolution du pH en fonction de concentrations de la cystéine, a-Avant immersion, b- après immersion de l'acier en milieu d'acide H_2SO_4 (0.1M)

les résultats des tableaux (IV1.) et des figures (IV.1 et) , montrent que quelque soit la concentration de inhibiteur (cystéine) utilisé, la valeur du pH, avant immersion, demeure quasiment constante ; ce qui montre que l'ajout de cystéine ne modifie pas les propriétés du milieu .

Par contre, une augmentation du pH est à remarquer après immersion du métal pendant 3 heures à 70 °C en milieu corrosif. Cette augmentation est liée au dégagement de l'hydrogène par réduction des protons (H^+) du milieu.

IV.3.Spectre UV-Visible :

Afin de confirmer la possibilité de la formation de complexe (inhibiteur-Fe), les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de la cystéine en l'eau distillée et en solution corrosive (acide H_2SO_4) avant et après immersion du métal, à 30°C, sont représentés sur la figure(IV. 2).

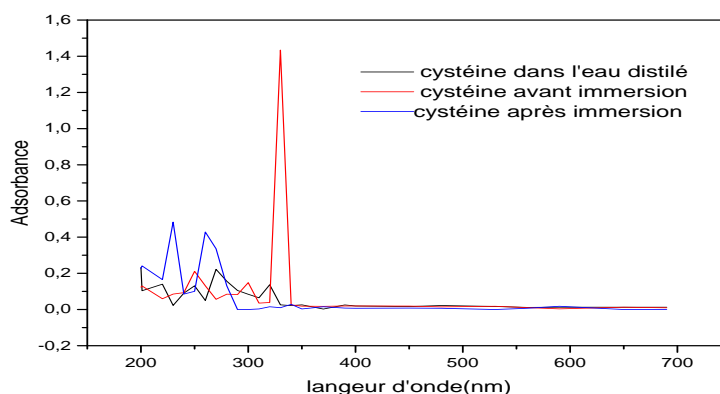


Figure IV.2 Les spectres UV-Visible de produit inhibiteur (la cystéine) dans l'eau distillée et en solution corrosive avant et après immersion.

Des travaux antérieurs ont signalé que le déplacement de la longueur d'onde avec variation de l'absorbance **indique** la formation d'un complexe entre les espèces en solution. Nos spectres UV-visibles indiquent la possibilité de la formation d'un complexe entre le cation Fe^{+2} et L-Cysteine dans H_2SO_4 (entre les espèces en solution). Ce complexe ainsi formé peut interagir avec la surface de l'acier (*DC06EK*).

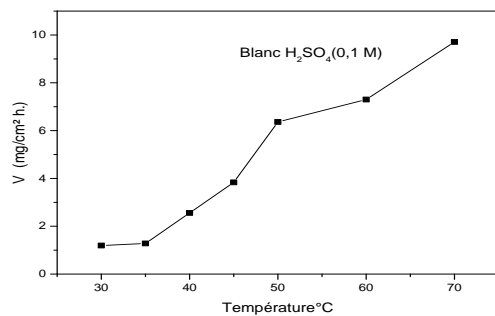
IV.4. Mesures gravimétriques :

IV.4.1.1. Sans inhibiteur :

IV.4.1.2. Influence de la température :

Le tableau (IV.1), ci-dessous, montre l'influence de la température sur la corrosion de l'acier DC06EK, pendant une durée d'immersion de 3 heures.

Tableau IV.2. Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4(0,1 \text{ M})$, sans inhibiteur.



Température	Technique gravimétrique 0 ppm(H_2SO_4 à 0,1M)	
	V (mg/cm² h.)	V (mm.an-1)
30 °C	1.193	13.385
35°C	1.279	14.350
40°C	2.559	28.711
45°C	3.836	43.039
50°C	6.365	71.415
60°C	7.300	81.906
70°C	9.710	108.94

Figure IV.3. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4(0,1 \text{ M})$ sans inhibiteur.

La courbe de figure (IV.3), traduit les résultats donnés sur le tableau (IV.2).

Les résultats du tableau (IV.2) et de la Figure. (IV.3), montrent que :

- ❖ La vitesse de corrosion prend une valeur élevée à 30 °C, durant 3 heures d'immersion. Nous estimons que l'acier a subi une attaque active durant cette période de séjour.
- ❖ Cette vitesse ne cesse d'augmenter en fonction de la température croissante du milieu corrosif et elle est très remarquable à 50 °C ou encore plus.

En outre, les vitesses données en (mm.an^{-1}) en fonction de la température, montrent que notre métal est *moins résistant* en milieu d'acide H_2SO_4 0.1 M. Cette constatation est faite par comparaison aux valeurs données sur le tableau I.2.

IV.4.2.2. 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 cystéine comme produit inhibiteur de corrosion avec des concentrations allant de 5 à 400 ppm et pour différentes températures (de 30 à 70 °C). Le temps d'immersion étant fixé à 3 heures. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV.3) et la figure IV.4, ci-dessous :

Tableau IV.3. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1M), en fonction de la concentration de cystéine et pour différentes températures.

Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie en mg/cm ² .h (cystéine)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.193	1.279	2.559	3.836	6.365	7.300	9.10
5	0,706	0.995	2.1833	2.887	5.683	5.841	6.387
10	0,659	0.945	2.1125	2.812	5.304	5.479	5.708
25	0,503	0.9291	2.329	2.029	4.364	4.904	5.862
50	0,442	0.916	2.095	1.450	2.941	5.150	5.222
75	0,415	0.850	1.7916	1.370	2.741	5.083	4.908
100	0,3885	0.5875	1.666	1.241	3.143	3.901	4.795
200	0,356	0.416	0.8583	1.166	1.870	2.854	4.375
400	0,3120	0.341	0.7291	1.041	1.560	2.370	3.860

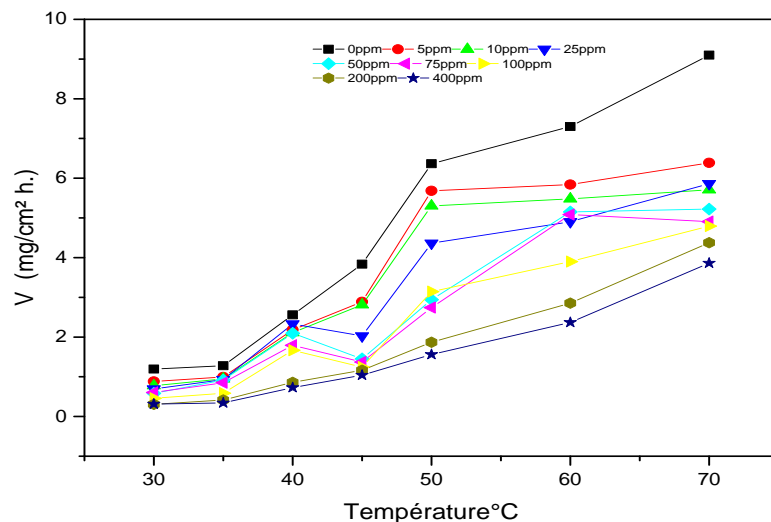


Figure IV.4. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1M), en fonction de la concentration de cystéine et pour différentes températures.

Les résultats du tableau (IV.3) et de la figure (IV.4), montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application de l'inhibiteur (L-Cystéine) et pour toutes les concentrations.

Par contre, cette vitesse augmente en fonction de la température même en présence du produit inhibiteur.

D'autre part, l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur et pour différentes températures sont consignés dans le tableau (IV.4) et la figure IV.5.

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 cystéine pour différents températures.

Concentration (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie $IE(\%)(\text{cystéine})$						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	40.75	22.14	14.68	24.73	10.58	20.52	34.19
10	44.73	26.11	17.34	26.69	16.55	24.94	41.21
25	57.81	27.35	18.13	47.10	31.33	32.82	39.62
50	62.9	28.38	29.98	62.2	53.37	29.45	46.24
75	65.13	33.54	34.87	64.26	56.87	30.36	49.45
100	67.43	54.06	54.87	67.64	50.55	46.57	51.64
200	70.14	67.47	66.45	69.58	70.57	60.95	55.00
400	73.84	73.33	71.51	72.80	75.45	68.84	60.82

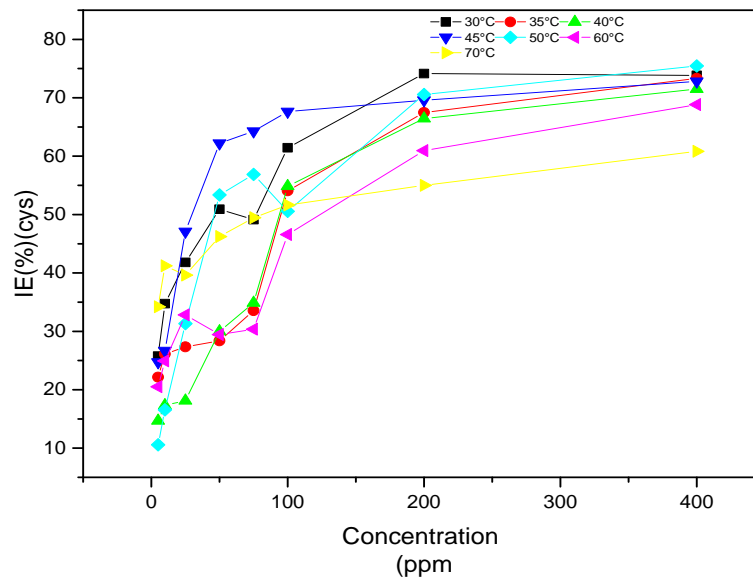


Figure IV.5. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de cystéine, à différentes températures.

Le tableau IV.4 et la figure (IV.5), montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, pour toutes les températures. Les meilleurs

taux d'inhibition sont obtenus pour une dose de 400 ppm ; mais une dose de 200 ppm en cystéine est peut être considérée comme concentration optimale.

D'autre part, nous remarquons que l'inhibition de la corrosion, exercée par la cystéine, diminue, de manière générale, en fonction de l'élévation de la température.

IV.5. Mesures électrochimiques :

IV.5.1. Sans inhibiteur :

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et de son inhibition : les processus électrochimiques.

IV.5.1.1. 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 30 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 (IV6)**. Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion libre de l'électrode de travail DC06EK en contact d'une solution de H₂SO₄ 0.1M

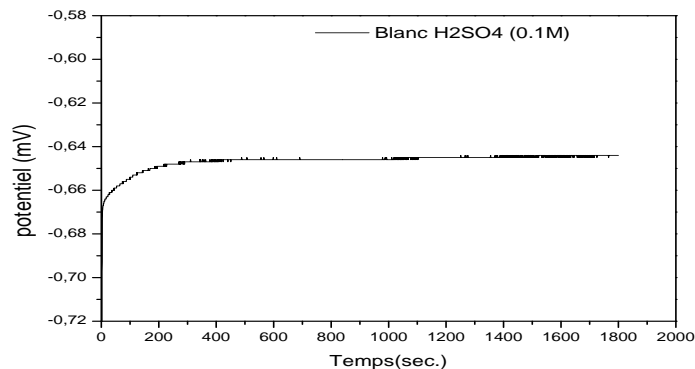


Figure IV.6. Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution Aérée de H₂SO₄ 0.1M Sans inhibiteur.

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.

IV.5.2. Action de l'inhibiteur (par potentiodynamique) :

Dans ce sens, on a utilisé la cystéine, comme produit inhibiteur de corrosion.

IV.5.2.1. Comportement de l'acier à l'OCP en présence de cystéine :

Après l'ajout de cystéine, nous remarquons sur la figure (IV.7) que les courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) se situent dans la région cathodique par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action à tendance cathodique de l'inhibiteur.

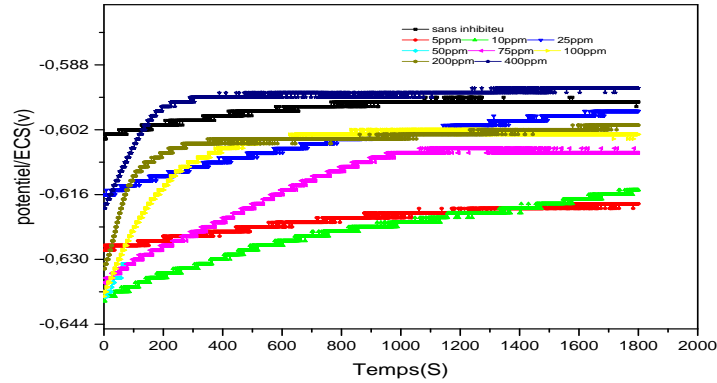


Figure IV.7. Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H₂SO₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (cystéine).

IV.5.2.2. Méthode de TAFEL :

La figure (IV. 8), représente les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC06EK au contact du milieu H₂SO₄ (0,1M), sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur.

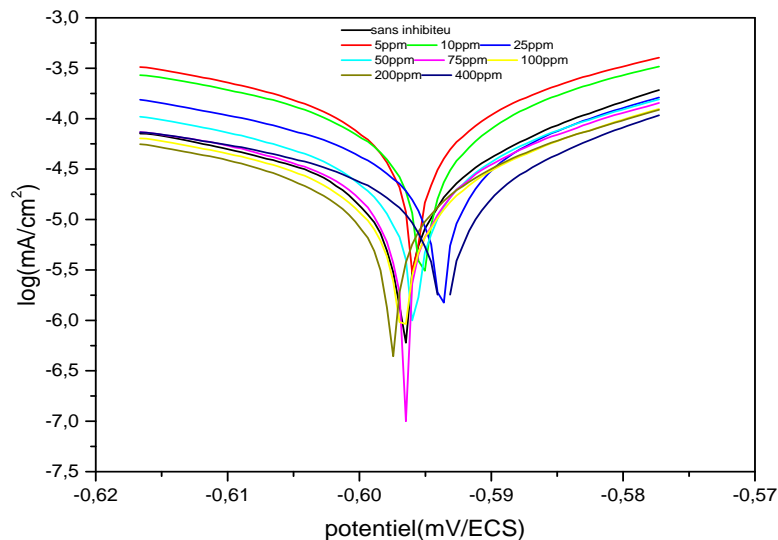


Figure IV.8. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0.1 M) sans et avec addition de différentes concentrations de cystéine.

Les paramètres électrochimiques extraits de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition calculées, sont donnés sur le tableau IV.5, ci-dessous.

Tableau IV.5. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel, sans et avec addition de différentes concentrations de cystéine.

Concentration de cys. (ppm)	E corr. (mV/ECS)	I _{cor.} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	Efficacité inhibitrice (IE _T %)
0	-637.9	0.2086	48.7	-204.9	-
5	-611.9	0.1703	42.1	-121.1	18,36
10	-608.6	0.1559	45.1	-121.4	25,26
25	-600.07	0.0986	37.0	-123.9	52,73
50	-595.1	0.0723	36.4	-117.2	65,34
75	-589.5	0.0649	43.6	-120.3	68,88
100	-601.4	0.0518	36.7	-117.0	75,16
200	-597.3	0.0497	37.1	-126.2	76,13
400	-595.6	0.0443	32.4	-117.8	78,74

Le tableau (IV.5) montre que le potentiel de corrosion (**E_{corr.}**) se déplace généralement vers des valeurs plus au moins positives, après l'ajout de l'inhibiteur (cystéine). Ceci nous laisse penser d'une action anodique ou mixte de l'inhibiteur.

IV.5.2.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire :

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

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau IV.5**.

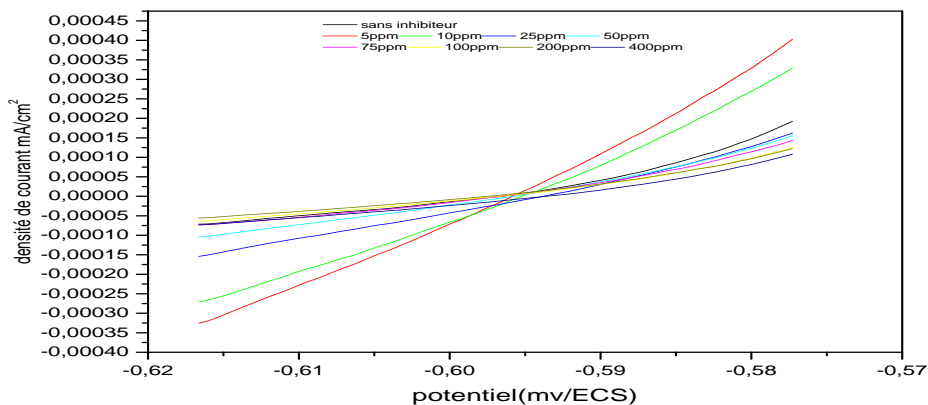


Figure IV.09. Les Courbes de polarisation de **R_p** (cystéine), de l'acier DC06EK immergé dans H₂SO₄ (0.1 M).

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 le **tableau IV.6**

Tableau IV.6. Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de cystéine, évaluée par la méthode de **R_p**.

Conc. cystéine (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
R_p (Ohm.cm ²)	85.53	97.4	174.89	179.8	232.89	266.63	256.68	309.14	320.81
E_{Rp} (%)	----	12,18	51,09	52,43	63,27	67,92	66,67	72,33	73,34

Les résultats du tableau **IV.6**, montrent qu'une concentration de 400 ppm de l'arginine peut assurer une protection de plus de 73.34 % du métal dans un milieu de H₂SO₄ 0.1M.

IV.6. Etude de l'effet de NaI :

IV.6.1. Mesure de pH de milieu en présence de cystéine avec NaI:

Tableau IV.7 : Evolution du pH des solutions inhibiteur du cystéine pour différentes températures, avant et après immersion pendant 3 heures, de l'acier en milieu d'acide NaI de H₂SO₄ (0.1M)

C (ppm)	pH de corrosion évaluée par gravimétrie. (cystéine). Avant	pH de corrosion évaluée par gravimétrie. (cystéine). Après						
		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.02	1.16	1.15	1.24	1.28	1.31	1.37	1.45
5	1.07	1.14	1.05	1.24	1.27	1.22	1.28	1.37
10	1.04	1.10	1.04	1.31	1.26	1.23	1.22	1.28
25	1.04	1.09	0.97	1.28	1.24	1.23	1.24	1.22
50	1.02	1.06	1.01	1.26	1.22	1.23	1.15	1.21
75	1.01	1.06	0.97	1.24	1.22	1.23	1.01	1.19
100	1.08	1.05	0.97	1.22	1.19	1.24	0.97	1.12
200	1.07	0.98	1.21	1.22	1.18	1.18	1.05	1.15
400	1.06	1.03	0.98	1.19	1.20	1.12	0.94	1.18

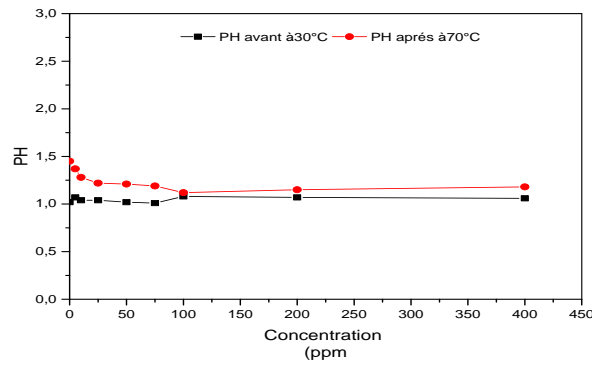


Figure IV.10 Evolution du pH en fonction de concentrations de la cystéine, a-Avant immersion, b- après immersion de l'acier en milieu d'acide NaI de H₂SO₄ (0.1M)

IV.6.2. Mesure gravimétrique :

Nous étudions ici, l'effet de NaI 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 d'acide aminé (cystéine).

L'ajout de **5 ppm** en NaI est étudié, à différentes températures, en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs.

Le tableau (IV.08) et la figure (IV.11) montrent les résultats, relatifs à la vitesse de corrosion à différentes températures, obtenus sur le blanc H₂SO₄ (0,1 M) + 5 ppm de NaI.

Tableau IV.08 : synergie addition (par NaI) sur la vitesse de corrosion à différente température, en absence d'inhibiteur

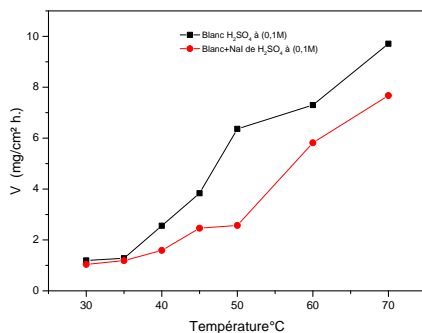


Figure IV.11. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H₂SO₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).

Température	Technique gravimétrique, H ₂ SO ₄ à 0,1M +5 ppm de NaI	
	V(mg/cm ² .h)	V(mm.an ⁻¹)
30 °C	1.0400	11.6688
35°C	1.1870	13.3181
40°C	2.2500	25,245
45°C	2.4625	27.6292
50°C	4.105	46,09176
60°C	6.780	76,0716
70°C	8.120	91,1064

Les résultats du tableau(IV.8) et de la figure(IV.11), montrent que :

- La vitesse de corrosion est réduite par rapport à la solution, sans NaI. Ceci revient à un certain effet inhibiteur que peut exercer le produit NaI.
- La vitesse de corrosion ne cesse d'augmenter en fonction de l'accroissement de la température, surtout à 50°C.
- Les valeurs de vitesse de corrosion donnée en mm.an^{-1} , indiquent que le métal est faible vis-à-vis de la corrosivité du milieu.
- L'adjonction de différentes concentrations en cystéine + 5 ppm de NaI à la solution corrosive de H_2SO_4 (0.1M), au contact de l'acier DC06EK, a fait diminuer la vitesse de corrosion par rapport à la cystéine toute seule..

Les résultats du tableau (IV.9) et des figures (IV.12) .montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application de l'inhibiteur (cystéine +Na I) et pour toutes les concentrations.

Tableau IV.09. Effet de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur la vitesse inhibitrice des différentes concentrations du **cystéine**.

Conc. cystéine (ppm)	la vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie $V(\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h})$						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0+5ppmNaI	1.04	1.187	2.25	2.4621	3.108	6.78	8.12
5+5ppmNaI	0.725	1.0111	1.081	1.7430	1.9479	5.0638	7.2352
10+5ppmNaI	0.775	0.925	1.1930	1.6220	1.7916	5.0277	7.3180
25+5ppmNaI	0.5484	0.7416	1.2200	1.569	1.5291	3.9220	6.6104
50+5ppmNaI	0.4597	0.6970	1.060	1.5120	1.3958	3.6895	6.881
75+5ppmNaI	0.4416	0.6660	1.004	1.1041	1.3450	4.2250	6.1847
100+5ppmNaI	0.4041	0.5895	0.8604	1.2000	0.8583	3.8100	5.9861
200+5ppmNaI	0.3819	0.4430	0.8020	1.0486	0.8330	3.3812	5.2055
400+5ppmNaI	0.3502	0.4160	0.6160	0.8361	0.870	2.5125	4.600

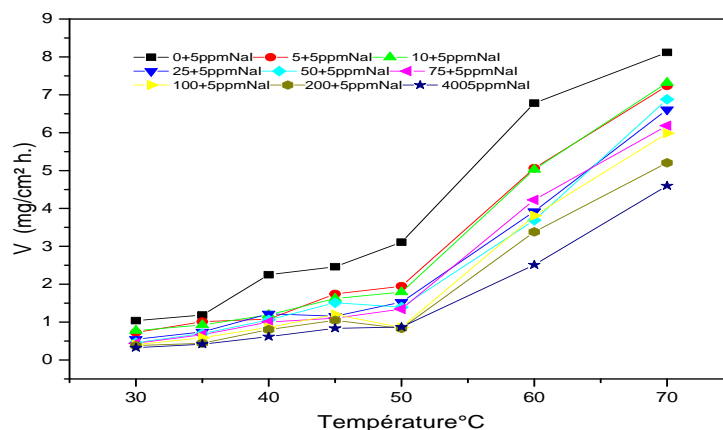
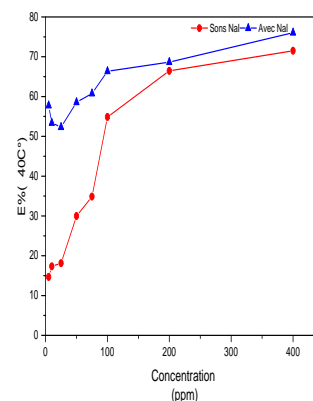
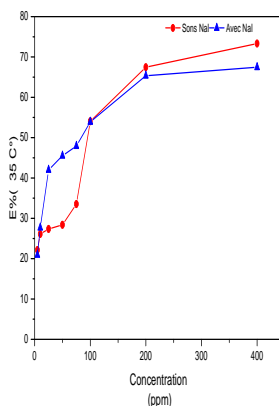
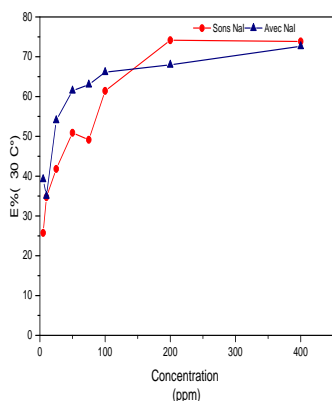


Figure IV.12 : Vitesse de corrosion en fonction de la température de l’acier DC06EK dans la solution H₂SO₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).

Tableau IV.10 : Effet de NaI sur l’efficacité de corrosion et sur l’efficacité inhibitrice des différentes concentrations du cystéine.

Concentration (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie IE(%) (cystéine)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5+5ppmNaI	39,22	20,94	57,75	54,56	69,39	30,63	20,49
10+5ppmNaI	35,03	27,67	53,38	57,71	71,85	31,15	19,58
25+5ppmNaI	54,03	42,01	52,32	59,09	75,97	46,27	27,35
50+5ppmNaI	61,46	45,50	58,57	60,58	78,07	49,45	24,38
75+5ppmNaI	62,98	47,92	60,76	71,21	78,86	42,12	32,03
100+5ppmNaI	66,12	53,90	66,37	68,71	86,51	47,80	34,21
200+5ppmNaI	67,98	65,36	68,65	72,66	86,91	53,68	42,79
400+5ppmNaI	70,64	67,47	76,04	78,20	86,33	65,58	49,45



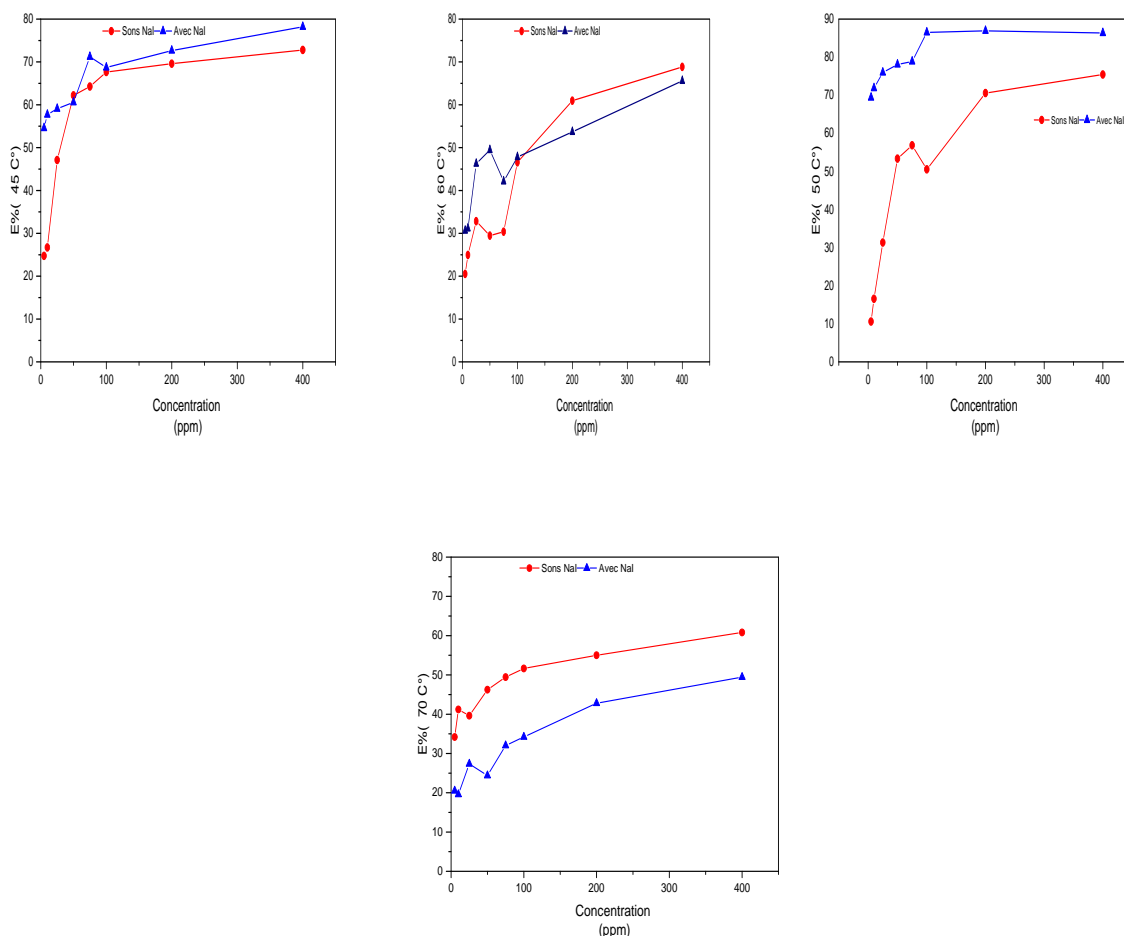


Figure IV.13. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de cystéine +5ppm NaI à différentes températures.

Le tableau IV.10 et la figure (IV.13), montrent que l'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, pour toutes les températures. Les meilleurs taux d'inhibition sont obtenus pour une dose de 400 ppm ; mais une dose de 200 ppm en cystéine est peut être considérée comme concentration optimale.

L'addition du NaI a fait diminuer les valeurs de l'efficacité d'inhibition. Ceci est expliqué par l'effet d'antagonisme qu'exerce ce composé sur le pouvoir inhibiteur de l'acide aminé utilisé.

IV.6.3. Mesures électrochimique par potentiomètre

Afin d'améliorer le taux d'inhibition de cystéine, 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.14, IV.15.) Et les tableaux (IV.11, IV.12), ci-dessous.

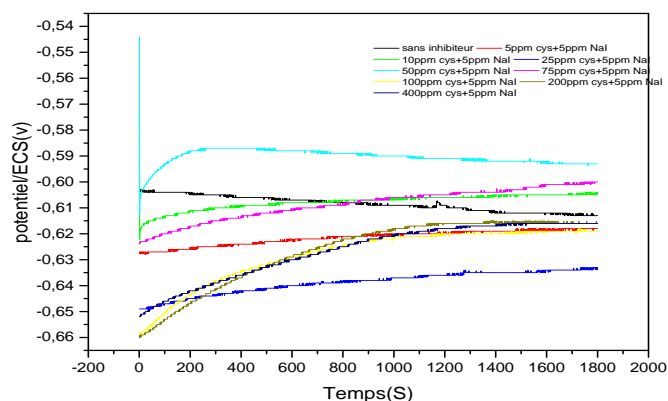


Figure IV. 14. Chronopotentiogrammes de l'acier DC06EK dans une solution de H₂SO₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (cystéine+5ppmNaI).

Tableau IV.11. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel dans H₂SO₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de cystéine+5ppmNa I.

Conc . Inhib. (ppm)	E corr. (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	Efficacité inhibitrice ($IE_T\%$)
0	-637.9	0.2086	48.7	-204.9	-
5+5ppm NaI	-621.4	0.1541	43.3	-122.2	26,12
10 +5ppm NaI	-590.7	0.1481	38.6	-119.5	29,00
25 +5ppm NaI	-621.4	0.1364	43.7	-124.7	34,61
50 +5ppm NaI	-602.5	0.1359	57.7	-89.3	34,85
75 +5ppm NaI	-590.0	0.1179	47.3	-122.8	43,48
100 +5ppm NaI	-612.3	0.0964	40.1	-118.5	53,78
200 +5ppm NaI	-608.0	0.0867	37.5	-120.9	58,43
400 +5ppm NaI	-609.6	0.0931	36.9	-110.5	55,36

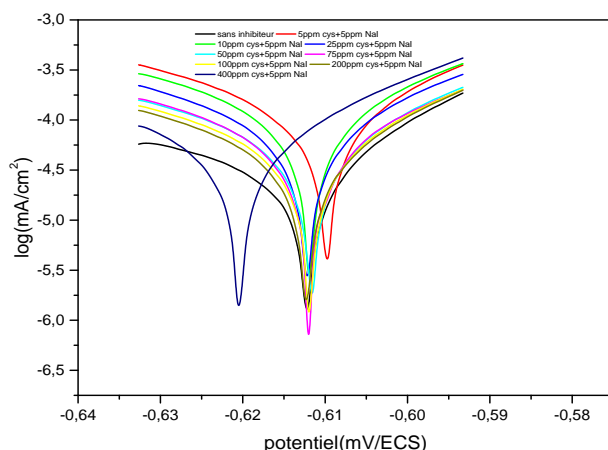


Figure IV.15. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de **cystéine +5ppm Na I**.

IV.6.4.Méthode de résistance de polarisation linéaire

Une autre méthode potentiostatique est utilisée afin d'évaluer l'efficacité d'inhibition de cystéine en se basant sur la mesure de la résistance de polarisation (R_p). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-12.

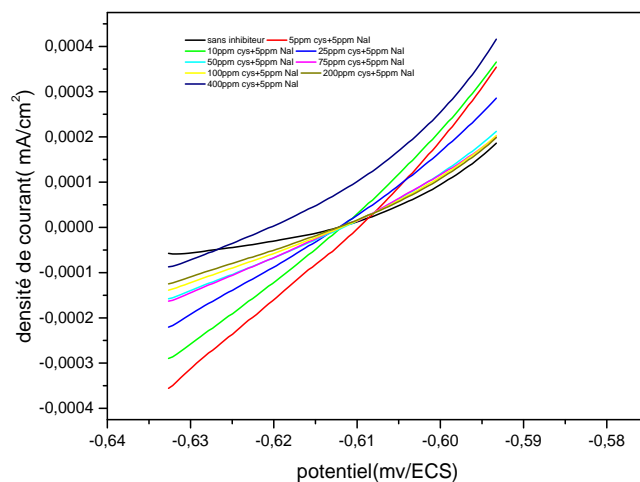


Figure IV.16. Les Courbes de polarisation de R_p (**cystéine +5ppmNa I**), de l'acier DC06EK immergé dans H_2SO_4 (0.1 M).

Nous remarquons sur la figure (IV.14) que les courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) se situent, aussi, dans la région cathodique par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action cathodique de l'inhibiteur.

D'après les résultats obtenus par les techniques de Tafel et de RP, nous remarquons, d'une manière générale, que l'efficacité d'inhibition diminue.

Tableau IV.12. Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de **cystéine +5ppmNa I**, évaluée par la méthode de **R_p**.

Conc. (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
R_p(ohm.cm2)	85.53	91.43	94.33	98.89	125.6	126.38	134.87	162.15	136.7
E_{Rp}(%)	-	6.45	9.32	13.50	31.90	32.32	36.58	47.25	45.43

IV.7. Etude comparative :

Les tableaux (IV.13), et la figure (IV.17) présentent une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (**cystéine**), en absence et en présence de 5 ppm en NaI.

Tableau IV.13 Comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (**cystéine**) à 30 °C.

Concentration (ppm)	cystéine IE(%)			cystéine +5ppm NaI IE(%)		
	Méthode de Tafel	Méthode de R _p	Méthode gravimétrique	Méthode de Tafel	Méthode de R _p	Méthode gravimétrique
0	----	----	----	----	----	----
5	18,36	12,18	40.75	26,12	6.45	39,22
10	25,26	51,09	44.73	29,00	9.32	35,03
25	52,73	52,43	57.81	34,61	13.50	54,03
50	65,34	63,27	62.9	34,85	31.90	61,46
75	68,88	67,92	65.13	43,48	32.32	62,98
100	75,16	66,67	67.43	53,78	36.58	66,12
200	78,13	72,33	70.14	58,43	47.25	67,98
400	75,74	71.34	73.84	55,36	45.43	70,64

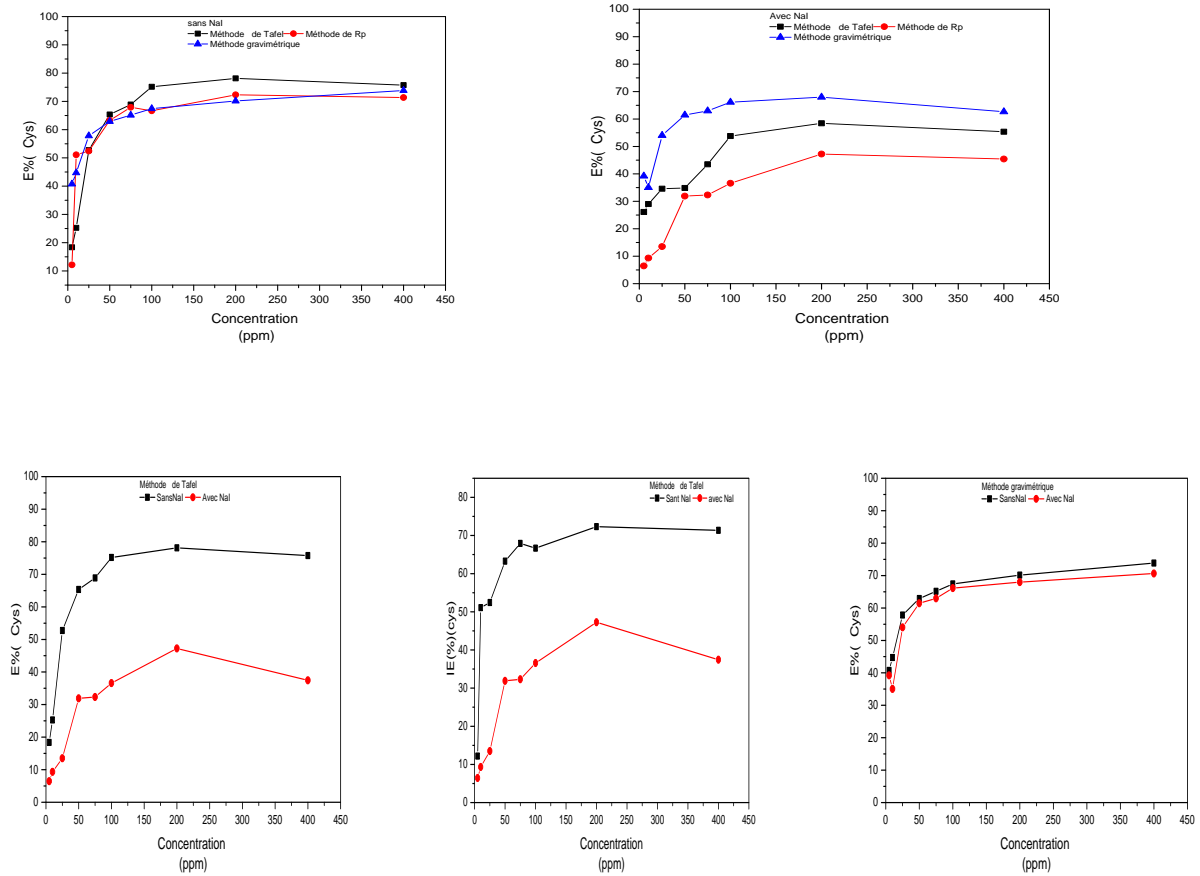


Figure IV.17. comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (cystéine).à 30 °C

Il est à noter que les résultats obtenus sur le tableau IV.12. par les trois techniques et pour différentes concentrations, montrent que le NaI apporte une certaine amélioration à l'efficacité d'inhibition de cystéine, comme le montrent la figure. IV.17.

V.1. Introduction :

Dans ce chapitre. On se propose d'élucider la réactivité anticorrosive des acides aminés aliphatiques hydrocarbonés, en l'occurrence : cystéine ; en se basant sur les concepts de réactivité découlant de la DFT conceptuelle.

Il est généralement connu que l'emploi des substances tant que produits inhibiteurs de corrosion est lié étroitement à leur solubilité en milieux aqueux. Dans ce contexte. Une étude de la solubilité de nos produits (acides aminés) est effectuée.

V.2. Méthodes de calculs utilisées :

Nous avons utilisé la méthode B3LYP qui est une variante des méthodes DFT (Density Functional Theory). L'avantage de cette méthode par rapport aux méthodes HF (Hartree-Fock) réside dans le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique. D'autre part, cette méthode est moins coûteuse en temps de calcul en comparant avec les autres méthodes.

Les géométries des molécules ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP/6-31++G(d,p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09W. Les géométries ont été visualisées à l'aide du programme GausView05.

Les calculs visent les caractéristiques suivantes :

- Les longueurs des liaisons.
- Les angles de valence formée par trois atomes liés.
- Les angles dièdres formés par quatre atomes successifs.
- Les charges de Chelpg.
- Les paramètres électroniques et énergétiques.

V.3. La solubilité d'acide aminé (cystéine):

Du fait de leur polarisation et même leur ionisation, l'acide aminé (cystéine) est considéré comme des produits solubles dans des milieux aqueux.

Les valeurs de la solubilité de notre acide aminé en fonction de pH du milieu et les valeurs du pHi correspondantes sont regroupées dans le **Tableau IV.1** et illustrée sur la **figure IV.1**

Tableaux V.1 : pH d'acide aminé (cystéine) et leur solubilité en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°C .

PH	0	1	2	3	4	5	6	7
Log	1.77	1.13	0.28	-0.14	-0.23	-0.23	-0.23	-0.23
S (g/L)	7125.00	1632.24	230.560	87.6567	71.2500	71.2500	71.2500	71.2500

PH	8	9	10	11	12	13	14
Log s	-0.19	0.06	0.97	1.77	1.77	1.77	1.77
S (g/L)	78.1241	138.9265	1129.23	7125.00	7125.00	7125.00	7125.00

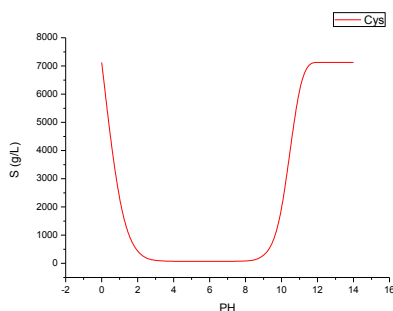


Figure V.1. La solubilité de la cystéine en fonction des valeurs du pH des milieux à 25°C.

V.4. Analyse par DFT d'un acide aminé aliphatique (cystéine) :

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'analyser par DFT une forme d'un acide aminé, à savoir la forme non-protonée, la forme protonée et la forme déprotonée dans la phase gazeuse et la phase liquide des propriétés structurales et électro-énergétiques des acides aminés dans les trois formes, en phase aqueuse et en phase gazeuse sont obtenues par la méthode DFT à base 6-31++G(d,p).

V.4.1. cystéine.

V.4.1.a. Propriétés structurales :

Les résultats du calcul d'optimisation de géométrie moléculaire de la molécule cystéine sont regroupés dans les tableaux V.2. V.3. V.4. La structure moléculaire optimisée de ce produit est représentée sur la figure V2

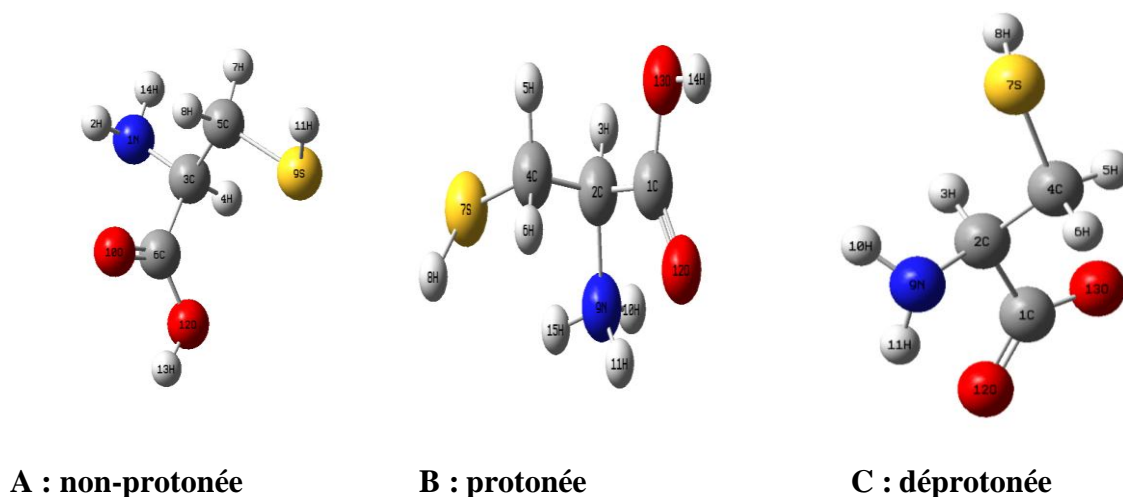
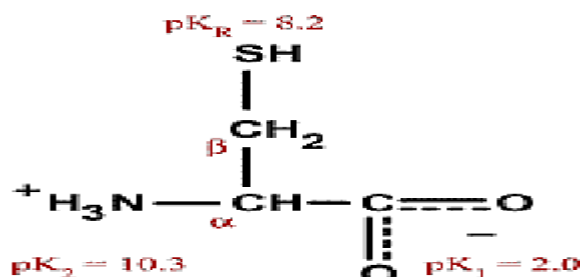


Figure V.2 . structures moléculaires optimisées de la molécule cystéine

a : non-protonée **b :** protonée **c :** déprotonée

Tableau V.2 : les longueurs des liaisons simples. [61]

Liaison	C-H	N-H	O-H	S-H
Longueur (Å ⁰)	1,07	1,01	0,96	1,32
Les énergies de liaison(kJ.mol ⁻¹)	-415	-391	-463	-368
pka	-	10.3	2.0	8.2

**Figure V.3.** structures de la molécule cystéine.

D'après les résultats obtenus sur les Tableaux V.3. V.4. V.5, pour la molécule cystéine, on peut noter que les paramètres structuraux sont proches, les uns et les autres, dans les deux phases (liq. gaz).

En ce qui concerne les longueurs de liaison en forme non-protonée nous remarquons que la distance de la liaison N1-C3 (1.4674 Å (liq) ; 1.4630 Å (gaz)), est plus longue que celle de O12-H13 (0.9748 Å (liq) ; 0.9733 Å (gaz)).

Ceux-ci sont associés à la nature des atomes liés. Pour la forme protonée, nous remarquons que la distance de la liaison C2-H3 (1.0924 Å (liq) ; 1.0930 Å (gaz)), est plus longue que celle de N9-H10 (1.0243 Å (liq) ; 1.0244 Å (gaz)).

Enfin, dans la forme déprotonée nous remarquons que la distance de la liaison C1-C2 (1.5649 Å (liq) ; 1.5883 Å (gaz)), est plus longue que celle de N9-H10 (1.0178 Å (liq) ; 1.0153 Å (gaz)).

Les valeurs des angles de valence sont identiques que les angles dans la forme non-protonée entre H2-N1-H14 (107.5173 Å (liq) ; 108.9686 Å (gaz)), plus petite que l'angle entre O10-C6-O12 (123.2096 Å (liq) ; 123.4088 Å (gaz)).

Pour la forme protonée, nous remarquons le plus petit angle entre H5-C4-S7 (107.7117 Å (liq) ; 109.9823 Å (gaz)), quel angle entre (O12-C1-O13) (125.7319 Å (liq) ; 127.0062 Å (gaz)).

Enfin, dans la forme déprotonée nous remarquons que le plus petit angle entre H10-N9-H11 (105.1839 Å (liq) ; 109.8401 Å (gaz)), que l'angle entre (O12-C1-O13) (126.8454 Å (liq) ; 129.3623 Å (gaz)).

Les valeurs des angles diédraux nous remarquons aussi que les angles diffèrent des autres dont la forme non-protonée l'angle entre H2-N1-C3-H4 (-174.7921 Å (liq) ; -176.73 Å (gaz)), le plus petit angle par rapport de l'autre. Pour la forme protonée aussi l'angle entre C1-C2-C4-S7

(-175.2492 A°(liq) ; -169.5717 A° (gaz)), le plus petite.

Enfin, dans la forme déprotonée la valeur d'angle le plus petite est l'angle entre C2-C4-S7-H8 (-152.0788 A°(liq) ; -73.1501 A° (gaz)).

Tableau V.3 : Les paramètres structuraux ,de la cystéine, non-protonée

	Atomes	Phase liquide	Phase gaz	Réf littératures
Longueur de liaison (Angstrom)	N1-H2	1.0182	1.0172	
	N1-C3	1.4674	1.4630	1.04[63]
	C3-H4	1.0931	1.0941	
	C3-C5	1.5394	1.5424	
	C5-S9	1.8545	1.8526	
	S9-H11	1.3463	1.3473	
	C6-O10	1.2172	1.2132	
	O12-H13	0.9748	0.9733	0.96 [64]
Angle de valence (degré)	H2-N1-C3	110.4196	110.7609	
	H2-N1-H14	107.5173	108.9686	
	N1-C3-H4	107.7750	108.1985	
	H4-C3-C5	109.8931	109.9032	
	C5-C3-C6	110.7441	110.1639	
	C3-C5-S9	111.1427	111.1289	
	O10-C6-O12	123.2096	123.4088	
	C5-S9-H11	96.7124	96.3053	
C6-O12-H13	108.6804	107.4794		
Angle de dihydal (degré)	H2-N1-C3-H4	-174.7921	-176.73	
	H2-N1-C3-C5	-52.9601	-60.9461	
	N1-C3-C5-H8	65.1228	65.7492	
	H4-C3-C5-H8	-174.2366	-172.8746	
	N1-C3-C5-S9	-174.5308	-173.6226	
	H4-C3-C5-S9	-53.8902	-52.2463	
	C6-C3-C5-H8	-54.5597	-53.2688	
	C6-C3-C5-S9	65.7868	67.3594	
	C5-C3-C6-O12	-121.8647	-117.57	
O10-C6-O12-H13	-0.1982	-1.0182		

Tableau V.4 : Les paramètres structuraux ,de la cystéine, protonée.

	Atomes	Phase liquide	Phase gaze	Réf littératures
Longueur de liaison (Angstrom)	C1-C2	1.5272	1.5329	
	C1-O12	1.214	1.2125	
	C2-H3	1.0924	1.0930	
	C2-N9	1.4993	1.5088	
	C4-S7	1.8429	1.8489	
	S7-H8	1.3469	1.3472	
	N9-H10	1.0243	1.0244	
	O13-H14	0.975	0.9761	
Angle de valence (degré)	C2-C1-O12	123.2314	121.506	
	O12-C1-O13	125.7319	127.0062	
	C1-C2-H3	109.6267	110.7389	
	C1-C2-C4	111.3979	111.5053	
	C1-C2-N9	107.5486	106.0236	
	H3-C2-N9	106.846	107.9412	
	C2-C4-S7	112.8784	110.5313	
	H5-C4-S7	107.7117	109.9823	
	H11-N9-H15	109.0445	111.858	
C1-O13-H14	109.6105	110.2486		
Angle de dihydal (degré)	O12-C1-C2-H3	-127.6826	-131.2011	
	O12-C1-C2-C4	110.4045	105.4946	
	O12-C1-C2-N9	-11.8677	-14.3649	
	C1-C2-C4-H5	66.1134	70.132	
	C1-C2-C4-S7	-175.2492	-169.5717	
	H3-C2-C4-H5	-55.6176	-53.3867	
	H3-C2-C4-S7	63.0199	66.9097	
	N9-C2-C4-S7	-55.1945	-52.1627	
	H3-C2-N9-H11	166.5564	150.1214	
	C2-C4-S7-H8	105.854	131.8135	
H6-C4-S7-H8	-18.5533	9.6995		

Tableau V.5: Les paramètres structuraux calculés de cystéine déprotonée.

	Atomes	Phase liquide	Phase gaze	Réf littératures
Longueur de liaison (Angstrom)	C1-C2	1.5649	1.5883	
	C1-O12	1.2649	1.2592	
	C2-H3	1.0948	1.1051	
	C2-N9	1.4687	1.4656	
	C4-S7	1.8573	1.865	
	S7-H8	1.3484	1.3502	
	N9-H10	1.0178	1.0153	
Angle de valence (degré)	C2-C1-O12	116.167	115.2569	
	O12-C1-O13	126.8454	129.3623	
	C1-C2-H3	107.6816	104.053	
	C1-C2-C4	107.816	110.5341	
	C1-C2-N9	114.5869	110.5545	
	H3-C2-N9	108.2346	112.0519	
	C2-C4-S7	110.967	114.8551	
	H5-C4-S7	108.2399	108.6709	
H10-N9-H11	105.1839	109.8401		
Angle de dihydal (degré)	O12-C1-C2-H3	36.7005	-102.9545	
	O12-C1-C2-C4	-79.8961	141.5454	
	O12-C1-C2-N9	157.1669	17.5232	
	C1-C2-C4-H5	56.7552	44.2875	
	C1-C2-C4-S7	176.5239	167.4754	
	H3-C2-C4-H5	-59.47	-68.8357	
	N9-C2-C4-S7	-59.47	-69.0815	
	H3-C2-N9-H11	159.0804	94.1496	
	C2-C4-S7-H8	-152.0788	-73.1501	
H6-C4-S7-H8	86.7323	167.2083		

V.4.1.b. Propriétés Electro- énergétiques :

La réactivité des inhibiteurs de corrosion peut également être discutée en termes de dureté chimique et de paramètres de douceur. Ces quantités sont souvent associées à la théorie de Lewis de l'acide et des bases et des acides et bases durs et molles de de Pearson ; Une molécule dure à un ΔE grand et donc moins ré active ; Une molécule douce a un petit ΔE et est donc plus réactive.

Les régions vertes et rouges des figures, représentent les OM avec des phases totalement opposées. La phase positive de la molécule est représentée en couleur rouge et phase négative en couleur verte. On constate que le HOMO pour les molécules est délocalisé presque sur l'ensemble du système p -conjugué, alors que le LUMO, et est également délocalisé sur l'ensemble des molécules.

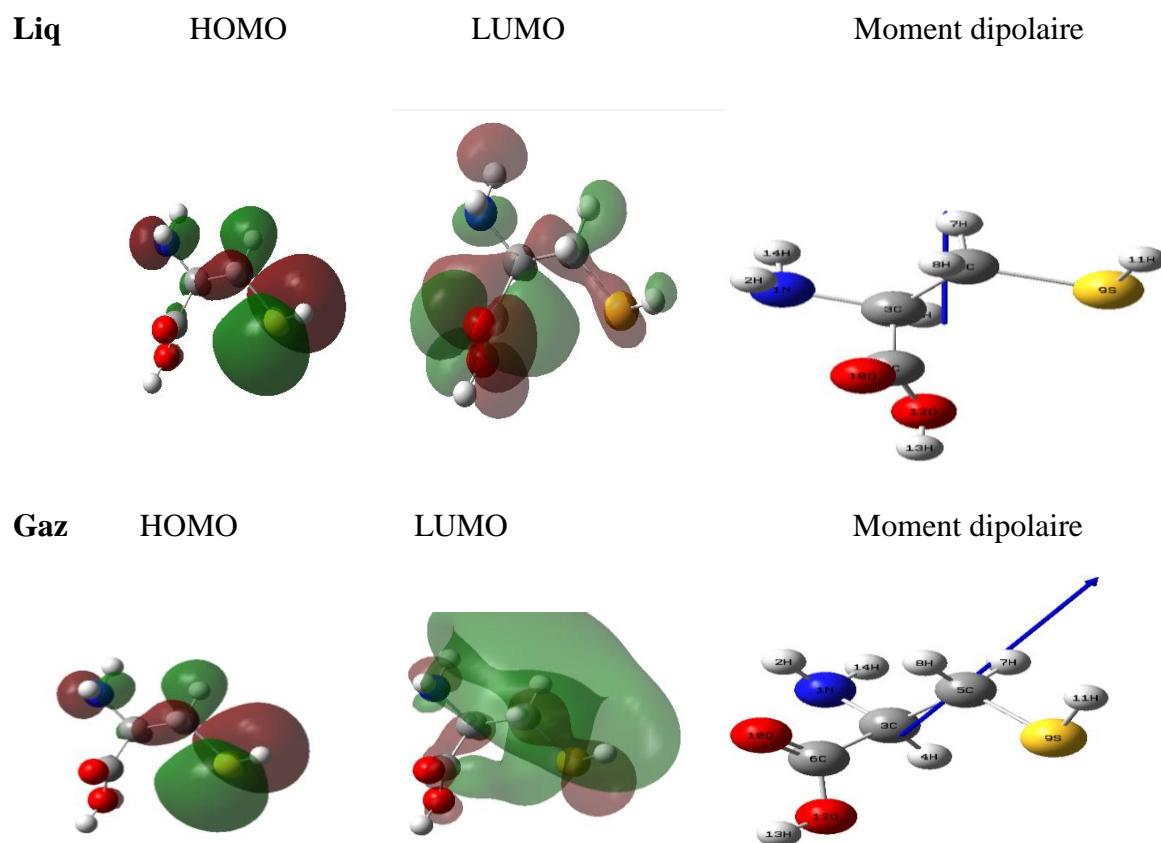


Figure V.4.1 : orbitales frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme non-protonée.

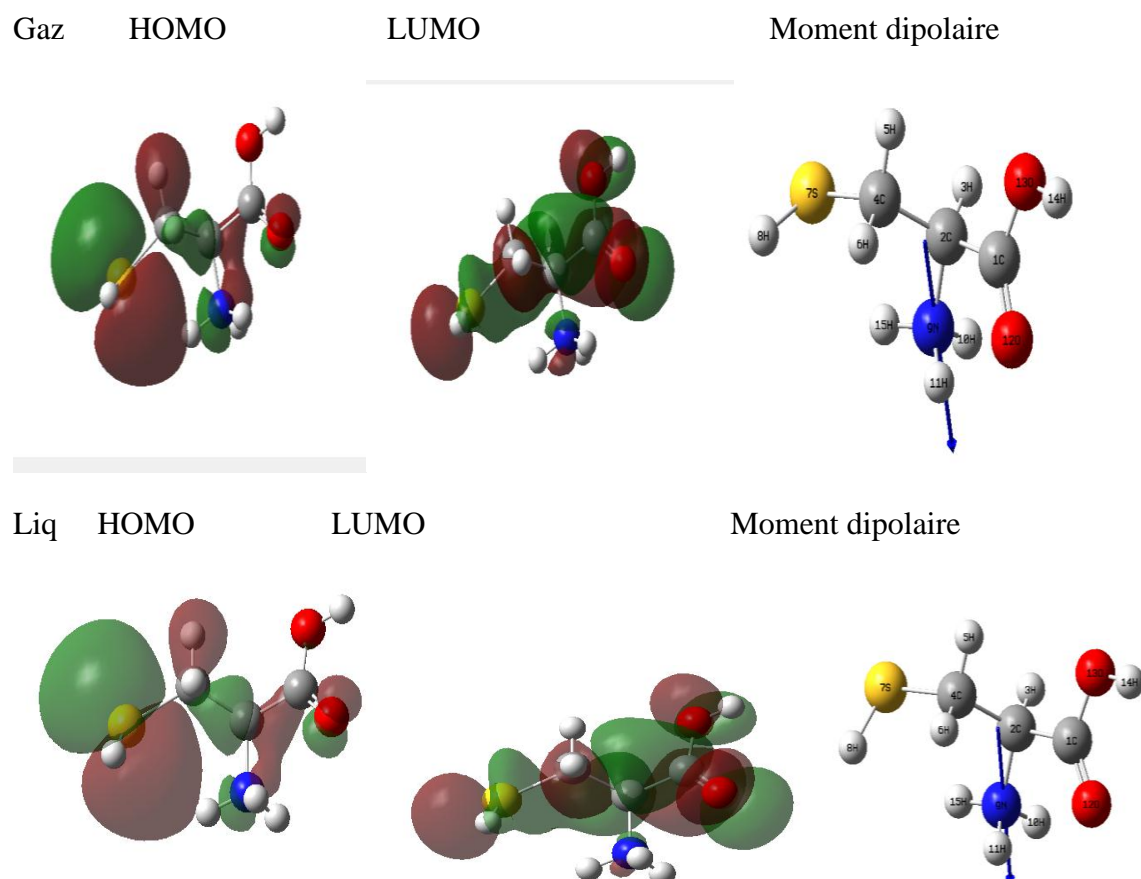


Figure V.4.2 .orbitales frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme protonée.

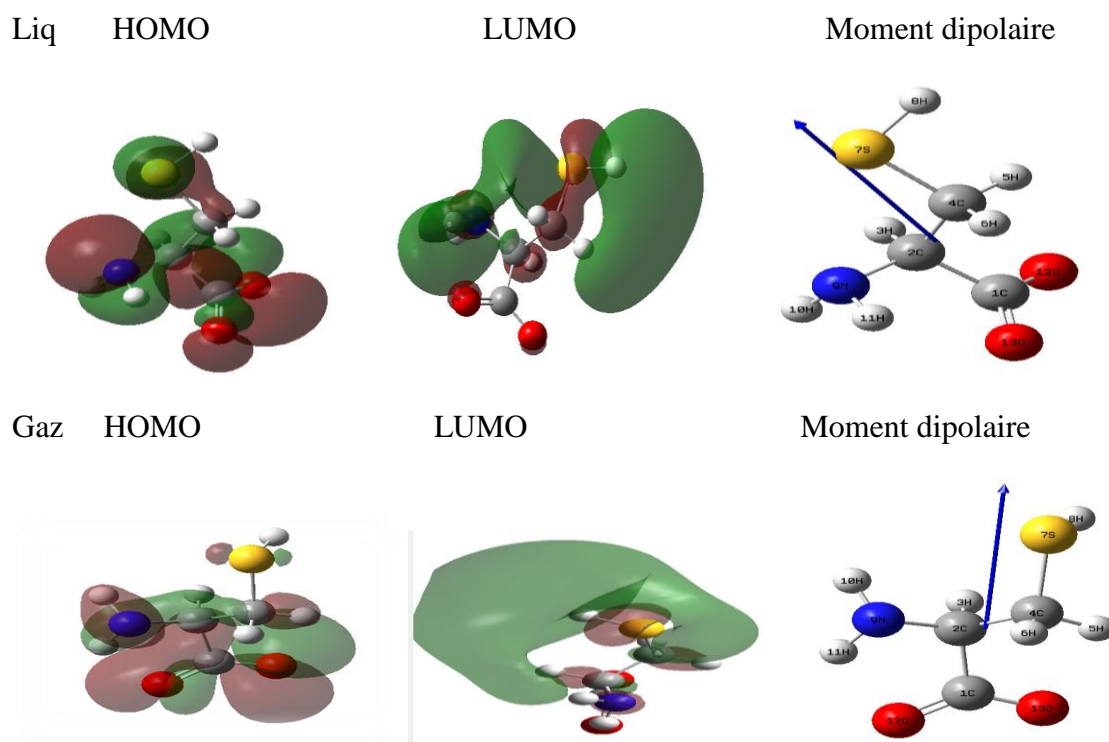


Figure V.4.3 :orbita les frontières HOMO LUMO et moment dipolaire de la cystéine forme déprotonée.

Tableau V.6 : Les paramètres quantique de cystéine en forme non-protonée, protonée, déprotonée.

Paramètres quantique	non-protonée		protonée		Déprotonée	
	Phase Gaz	Phase Liquide	Phase Gaz	Phase Liquide	Phase Gaz	Phase Liquide
ET (eV)	-19637.2051	-19637.5702	-19647.0441	-196496916	-19622.5568	-19625.110
E_{LUMO} (eV)	-0,62832	-0,62832	-5,419056	-1,388832	2,453712	-0,234736
E_{HOMO} (eV)	-6,824752	-6,8816	-11,553472	-7,535488	-1,7748	-5,93912
E gap (eV)	6,196432	6,251904	6,134416	6,146656	4,231712	5,704384
P ionisation (I) (eV)	6,824752	6,880224	11,553472	7,535488	1,7748	5,93912
Affinité (A) (eV)	0,62832	0,62832	5,419056	1,388832	-2,453712	0,234736
Dureté (η) (eV)	3,098216	3,125952	3,067208	3,073328	2,115856	2,852192
Mollesse (s) (eV)	0,161383196	0,159951272	0,163014703	0,162690087	0,236310978	0,1753037
P chimique(μ) (eV)	-3,726536	-3,754272	-8,486264	-4,46216	0,337856	-3,086928
Electrophilicity (ω) (eV)	2,24113983	2,254442527	11,73977713	3,239301478	0,026974113	1,6704914
Electronégativité (χ) (eV)	3,726536	3,754272	8,486264	4,46216	-0,337856	3.086928
ΔN (eV)	0,528282082	0,51915832	1.38664444	0,412881411	1,734015925	0,68597626
Moment dipolaire (Debye)	1.8015	2.6212	2.7746	4.6595	6.8619	8.1553

Les calculs obtenus de l'énergie (ΔE) de cystéine dans les trois formes en phase (gaz. liq) sont respectivement (non-protonée :(6,196432(gaz), 6,251904 (liq)) ; (protonée : 6,134416(gaz), 6,146656(liq)) ; (déprotonée : 4,231712 (gaz), 5,704384(liq)). et les valeurs de la mollesse(Global Softnes (s)) sont respectivement(0,161383196(gaz)),(0,159951272 (liq)) ;

(0,163014703(gaz)), (0,162690087(liq)) ;(0,236310978 (gaz)), (0,175303766(liq)).de cette transition électro-énergétique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et est principalement décrite par une excitation d'électrons d'HOMO à LUMO. Du tableau V.5. en peut comprendre que la cystéine dans la forme déprotonée en phase gaz à la valeur E_{HOMO} la plus élevée(-1,7748eV) et la valeur E_{LUMO} (2,453712eV) la plus élevée.

Le tableau V.5 révèle que l'énergie gap (ΔE) de la cystéine dans la forme déprotonée en phase gaz est inférieure à celui d'autre forme, et Global Softness plus élevée(la dureté la plus faible),celui d'autre forme.

L'analyse des résultats obtenus a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices (ΔE) et S.

Les valeurs de ΔE montrent que la molécule de cystéine est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz, donc elle facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son potentiel anticorrosif.

V.4.2. Comparaison récapitulative :

V.4.2.1. Phase liquide/gaz :

Tableau V.7 :les paramètres quantique de cystéine en forme (protonée. déprotonée. non-protonée) en Phase liquide/gaz.

Paramètre	non-protonée		protonée.		déprotonée	
	Phase liquide	Phase gaz	Phase liquide	Phase gaz	Phase liquide	Phase gaz
ΔE (eV)	6,251904	6,196432	6,146656	6,134416	5,704384	4,231712
Mollesse (S) (eV)	0,159951272	0,16138319	0,16269008	0,16301470	0,17530376	0,23631097
ΔN (eV)	0,528282082	0,51915832	0,41288141	1.38664444	1,7340159	0,6859762
M (Debye)	2.6212	1.8015	4.6595	2.7746	8.1553	6.8619

Les résultats obtenus dans la phase liquide /gaz a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices $\Delta E, S, \Delta N$ et M (moment dipolaire) des composés étudiés ; En effet les molécules choisies dans la forme protonée. a la plus faible valeur de ΔE .la mollesse étant la plus élevée (la dureté la plus faible) ; et les valeurs de ΔN plus petite mais. Il est généralement admis que si $\Delta N < 3.6$, la molécule possède une plus grande aptitude à donner des électrons et donc une activité anticorrosive plus importante ,mais $\Delta N(0,41288141$ (eV)(gaz)),

$\Delta N < 3.6$.

Les valeurs de ΔE et S dans la forme protonée montrent l'ordre suivant : la molécule de Cys est plus réactive, donc facile à s'adsorber à la surface métallique.

En ce qui concerne le moment dipolaire, la forme déprotonée présente les valeurs les plus élevées et on a obtenu l'ordre suivant : $M_{dp}(\text{liq}) > M_{dp}(\text{gaz})$.

V.4.3. Potentiel électrostatique :

Le ESP est lié à la densité électronique et est un descripteur très utile dans la détermination des sites pour les réactions électrophiles et nucléophiles ainsi que pour les interactions de liaison hydrogène. Le potentiel électrostatique est également bien adapté pour analyser les processus basés sur la «reconnaissance» d'une molécule par une autre. Pour prédire les sites réactifs d'attaque électrophile et nucléophile pour la molécule étudiée, le ESP à la géométrie optimisée B3LYP / 6-31G++(d, p) a été calculé. La région négative (rouge) du ESP était liée à la réactivité électrophile et la région positive (bleue) à la réactivité nucléophile.

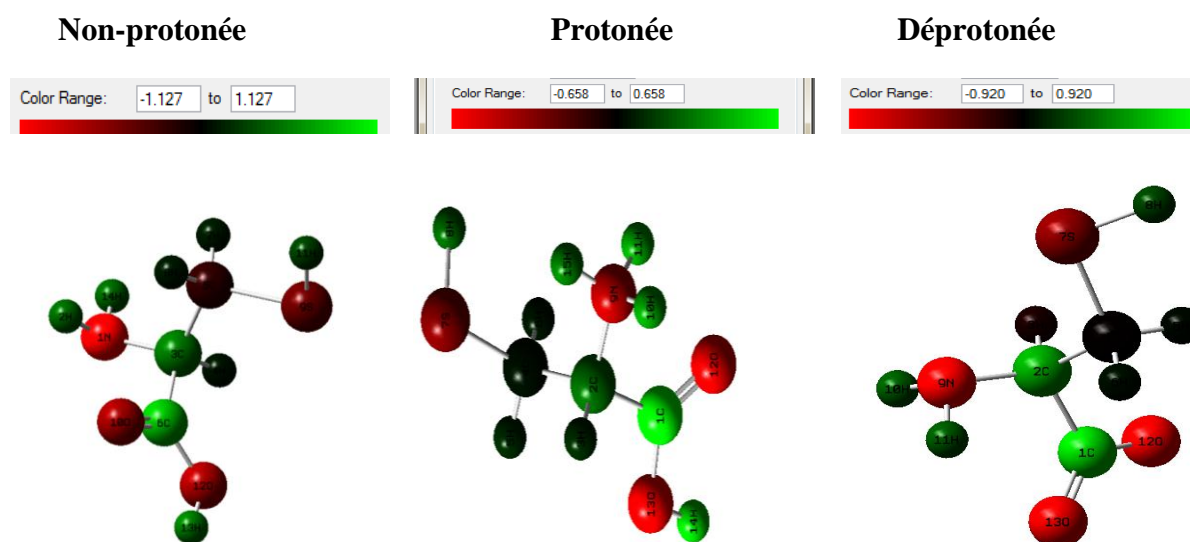


Figure V.05. potentiel électrostatique de cystéine en forme (protonée. non-protonée. déprotonée)

D'après les résultats obtenus la région négative est principalement sur les atomes en rouge. La valeur potentielle électrostatique de cystéine choisi indiquant un site possible pour une attaque électrophile :

-cystéine: en forme protonée négative est -0.658 u.a la forme non-protonée- 1.27 u.a et la forme déprotonée -0.920 u.a

On donne ci-dessous les longueurs des liaisons simples les plus communes. Il s'agit de valeurs moyennes compte tenu de l'influence que peut avoir l'environnement moléculaire sur une liaison particulière.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement d'un inhibiteur de (**cystéine**) vis-à-vis de la corrosion d'un acier DC06EK au contact d'un milieu aqueux de H_2SO_4 (0.1 M).

Nous avons étudié aussi l'influence de la température et de l'effet synergétique du NaI 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. L'inhibiteur de corrosion surtout l'acide aminé 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 (0.1 M) par gravimétrie montrent que l'accroissement de la température a fait augmenter la vitesse de corrosion de manière remarquable.

En outre, les vitesses données en ($mm.an^{-1}$) en fonction de la température, montrent que notre métal est moins résistant en milieu d'acide H_2SO_4 0.1 M.

Des mesures du pH, montrent que ne modifie pas les caractéristiques du milieu corrosif. les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir des solutions du cystéine en l'eau distillée et en solution corrosive (acide H_2SO_4) avant et après immersion du métal, à $30^\circ C$, indiquent la possibilité de la formation d'un complexe entre les espèces des solutions (entre les cations Fe^{+2} et cystéine). Le complexe ainsi formé peut interagir avec la surface de l'acier.

L'ajout d'un inhibiteur (cystéine), a montré un abaissement de la vitesse de dissolution du métal.

Dans ce sens, une concentration de 400 ppm du produit inhibiteur(cystéine)a donné une efficacité d'inhibition d'environ 73.84% à $30^\circ C$, et une efficacité d'inhibition .

En ce qui concerne les mesures électrochimiques, les résultats de l'OCP montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace généralement vers des valeurs plus positives, après l'ajout d'un inhibiteur (cystéine). Ceci nous laisse penser d'une action cathodique de l'inhibiteur utilisé.

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'addition du NaI a fait diminuer les valeurs de l'efficacité d'inhibition. Ceci est expliqué par l'effet d'antagonisme qu'exerce ce composé sur le pouvoir inhibiteur de l'acide aminé utilisé.

Les résultats, ainsi obtenus, sont confirmés par trois autres techniques de mesures.

L'analyse des résultats de DFT a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices (ΔE) et S. Les valeurs de ΔE montrent que la molécule de cystéine est plus réactive dans la forme déprotonée en phase gaz, donc elle facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son potentiel anticorrosif.

Aussi, une bonne corrélation est trouvée entre les valeurs des indices ΔE , S, ΔN et M (moment dipolaire). En effet, la forme protonée a la plus faible valeur de ΔE , la mollesse étant la plus élevée (la dureté la plus faible) et les valeurs de ΔN plus petite. ; Mais, Il est généralement admis que si $\Delta N < 3.6$, la molécule possède une plus grande aptitude à donner des électrons et donc une activité anticorrosive plus importante.

➤ 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.
- Élucider 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] S.BENSAADA « les course de corrosion» .page 04
- [2 ,3] Imane ICHACHOU. « Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la théorie, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38»,mémoire de magister ,université Abou bekr belkaide Tlemcen 2011
- [4] Bencheham Amrat et Homrouni Samia,« Etude de l'Effet Inhibiteur de corrosion des extraits aqueux dequelques plantes» Mémoire En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etât,Universite kasdi merbah ouargla,2006 / 2007
- [5] G P. Rothwell. Corrosion phénomène in introduction, NPL, 2003 PP.1-9 disponible sur: http://resource.npl.co.uk/docs/science_technology/materials/life_management_of_materials/publications/online_guides/pdf/introduction_to_corrosion_phenomena.pdf, consulté le 21/03/2013.
- [6]Belloufi ABderrahim.«comportement a la corrosion d'un acier doux dans un milieu a différentes PH en présence de ZnCl₂» mimore de magister , universite hadje lakhedar de BATNA , 08/12/2008
- [7] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, 207thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [8]. M. AMINA et H .FARIDA ., Mémoire de master. Etude du pouvoir inhibiteur de la Phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion acide d'un acier doux .Université Djilali Bounaàma de de Khemis Miliana. 2015/2016.
- [9]. R.D.Kane, S.Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well duction”, CLI International, INC, Houston, TX, 1996.
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [11] Ing. florina constantin.« étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement » ,thèse de doctorat en cotutelle franco-roumaine-,submitted on 24 apr. 2012.
- [12] J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990.
- [13] E.Aragon « corrosion aspects cinétique de la corrosion chapIII » Institut des sciences de l'ingéniere de Toulon et de Ver, France 2006.

- [14] SRISUWAN Nakarin « Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone » THÈSE Présentée pour obtenir le grade de Docteur , l'Institut National Polytechnique de Toulouse ,27 Juin 2008 .
- [15] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX ,2004.
- [16] ABLA IMAD EDDINE «etude de l'efficacite inhibitrice du benzotriazole contre la corrosion du cuivre en milieu acide» , mémoire de master , centre universitaire de bordj bou arreridj. 10/06/2012.
- [17] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [18] J.L.Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, VolM153, pp 6-12,2006.
- [19] A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996.
- [20] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition ,Masson Paris, pp. 409 – 412,(1948).
- [21] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111, 736 (1965).
- [22] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [23] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147 (1962).
- [24] .M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, Brit. Corros. J. 34 220(1999).
- [25] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. lectrochem.32,671 (2002).
- [26] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, Corros. Sci., 41, 829 (1999).
- [27] A. Begum, Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of Mild Steel in Sulphuric Acid ; E -Journal of Chemistry, Vol. 5, No.4, pp. 774-781, October (2008).
- [28] .S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, Biochemistry, 25,6611 (1986) .
- [29] ZITOUNI Sarah. Mémoire de master. Etude gravimétrique et électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier xc38 par le benzophenone hydrazone dans le milieu HCL 1m. Université de Tlemcen 2014/2015.

- [30] M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field » , Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX, 1999.
- [31] M^{elle} : HAMANI. H. Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. université Ferhat Abbas – setif-1 .2015
- [32] L.Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de Tizi-Ouzou, algérie,(2010). [32.31] F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [33] L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, J. Eng. App. Sci., 3,9,688.(2008).
- [35] Abdelali FIALA Thèse de doctorat. Universités mentouri constantine.
- [36] J. Bard et R.Faulkner "Electrochimie ", Edition Masson, Paris, P101, (1983).
- [37] V. Levich, Physicochem hydrodynamics, prentice hall, New Jersey, (1962).
- [38] C. WAGNER and W. TRAUD -Z. Electr., 44, 391 (1938).
- [39] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, SolartronSchulmberger Technical Report 004/83, 1984.
- [39] Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., , 17, 176,1987.
- [40] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [41] K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [42] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533.
- [43] D. Liotta, Advances in Molecular Modeling,1, Ed. JAI Press, 1988.
- [44] Doucet, J.P. Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 1996, 266.
- [45] W.VanGunsteren, H. J Berendsen, C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.29, 992.
- [46] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chem. 45 (2014) 3021–3032.
- [47] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn, 55 (1982) 471.
- [48] Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., , 17, 176,1987.
- [49] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn, 55 (1982) 471
- [50.51.52] Balage M, Sinaud S, Prod'Homme M, Dardevet D, Vary TC, Kimball SR, Jefferson LS,Grizard J (2001). American Journal of Physiology Endocrinology and Metabolism281:E565-574.

- [53] S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, *Biochemistry*, 25 (1986) 6611
- [54] C. Boutry et al. / *Nutrition clinique et métabolisme* 22 (2008) 151–160.
- [45.56.57] C. Boutry, C. Bos, D. Tome « les besoins en acides aminés, amino acid requirements » j.elsevier masson, p182-184, (2008).
- [58] Rose WC, Haines WJ, Warner DT. The amino acid requirements of man. III. The role of isoleucine; addition an evidence concerning histidine. *J Biol Chem* 1951; 193:605–12.
- [59] S. Tamersit, université de batna, (2009). Mémoire de magister, Comportement à la Corr
- [60] G. Moreti, F. guidi, «corrosion», *sci.* 44/9, 1995(2002).
- [61] A. Manz, N. Pamme, D. Iossifidis. *Bioanalytical chemistry*. Imperial college press. (2004).
- [62] İ. Dehri, M. Özcan, *Mater. Chem. Phys.*, 98, 316 (2006). Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de ZnCl₂, (2010).
- [63] B. Abdellatif. Etudes structural par diffraction des rayons X et établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogène de nouveaux composés, Mémoire Présenté devant l'université Mentouri-Constantine, 2007.
- [64] Fox, Marye Anne; Whitesell, James K., *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Bioorganische Anwendungen*, Springer, 1995.