

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجبالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences et 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 des acides Aspartique et Glutamique contre la corrosion acide d'un acier doux.

Soutenu le :07/07/2019

Devant le jury composé de :

-Présidente : M^{me} .S .CHERIFI

- Présenté par :-Encadreur: Mr .L.TOUAFRI

-Examinatrice : M^{me} .A .HARICHANE

-M^{lle} ZERROUKI HANANE

- M^{lle} MILIANI HANANE

Année Universitaire :2018/2019

Dédicaces

*À L'aide d'Allah tout puissant, ce modeste travail vient d'être terminer, que je le
dédié :*

*À la perle de ma vie : ma chère mère qui m'a toujours supporté et soutenu depuis mon
enfance et qui m'a toujours encouragé pendant mes études que dieu la protège et la
garde pour moi.*

*À mon cher père, qui m'a donné de la tendresse et m'a encouragé à réaliser tout ce que
j'ai atteint maintenant.*

*À mon fiancé Mohammed qui était ma source de confiance et de soutien dans toutes
mes démarches.*

À ma famille pour soutien et assistance.

*À mes frères : Ahmed , Abd Elghani , sid Ali et Oussama et mes sœurs : Assma ,
Keltoume*

À mon binôme Hanane, merci pour ton sérieux ainsi que sa famille.

À toute ma famille maternelle et paternelle.

À mes adorables amies : Fatiha , Nouha , Ratiba , Loubna , Latifa et Safia .

À mes collègues de spécialité chimie pharmaceutique

À toute la promotion 2018/2019.

À Tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités.

HANANE Zerrouki

Dédicace

Merci Allah "mon dieu" de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, La force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Kayoum "

Je dédie ce travail à :

A la mémoire de mes chers parents, que nulle dédicace ne peut exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour ses grands sacrifices.

A mes chers frères :

Belkacem, Abdelkader, Rachid, Billel et Hamza

A mes sœurs et belles sœurs

Soumia, Hakima, Nessrine, Fatiha

A mes petits neveux

Achwake, Lilya, abd el-Rahime, Yasser

A mon binôme Hanane merci pour ton sérieux ainsi que sa famille.

A toute ma famille maternelle et paternelle.

A mes amies : Nouha, Fatiha, Wassila, Zahra et Salma pour leur soutien.

Je remercie enfin toutes les personnes intéressées par mon travail, en espérant qu'elles puissent trouver dans mon rapport des explications utiles pour leurs propres travaux.

HANANE Miliani

Remerciements

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

Nous tenons à remercier vivement notre promoteur Monsieur L. Touafri, pour ses encouragements et ses spécieux conseils durant le déroulement de ce travail.

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

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

Nous n'oublions pas, certainement, à remercier tout le personnel des laboratoires de l'université de Khemis-Miliana, en particulier Monsieur CHAOUCHI MOHAMED, et Mme Hadj Sadok A. pour leur soutien moral et matériel.

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

MILIANI HANANE

& ZERROUKI HANANE

ملخص

في هذا العمل، كان اهتمامنا بدراسة التأثير المثبط للأحماض الأمينية (الجلوتاميك والأسبارتيك) على تآكل الكربون الصلب DC06EK في الوسط حامضي (H_2SO_4 (0.1M)). تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة تقنية فقدان الوزن تأثير وقائي مثير للاهتمام لهذه الجزيئات المثبطة على الرغم من القساوى للوسط. زادت إضافة NaI من قيم الكفاءة المثبطة للأحماض الأمينية المستخدمة. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية التثبيط تتبع نموذج من نوع LANGMUIR مع غالبية الامتزاز الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: حمض الجلوتاميك ، حمض الأسبارتيك ، تثبيط التآكل ، تأثير NaI ، فولاذ الكربون ، وسط الحمض.

Résumé

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

Les résultats obtenus, par la technique de perte de poids, montrent un effet protecteur intéressant de ces produits inhibiteurs en dépit de l'hostilité du milieu. L'addition du NaI a fait augmenter les valeurs de l'efficacité d'inhibition des acides aminés utilisés.

L'étude thermodynamique a montré que le processus d'inhibition obéit à une isotherme de type I de LANGMUIR avec une dominance de physisorption.

Mots clés : acide glutamique , acide aspartique , Inhibition de corrosion, effet de NaI , Acier au carbone, milieu acide.

Abstract

In this work, we obtained the inhibitory effect of amino acid (glutamic and aspartic) on the corrosion of DC06EK carbon steel in the center of H_2SO_4 acid (0.1M).

The results obtained by the weight loss technique show an interesting protective effect for these inhibitory products despite the antagonism of the medium. The addition of NaI increased the inhibitory efficiency values of the amino acids used.

The thermodynamic study has shown that the inhibition process obeys the isothermal type I of LANGMUIR with absorption dominance.

Keywords: glutamic acid, aspartic acid, corrosion inhibition, NaI effect, carbon steel, acid center.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I.

Corrosion, inhibiteurs de corrosion et les acides aminés

I.1. Corrosion.....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Généralité.....	3
I.1.3. Types de corrosion.....	3
I.1.4. Formes de corrosion.....	4
I.1.5. Les facteurs influençant la corrosion.....	5
I.1.6. Mécanismes de corrosion	6
I.1.7. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion.....	8
I.2. Les inhibiteurs de corrosion.....	8
I.2.1. Introduction.....	8
I.2.2. Définition.....	9
I.2.3. Fonctions essentielles.....	9
I.2.4. Propriétés de l'inhibiteur	9
I.2.5. Les classes d'inhibiteurs	10
I.2.6. Nature de l'inhibiteur	10
I.2.7. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film).....	11
I.2.8. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	12
I.2.9. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)	12
I.2.10. Effet d'addition des composés halogènes	15
I.2.11. Utilisation des inhibiteurs.....	17
I.2.12. Inhibiteurs amis de l'environnement	17
I.3. Les acides aminés	18
I.3.1. Introduction	18
I.3.2. Structure des acides aminés	18
I.3.3. Codage des acides aminés.....	19
I.3.4. Les acides aminés essentiels et non essentiels.....	19

I.3.5. Classification des acides aminés	20
I.3.6. Les propriétés physicochimiques générales des acides aminés.....	24
I.3.7. Domaines d'utilisation des acides aminés	26

Chapitre II.

Méthode d'étude, condition opératoire et résultat et discussions

II.1. Méthodes d'étude expérimentale.....	27
II.1.1. Introduction.....	27
II.1.2. Préparation des échantillons.....	27
II.2. Conditions et protocole expérimentaux.....	29
II.2. 1. Technique gravimétrique.....	29
II. 3. Résultat et discussions	30
II.3.1 Resultats des mesures gravimétriques	30
II.4. Etude de l'effet de NaI.....	35
II.4.1. Mésure gravimétrique.....	35
II.5. Etude comparative	40
II.5.1. Entre les deux produits inhibiteurs.....	40
II.6. Isotherme d'adsorption	41
II.6.1 paramètre d'adsorption	41
II.6.2 Energie d'activation	49
CONCLUSION GENERALE	53

Référence bibliographiques

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...etc.)^[1].

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

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

Par ailleurs, il est connu que l'inhibition de la corrosion est peut être améliorée par la présence des composés halogénures, comme le NaI, KI,etc.

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^[2].

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'utiliser deuxacides aminés, appelés**acide glutamique (Glu) et acide aspartique (Asp)**dans l'inhibition de la corrosion d'un acier doux au contact d'une solution aqueuse de H₂SO₄ (0.1 M).

Introduction générale

Le choix de ces produits, appelés aussi « environmentally friendly product » ou produits amis de l'environnement, en qualité d'inhibiteurs de la corrosion de l'acier est motivé par plusieurs facteurs tous aussi importants les uns que les autres: Solubles dans les milieux aqueux, Non toxiques, Biodégradables, Disponibles et Ayant des structures bien identifiées.

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

- Dans le **premier chapitre**, théorique, nous essayons de dresser un état de connaissances relatif à la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et les acides aminés.
- Le **second chapitre**, expérimental, présente les méthodes d'études, les conditions opératoires pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 (0.1 M), ainsi les résultats expérimentaux obtenus et les discussions qui en découlent.

Une conclusion générale résumera l'essentiel du travail de cette étude de ce travail.

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre I :

**CORROSION ,INHIBITEURS
DECORROSION ET
LES ACIDES AMINÉS**

I.1. Corrosion

I.1.1 Introduction

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

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

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

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

I.1.2 Généralités

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau a 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^[3].

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^[3].

I.1.3 Types de corrosion

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

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^[4].

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 ^[4].

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 ^[4].

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 ^[4;5].

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 ^[6] :

I.1.4.1. Corrosion généralisée

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

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 ^[7].

- **Corrosion par piqûres**

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

- **Corrosion caverneuse**

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

I.1.4.3. Corrosion galvanique (bimétallique)

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

I.1.4.4. 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) ^[7].

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 ^[7].

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**) ^[8].

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

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

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

I.1.6 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 ^[6].

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

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

Le diagramme de POURBAIX ^[10] de la **figure (I.1)** montre pour le cas du fer en milieu aqueux :

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

La présence des substances chimiques telles que : 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.1**), 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^- :

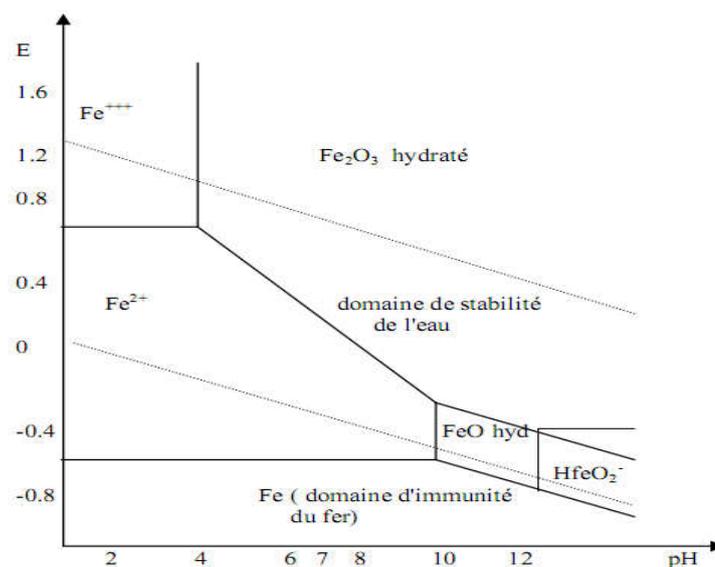


Figure I.1. Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C. ^[10]

I.1.7. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion

On distingue 3 principales façons pour exprimer la Vitesse de corrosion ^[11] :

- 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.1.7.1. Tableau d'équivalences ^[11]:

Tableau I.2. Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion ^[11]

	$\text{mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$	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	$3.65.10^{-2}/\rho$	11.2 n/M	
mm.an^{-1}	27.4ρ	1	$306. \text{ n}\rho/\text{M}$	
$\mu\text{A.cm}^{-2}$	$8.96.10^{-2}\text{M}/\text{n}$	$3.27.10^{-3}\text{M}/\text{n}\rho$	1	

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

I.1.7.2. Amplitude des vitesses de corrosion ^[11] :

Tableau I.3. Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion ^[11]:

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

Le transfert de la vitesse de corrosion de ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$) à (mm.an^{-1}) comme suit :

$$1 (\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}) = 11,23 (\text{mm.an}^{-1})$$

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 ^[11]

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 ^[12].

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

I.2.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engainées (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ^[12].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal ^[13].

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 ^[14].

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 ^[15].

I.2.4 Propriétés de l'inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. 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. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est

particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage. ^[13]

I.2.5 Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons (**figure I.2**).

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel ^[16].

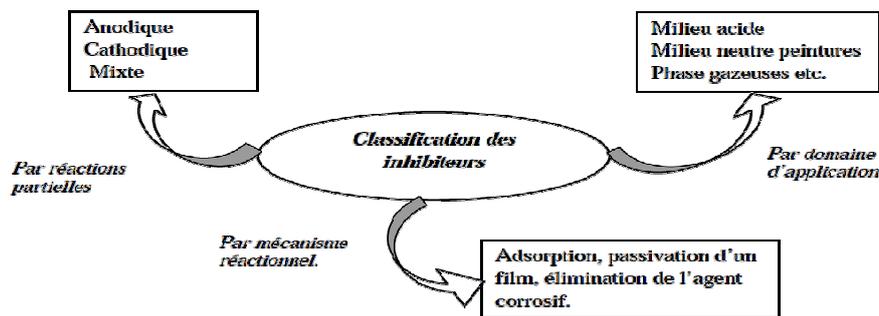


Figure I.2. Classement des inhibiteurs de corrosion ^[17].

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ^[17].

I.2.6 Nature de l'inhibiteur

A. 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 inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud ^[22].

B. Les inhibiteurs minéraux :

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

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates..., [17;23]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, il a été mis au point, en collaboration avec la société nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [13].

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

A. 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.

B. Isothermes d'adsorptions :

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes qui traduisent la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée varie selon des interactions adsorbant/adsorbât.

Les types d'isothermes les plus utilisés et appliqués dans l'inhibition de la corrosion sont les isothermes de Langmuir et celui de Temkin [45].

B.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle repose sur la supposition qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation [46] :

$$\frac{C}{\theta} = (1 / K_{ads}) + C \dots\dots\dots(I-3)$$

Où θ ou (Efficacité/100) est le taux de recouvrement pour différentes concentrations (C) d'un inhibiteur et K_{ads} est la constante d'adsorption liée à l'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} par la relation [47] :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right) \dots\dots\dots(I-4)$$

D'après la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation (Ea) est donnée par la formule suivante^[46] :

$$V_{corr} = K \exp \left(- \frac{Ea}{RT} \right) \dots \dots \dots (I-5)$$

Où K est une constante indépendante de la température (T) et R est la constante des gaz parfaits.

B.2 Isotherme de Temkin :

L'isotherme d'adsorption de Temkin tient en compte les interactions entre particules adsorbées. Cette isotherme est donnée par la relation^[46] :

$$\text{Log } (C/\theta) = \text{Log } K_{ads} - g\theta \dots \dots \dots (I-6)$$

Où g est le paramètre d'interaction de Temkin.

B.3 Isotherme de frumkin

$$(\theta / (1-\theta)) \exp(2a \theta) = K \cdot C_{inh} \dots \dots \dots (I-7)$$

Où a : Constante d'interaction entre particules adsorbées.

I.2.8. 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^[25].

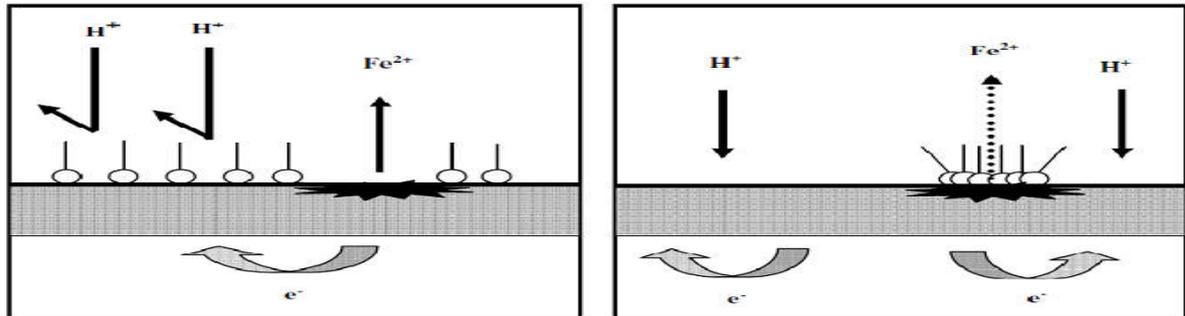
I.2.9. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

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^[23].

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.3**.



a- Blocage des sites cathodiques.

b- Blocage des sites anodiques

Figure I.3. Formation des couches barrières en milieu acide ^[25].

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.4**.

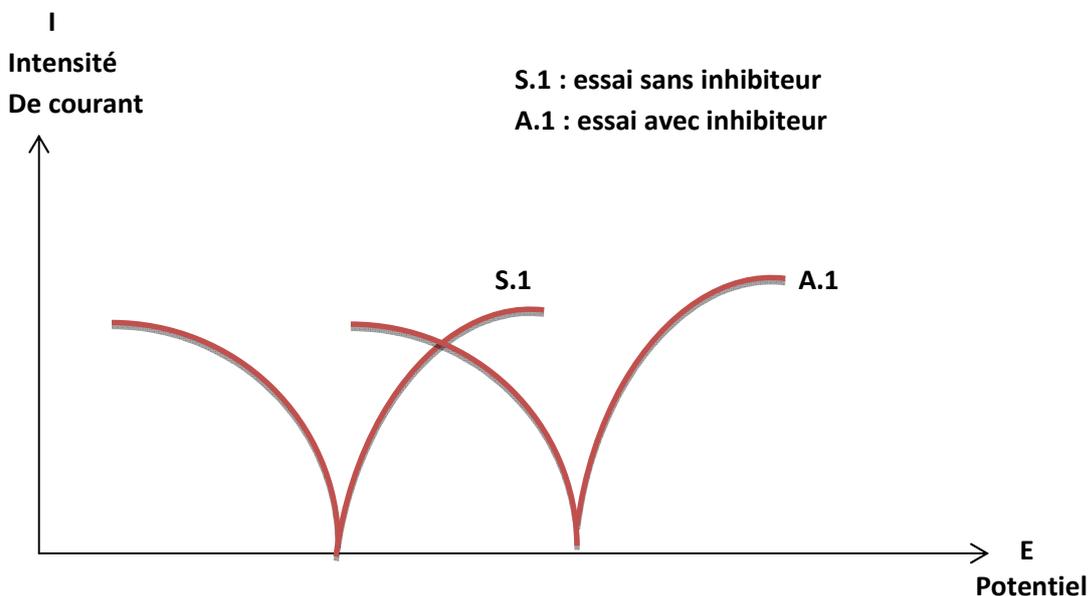


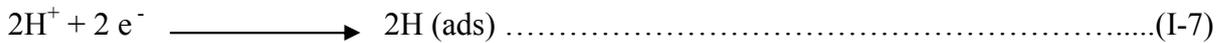
Figure I.4. Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier ^[7].

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

L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre [26].

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-7) et (I-8), 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 [26].

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,

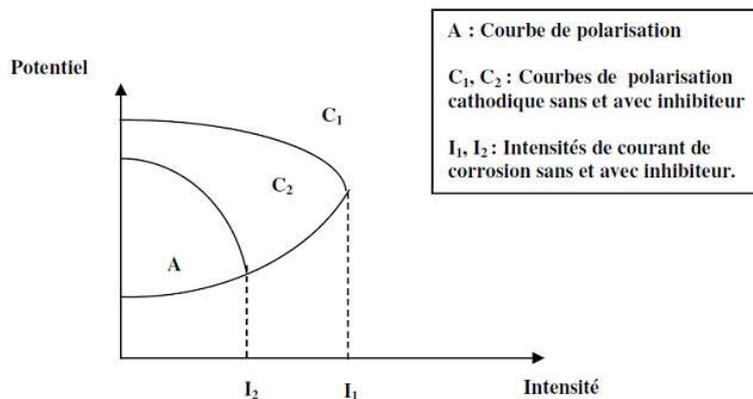


Figure I-5. Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [23].

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 [26].

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 ^[26].

I.2.10. Effet d'addition des composés halogènes

I.2.10.1. 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 halogènes (molécules ou ions dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs ^[27].

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

I.2.10.2. 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 ^[25].

Ils constituent un groupe important qu'il soit 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 ^[28].

I.2.10.3. 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 ^[29].

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 ^[30].

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 ^[30] : $I^- > Br^- > Cl^-$.

La plus grande influence de l'ion iodure est souvent attribuée à son grand rayon ionique, hydrophobicité élevée, et sa faible électronégativité, par rapport à d'autres halogénures ^[27].

Alors, les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autre substance dans les milieux corrosifs ^[28]. 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 ^[30].

I.2.10.4. Mécanismes d'adsorption

- **Adsorption compétitive, coopérative**

Aramaki *et al.* ^[31, 32, 33] Ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution.

Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

I.2.10.5. Quelques études sur l'effet de synergie

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

L'utilisation des halogénures a été reconnue par la première fois par Walpert ^[34] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. de nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que Iofa ^[33], Putilova ^[35], Ammar ^[36], Shumira ^[37], Hckerman ^[38,39], Conway ^[40], Kolotykin ^[41].

a) (Larabi & Harek, 2004) ^[42], ont étudié l'influence des ions I^- sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M par le P4VP.

Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78% à 10 mg/L ^[32].

Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions I^- . L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP (Poly(4-Vinylpyridine)) ^[43].

b) Mounim Lebrini ^[44] a démontré que le 2,5-bis (4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole présente une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI.

KI a été trouvé le meilleur halogénure à utiliser en combinaison avec le 2,5-bis (4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole.

- c) A. Mecedded et F.Harath ^[45] ont démontré que le phénylalanine et la tyrosine présentent une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de Sodium tels que NaCl, NaNO₃ et NaI.

Le NaI a été trouvé le meilleur composé halogénure à utiliser, en matière d'efficacité d'inhibition ^[45]

I.2.11. Utilisation des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application ^[46]

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

I.2.12. 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 ^[47].

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 ^[47].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acide aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction ^[47].

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité inhibitrice de deux acides aminés (Glutamique et Aspartique) dans la lutte contre la corrosion acide d'un acier ordinaire.

I.3. Les acides aminés

I.3.1. Introduction :

Un acide aminé ou aminoacide est un composé comportant toujours une chaîne carbonée plus ou moins longue, une fonction acide carboxylique (-COOH) et une amine qui, à une exception près, est une amine primaire (-NH₂). Dans les acides aminés naturels, qui constituent les peptides et protéines, ces deux fonctions sont supportées par le même carbone, noté carbone α , d'où le terme d'acides α -aminés.

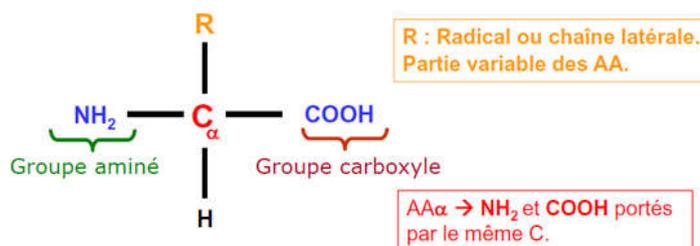
La connaissance des acides aminés est importante car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelles peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leur environnement. A l'extrême, la fonction acide carboxylique et la fonction amine, portées par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques ^[23].

I.3.2. Structure des acides aminés :

Les acides aminés protéiques sont nommés ainsi parce qu'ils constituent les "briques" permettant d'élaborer les protéines. Le "jeu de construction" est le même des bactéries aux organismes supérieurs ^[23].

Les acides aminés naturels sont au nombre de 20 et possèdent une structure de base commune **fig. I.6**. Ils sont tous constitués d'un atome de carbone lié à :

- Un groupement carboxylique -COOH.
- Une fonction amine -NH₂.
- Un atome d'hydrogène (H).
- Une partie variable (un radical) R.

Figure I-6 : La structure d'un acide aminé ^[23].

I.3.3. Codage des acides aminés :

Le tableau ci-dessous tab(II-4), présente les différentes manières du codage à trois lettres et à une lettre des acides aminés naturels ^[24].

Tableau I-4. Codage des acides aminés naturels ^[24].

Nom	code à 3 lettres	code à 1 lettre	Nom	code à 3 lettres	code à 1 lettre
Alanine	Ala	A	Leucine	Leu	L
Arginine	Arg	R	Lysine	Lys	K
Asparagine	Asn	N	Méthionine	Met	M
Acide aspartique	Asp	D	Phénylalanine	Phe	F
Acide glutamique	Glu	E	Proline	Pro	P
Cystéine	Cys	C	Serine	Ser	S
Glutamine	Gln	Q	Thréonine	Thr	T
Glycine	Gly	G	Tryptophane	Trp	W
Histidine	His	H	Tyrosine	Tyr	Y
Isoleucine	Ile	I	Valine	Val	S
			Sélenocystéine	Sec	U

I.3.4. Les acides aminés essentiels et non essentiels

a. Acides aminés essentiels :

Un acide aminé est dit essentiel lorsqu'il ne peut être synthétisé par l'organisme ce qui implique qu'il doit être apporté par l'alimentation ^[25].

b. Acides aminés non essentiels :

Les **acides aminés non essentiels** peuvent être synthétisés par l'organisme lui-même ^[25].

La liste des acides aminés essentiels et non essentiels chez l'homme est indiquée sur le tableau I.5

Tableau I-5 : Acides aminés essentiels et non essentiels ^[25].

Essentiels	Non essentiels
Histidine	Alanine
Leucine	Glutamine
Isoleucine	Glutamate
Valine	Aspartate
Méthionine	Asparagine
Phénylalanine	Cystéine
Tryptophane	Proline
Théronine	Glycine
Lysine	Arginine
	Tyrosine
	Sérine

I.3.5. Classification des acides aminés :

Il existe plusieurs classification des acides aminés et peuvent être groupé en fonction de la nature de leur chaîne latérale (la nature cyclique ou linéaire du radical) ^[26] :

a- Groupe des acides aminés aliphatiques :

On distingue dans cette catégorie des acides aminés aliphatiques : neutres, hydroxylés, acides et amides, basiques et soufrés (voir les figures I-7 , I-8, I-9, I-10 ,I-11, I-12, I-13) ^[27].

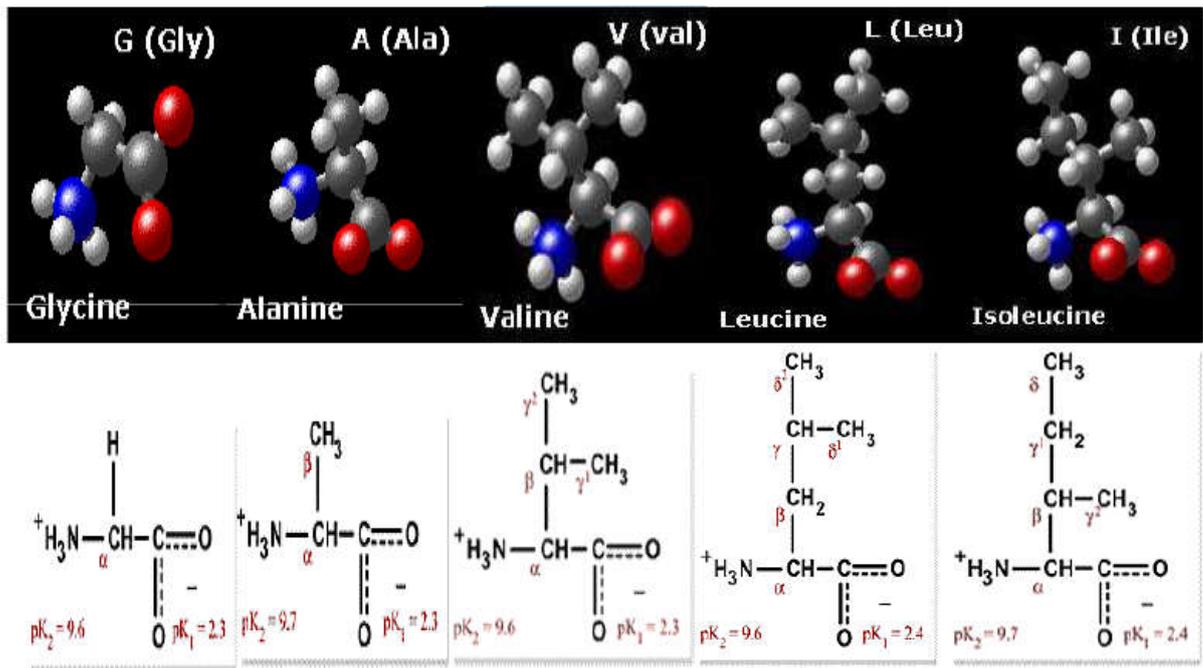


Figure I-7 : Les acides aminés aliphatiques neutres^[27].

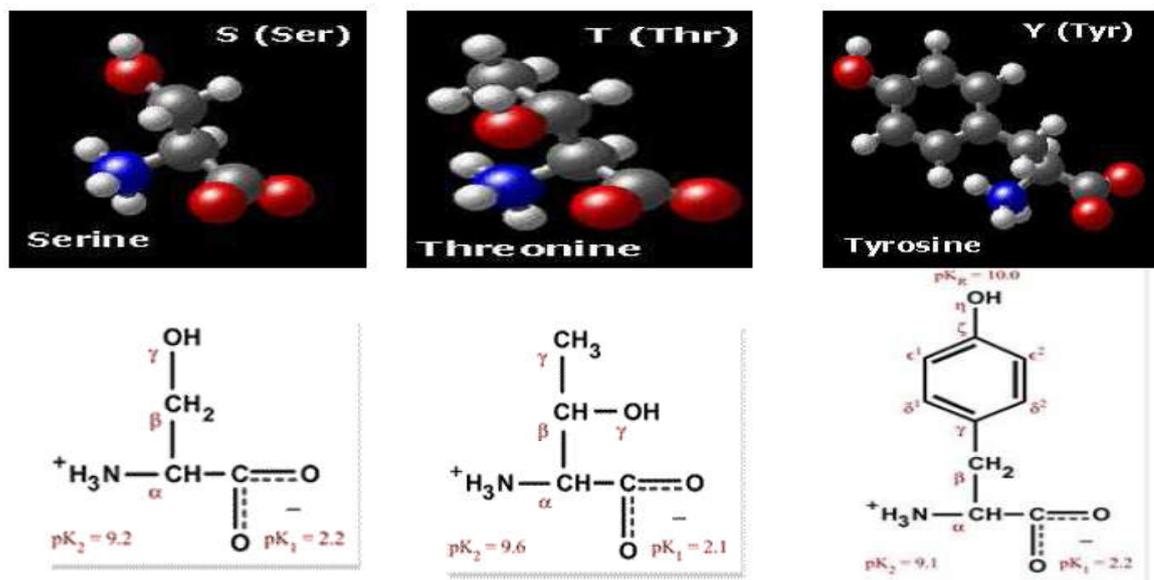


Figure I-8 : les acides aminés aliphatiques hydroxylés^[27].

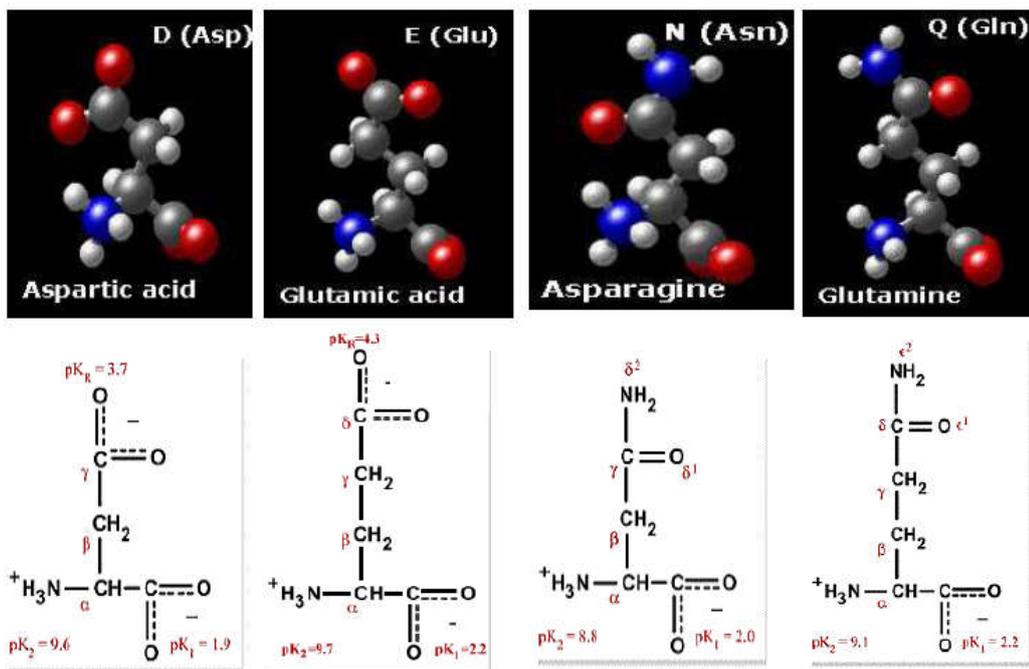


Figure I-9 : les acides aminés aliphatiques acides et amides [27].

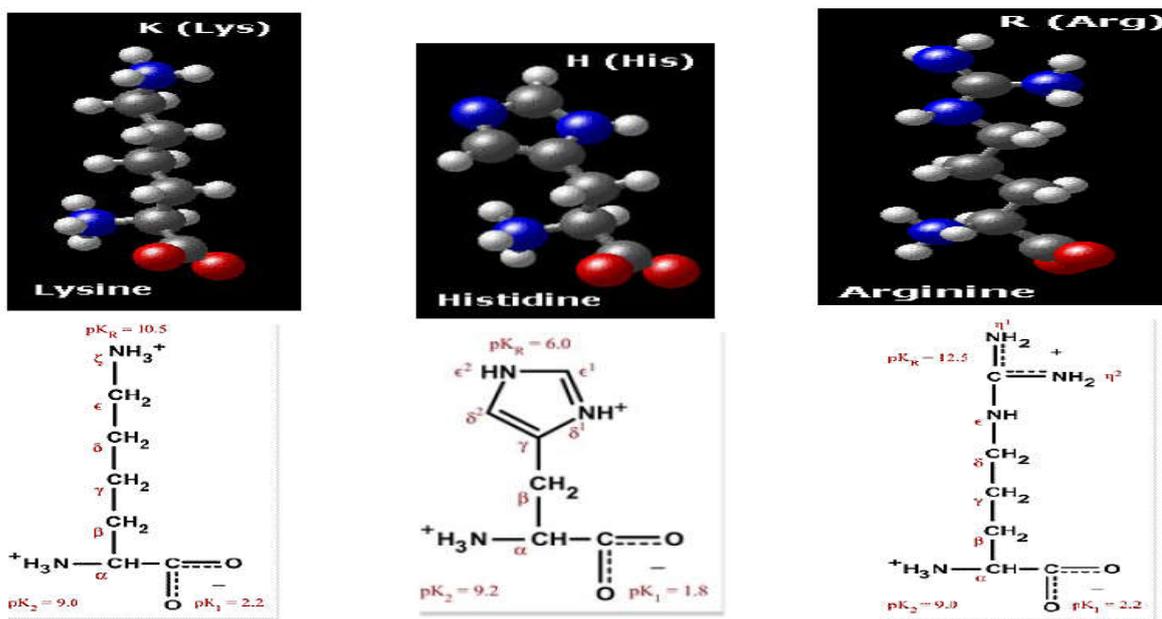


Figure I-10 : les acides aminés aliphatiques basiques [27].

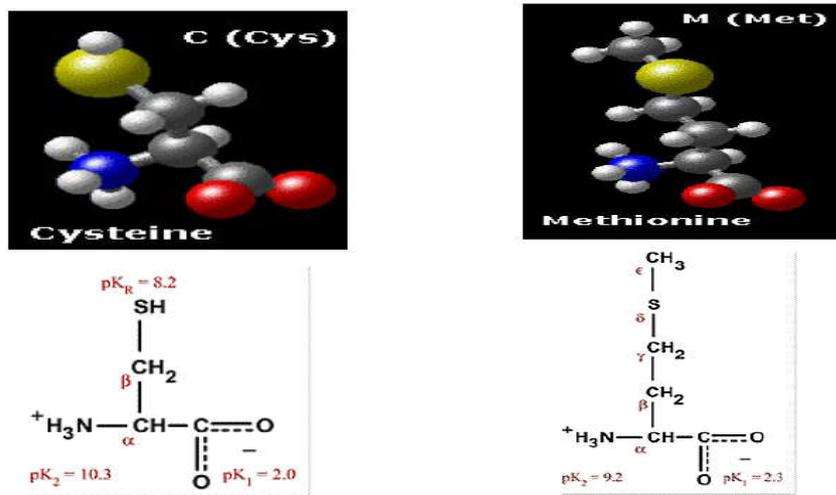


Figure I-11 : les acides aminés aliphatiques soufrés [27].

b- Groupes des acides aminés aromatiques et cycliques:

Les figures (I-13) et (I-14), présentent les structures des acides aminés aromatiques et cycliques.

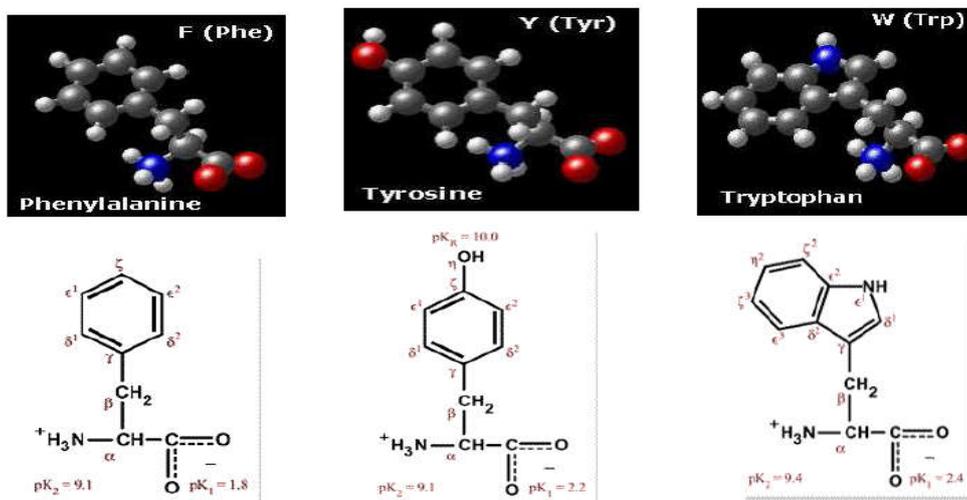


Figure I-12: les acides aminés aromatiques [27].

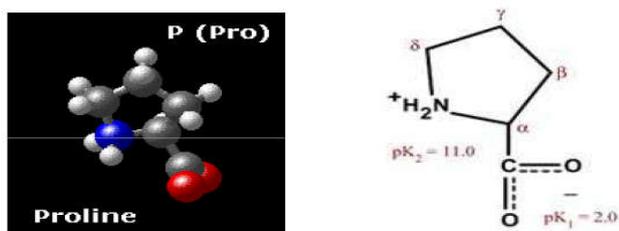


Figure I-13 : les acides aminés cycliques [27].

- **L'ion Zwitterion :**

Est une forme neutre des acides aminés qui possèdent autant de charges positives que de charges négatives.

- **Notions de pK_1 , pK_2 , pK_r :**

- Fonction -COOH : pK_1**



- Ce groupement a un comportement acide faible : capable de céder un proton.

- La dissociation est incomplète et réversible.

- On définit ainsi la constante de dissociation ou constante d'acidité K_1 pour chaque acide aminé.

$$K_1 = \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{COOH}]} \dots \dots \dots (\text{I.11})$$

On peut déduire $pK_1 = -\log K_1 \leftrightarrow pK_1 = -\log \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{COOH}]}$

$$pH = -\log [\text{H}^+]$$

Pour $pH = pK_1 \rightarrow -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{[-\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{COOH}]} \rightarrow \frac{[-\text{COO}^-]}{[\text{COOH}]} = 1$

- Donc pour $pH = pK_1$ la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée.

- pK_1 correspond au pH de la demi-dissociation de la fonction carboxylique.

- Plus pK_1 est faible plus la fonction est acide ^[39].

- Fonction amine -NH₂ : pK_2**

- Ce groupement fonctionnel a un comportement basique : capable de fixer un proton.



L'équilibre de dissociation peut être quantifié avec : $k_2 = \frac{[-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NH}_3^+]}$:

- De même : $pK_2 = -\log \frac{[-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NH}_3^+]}$.

Pour $pH = pK_2 \rightarrow -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{[-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NH}_3^+]}$

$$\rightarrow \frac{[-\text{NH}_3^+]}{[-\text{NH}_2]} = 1$$

- Donc pour $pH = pK_2$ la concentration de la forme dissociée est égale à celle de la forme non dissociée.

- Plus pK_2 est élevée plus la fonction a un comportement basique élevé.

- Lorsque le radical R n'est pas ionisable, le pH où l'acide aminé est amphotère qui correspond au pH_i ou pH isoélectrique ou pH iso-ionique se calcule par la formule ^[39] :

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \dots \dots \dots (\text{I.13})$$

- Radical R : pK_r**

- Le pK_r est défini pour les groupements R ionisables.

- Constantes caractéristiques des différents acides aminés**

- Le point isoélectrique (pH_i) est le pH où un Aa se trouve dans sa forme neutre.

- A ce pH, l'Aa existe presque exclusivement sous la forme dipolaire.
- A un pH supérieur au point isoélectrique, les acides aminés forment des anions ; au-dessous de ce pH critique, ils fixent des protons et existent à l'état de cations.
- Le pHi pour les acides aminés neutres va de pH 4,8 à 6,3.
- Pour les acides aminés basiques, le pHi s'étend de 7,8 à 10,8
- Pour les acides aminés acides, le pHi va de 2,7 à 3,2.

Le tableau I-6 présente les Constantes caractéristiques des différents acides aminés ^[38].

Code	Abrév.	Acide aminé	pK _a (α-COOH)	pK _b (α-NH ₃)	pK _c (chaîne latérale)	pI	Masse molaire	(% protéines humaines)
A	Ala	Alanine	2,35	9,87	-	6,01	89	7,8
C	Cys	Cystéine	1,92	10,70	8,18	5,05	121	1,9
D	Asp	Acide aspartique	1,99	9,90	3,90	2,85	133	5,3
E	Glu	Acide glutamique	2,10	9,47	4,07	3,15	147	6,3
F	Phe	Phénylalanine	2,20	9,31	-	5,49	165	3,9
G	Gly	Glycine	2,35	9,78	-	6,06	75	7,2
H	His	Histidine	1,80	9,33	6,04	7,60	155	2,3
I	Ile	Isoleucine	2,32	9,76	-	6,05	131	5,3
K	Lys	Lysine	2,16	9,06	10,54	9,60	146	5,9
L	Leu	Leucine	2,33	9,74	-	6,01	131	9,1
M	Met	Méthionine	2,13	9,28	-	5,74	149	2,3
N	Asn	Asparagine	2,14	8,72	-	5,41	132	4,3
P	Pro	Proline	1,95	10,64	-	6,30	115	5,2
Q	Gln	Glutamine	2,17	9,13	-	5,65	146	4,2
R	Arg	Arginine	1,82	8,99	12,48	10,76	174	5,1
S	Ser	Sérine	2,19	9,21	-	5,68	105	6,8
T	Thr	Thréonine	2,09	9,10	-	5,60	119	5,9
U	Sec	Sélocystéine			5,73		168	-
V	Val	Valine	2,39	9,74	-	6,00	117	6,6
W	Trp	Tryptophane	2,46	9,41	-	5,89	204	1,4
Y	Tyr	Tyrosine	2,20	9,21	10,46	5,64	181	3,2

I.3.7. Domaines d'utilisation des acides aminés :

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques. Beaucoup d'acides aminés sont utilisés au domaine médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrit lors des traitements des désordres hépatiques ^[40].

Actuellement, les acides aminés commencent à être utilisés comme inhibiteurs de corrosion de différents métaux en raison de leur solubilité et leur non-interférence avec l'environnement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre II :

**MÉTHODES D'ÉTUDE ,
CONDITION OPÉRATOIRE ET
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

II.1. Méthodes d'étude expérimentale

II.1.1. Introduction :

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

Le choix des acides aminés comme substances inhibitrices repose sur leur solubilité en milieu aqueux, leur disponibilité et surtout leur non-toxicité. De plus, ce 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 afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition.

Les expériences sont effectuées au niveau du laboratoire d'analyse instrumentale et spectrale de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Khemis-Miliana

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

II.1.2. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est fourni par Entreprise industrielle du matériel sanitaire (EIMS) de Miliana, constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau II.1

Tableau II-1. Composition chimique de l'acier de type DC06EK.

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Fe
Pourcentages %	0.042	0.01	0.22	0.009	0.005	0.029	-	Balance (99.68)

- 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 (II.1) ci-dessous.

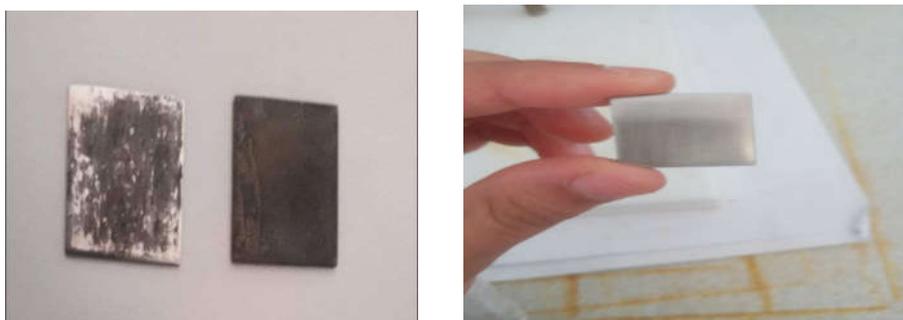


Figure II-1. Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.

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 5 d'environ secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.

Les inhibiteurs (acide glutamique et aspartique) fournis par Fluka de pureté 99% sont dissous, pour des concentrations déterminées, dans des solutions de H₂SO₄ (0,1M).

Les produits inhibiteurs à tester, se sont des acides aminés dont les propriétés sont montrées sur le tableau II-2

Tableau II-2. Propriétés de quelques acides aminés^[45].

- Pi : est le pH physiologique ou point isoélectrique

Nom	IUPAC	formule	Abré	Masse molaire (g/mol)	Solubilité	PF (°C)	Pi à 25°C	Structure
Acide Glutamique	Acide 2-aminopentanedioïque	C ₅ H ₉ N ₀₄	GLU	147,12 g/mol	7,5 g/l	247 à 249	3,22	
Acide Aspartique	Acide (2S)-2-aminobutanedioïque	C ₄ H ₇ N ₀₄	ASP	133,10	Dans l'eau 4,5g/l	270	2,77	

• II .2.Conditions et protocole expérimentaux

• Conditions opératoires

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures, par la technique gravimétrique, dans le milieu H₂SO₄ (0.1 M), en absence et en présence de produit inhibiteur sont résumés dans le tableau II.3.

Tableau II-3. Conditions et paramètres opératoires. ^[46]

Méthodes	Paramètres	Moyen – valeurs
Gravimétrie	Température	30 °C et plus
	Surface exposée	8 cm ²
	Aération	Naturelle
	Temps d'immersion	3 heures

II.2.1 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 (mg/cm².h), est donnée par l'équation ^[18] suivante :

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

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 cm².

t : le temps de séjour dans la solution.

❖ L'efficacité inhibitrice par gravimétrie

L'efficacité inhibitrice (E%), des produits testés, est calculée en utilisant la relation ^[18]

Suivante :

$$E_{\text{WL}} (\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

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 $50^\circ C$ pendant 5min), l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure II-2. Image photographique des échantillons dans le bain marie

II. 3. Résultats et discussions

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

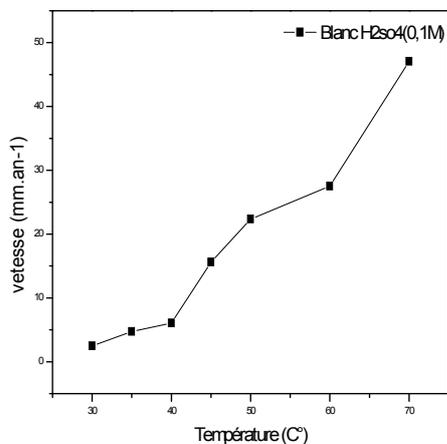
II.3.1. Résultats des mesures gravimétriques :

II.3.1.1. Sans inhibiteur

- **Influence de la température :**

Le tableau (II-1), ci-dessous, montre l'influence de la température sur la corrosion de l'acier DC06EK, pendant une durée d'immersion de trois heures. La vitesse de corrosion étant donnée en $(mg/cm^2.h)$ et en $(mm.an^{-1})$

Tableau II-4. Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), sans inhibiteur.



Température	Technique gravimétrique 0 ppm (H_2SO_4 à 0,1M)	
	v (mg/cm ² .h)	v (mm.an ⁻¹)
30 C°	0.22	2.47
35 C°	0.42	4.716
40 C°	0.54	6.06
45 C°	1.39	15.60
50 C°	1.99	22.34
60 C°	2.45	27.51
70 C°	4.19	47.05

Figure II-3. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) sans inhibiteur.

La courbe de figure (II-3), traduisent les résultats donnés sur le tableau (II-4).

Les résultats du tableau (II-4) et de la Figure (II-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 45 °C ou encore plus.

En outre, les vitesses données en (mm.an⁻¹) en fonction de la température, montrent que notre métal est *non résistant* en milieu d'acide H_2SO_4 0.1 M. Cette constatation est faite par comparaison aux valeurs données sur le tableau (I-3) .

II. 3.1.2. 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 des inhibiteurs devient une nécessité.

Dans ce sens, on a utilisé l'**acide glutamique(Glu)** et l'**acide aspartique(Asp)** comme des produits inhibiteurs de corrosion avec des concentrations allant de 5 à 400 ppm et pour différentes températures. Le temps d'immersion étant fixé à trois(03) heures.

Effets de concentration et de la Température :

Les résultats relatifs à la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration des acides glutamique et aspartique, obtenus par gravimétrie, sont résumés dans les tableaux (II-5) (II-6), ci-dessous.

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

Concentration de Glu (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. V (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0.225	0.425	0.541	1.391	1.991	2.458	4.195
5	0.204	0.362	0.437	1.070	1.645	2.258	3.541
10	0.195	0.312	0.408	1.033	1.637	2.291	3.145
25	0.183	0.291	0.375	0.916	1.166	2.20	3.062
50	0.158	0.270	0.354	0.854	1.133	2.133	3.033
75	0.133	0.250	0.333	0.820	0.937	2.025	2.750
100	0.120	0.208	0.30	0.750	0.891	1.812	2.212
200	0.116	0.145	0.291	0.587	0.741	1.654	2.141
400	0.104	0.141	0.25	0.554	0.591	1.487	2.075

Tableau II-6. Évaluation de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en fonction de la concentration de l'**Asp** pour différentes températures.

Concentration de Asp (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. V (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0.22	0.408	0.52	1.30	2.10	2.87	3.90
5	0.22	0.37	0.45	1.10	1.65	2.83	3.60
10	0.21	0.34	0.40	1.00	1.50	2.70	3.60
25	0.20	0.30	0.38	0.90	1.30	2.60	3.50
50	0.20	0.29	0.36	0.89	1.27	2.30	3.30
75	0.20	0.26	0.35	0.73	1.20	2.20	2.89
100	0.17	0.20	0.31	0.71	1.18	2.10	2.80
200	0.14	0.19	0.30	0.45	1.12	2.00	2.70
400	0.13	0.18	0.26	0.42	0.93	1.70	2.60

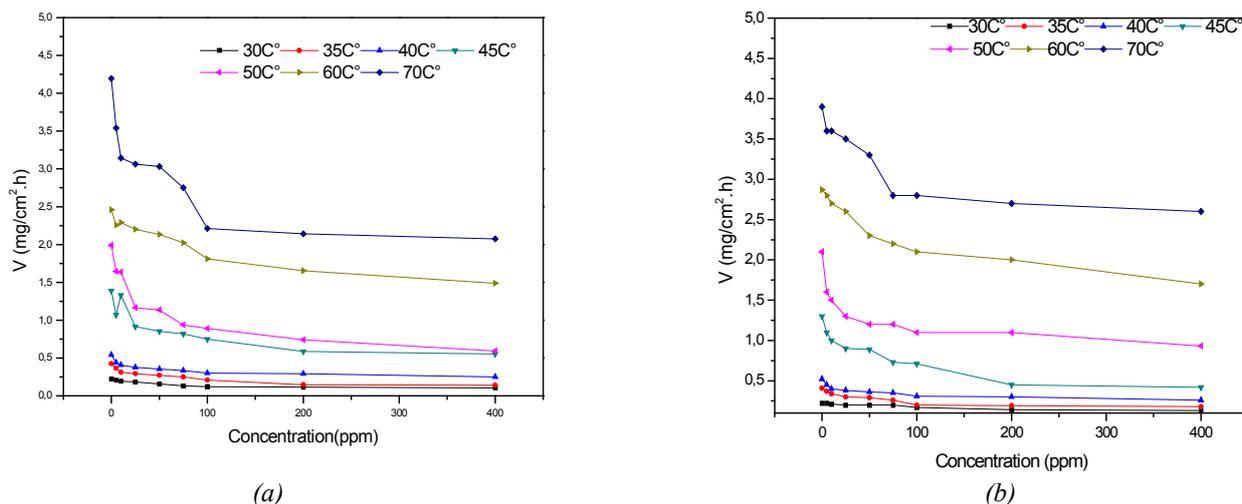


Figure II-4. Vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de *a* : Glutamique, *b* : Aspartique, à différentes températures.

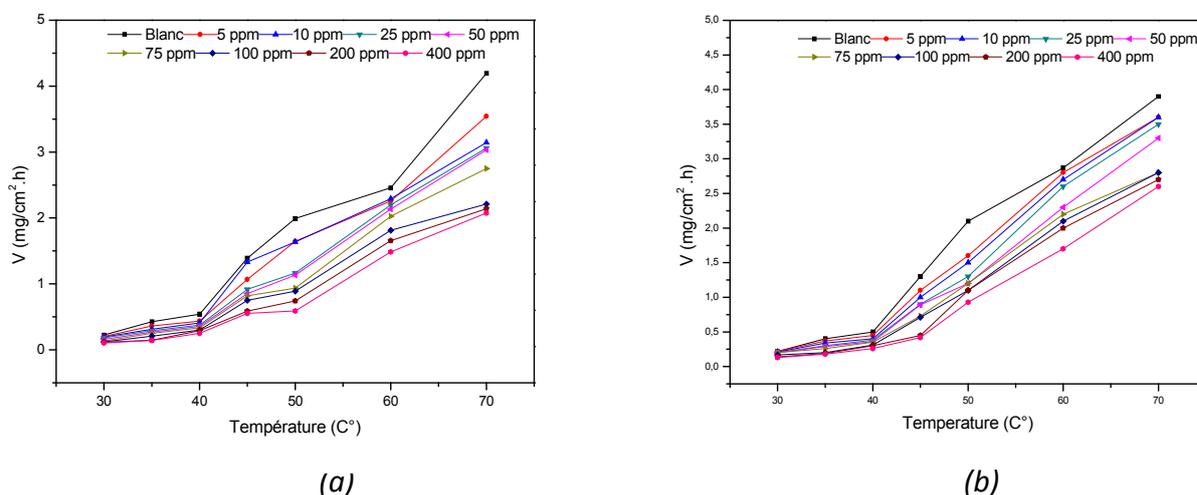


Figure II-5. Vitesse d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de *a* : Glutamique, *b* : Aspartique, à différentes concentrations.

Les résultats des tableaux (II-5) et (II-6) et des figures (II-4) et (II-5) montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application des inhibiteurs (Glu et Asp) et pour toutes les concentrations.

Par contre, cette vitesse est augmentée en fonction de la température même en présence des produits inhibiteurs.

En ce qui concerne l'efficacité d'inhibition, elle est calculée par la formule (II-2), donnée en chapitre II. Les résultats du calcul en fonction de la concentration en inhibiteurs et pour différentes températures sont consignés dans les tableaux (II-7) et (II-8)

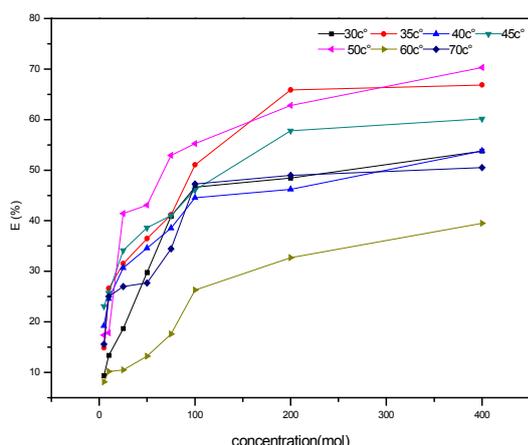
Tableau II-7. Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes concentrations en **Glutamique**

Concentration de Glu (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie E _{wl} (%)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	9.33	14.82	19.22	23.07	17.37	8.13	15.58
10	13.33	26.58	24.58	25.73	17.80	10.17	25.02
25	18.66	31.52	30.68	34.14	41.43	10.49	27.00
50	29.77	36.47	34.56	38.60	43.09	13.22	27.69
75	40.88	41.17	38.54	41.04	52.93	17.61	34.44
100	46.66	51.05	44.54	46.08	55.24	26.28	47.27
200	48.44	65.88	46.21	57.80	62.78	32.70	48.96
400	53.77	66.82	53.78	60.17	70.31	39.50	50.53

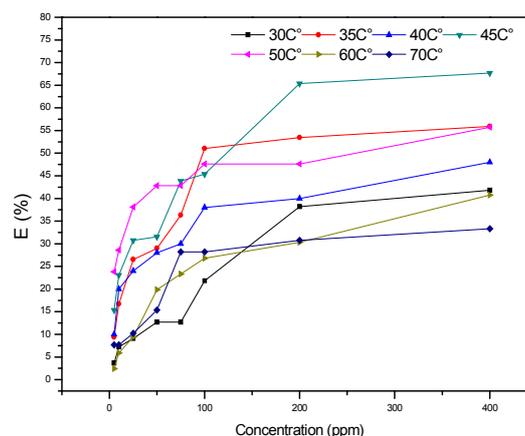
Tableau II-8. Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1 M) en fonction de la concentration d'**Aspartique** pour différents températures.

Concentration d'Asp (ppm)	Efficacités inhibitrices évaluées par gravimétrie E _{wl} (%)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	3.63	9.38	10.00	15.38	23.80	2.43	7.69
10	7.27	16.73	20.00	23.07	28.57	5.92	7.69
25	9.09	26.53	24.00	30.76	38.09	9.40	10.25
50	12.72	28.97	28.00	31.53	42.85	19.86	15.38
75	12.72	36.32	30.00	43.84	42.85	23.34	28.20
100	21.81	51.02	38.00	45.38	47.61	26.82	28.20
200	38.18	53.46	40.00	65.38	47.61	30.31	30.76
400	41.81	55.91	48.00	67.69	55.71	40.76	33.33

Les courbes des figures (II-6) et (II-7), traduisent les résultats du tableau (II-7) et (I-8).



(a)



(b)

Figure II-6 : Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H₂SO₄ (0,1 M), en présence du (a : Glutamique , b :Aspartique) à différentes températures.

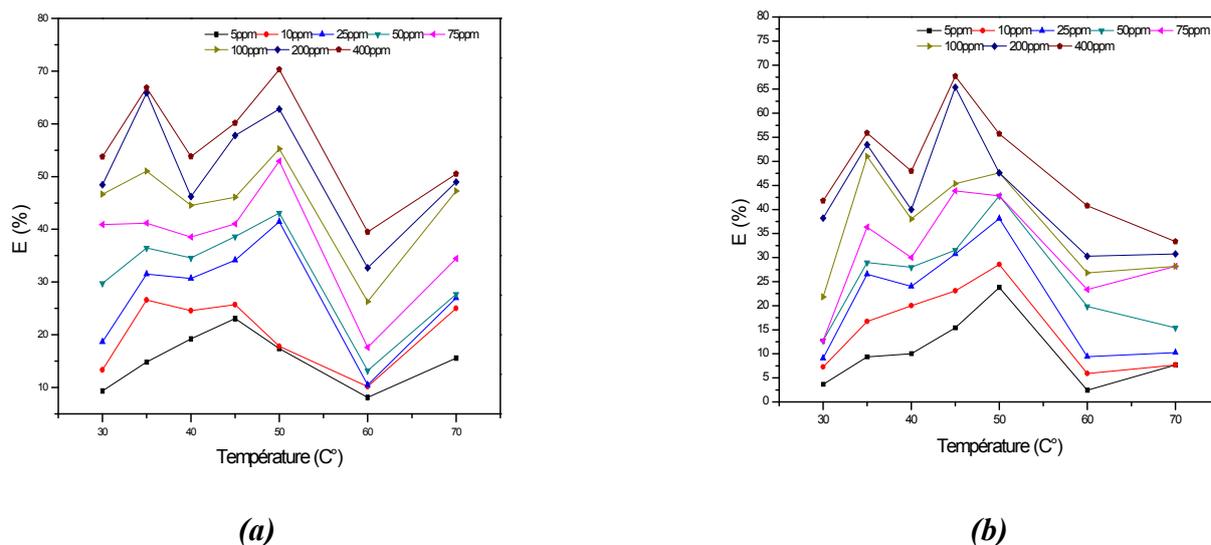


Figure II-7. Efficacité d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de (a : Glutamique, b : Aspartique), à différentes concentrations.

Le tableau (II.7), montre qu'une concentration de 200 ppm en **Glutamique** est peut être considérée comme *concentration optimale* où le taux d'inhibition dépasse les 60 % à 50°C. Ce taux est satisfaisant en tenant compte de l'agressivité du milieu H_2SO_4 (0,1 M).

Pour des concentrations supérieures à 200 ppm, le taux d'inhibition atteint une certaine saturation, comme le montre la figure (II-6).

Il est à remarquer que l'inhibition de la corrosion exercée par notre inhibiteur (**Glutamique**) est réduite par l'élévation de la température, comme le montre la figure (II-7) et le tableau (II-7).

Le tableau (II-8), montre que 200 ppm en l'**Aspartique** est peut être considérée comme concentration optimale où le taux d'inhibition dépasse les 40 % à 50°C. Pour des concentrations supérieures à 100 ppm, le taux d'inhibition n'est pas amélioré, comme le montre la figure (II.6). De même, l'inhibition de la corrosion exercée par notre inhibiteur (**Aspartique**) est réduite par l'élévation de la température, comme le montre la figure (II.7) et le tableau (II.8)

II.4. Etude de l'effet de NaI :

II.4.1. Mesure gravimétrique :

Nous étudions ici, l'effet de NaI sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu d'acide H_2SO_4 (0,1 M), en absence et en présence de différentes concentrations des acides aminés (**Glu** et **Asp**).

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

II.4.1.1. Sans inhibiteur :

Le tableau(II.9) et la figure (II.8) montrent les résultats, relatifs à la vitesse de corrosion à différentes températures, obtenus sur le blanc H_2SO_4 (0,1 M) + 5 ppm de NaI.

Tableau II-9 : Effet de synergie (par NaI) sur la vitesse de corrosion à différente température, en absence des inhibiteur

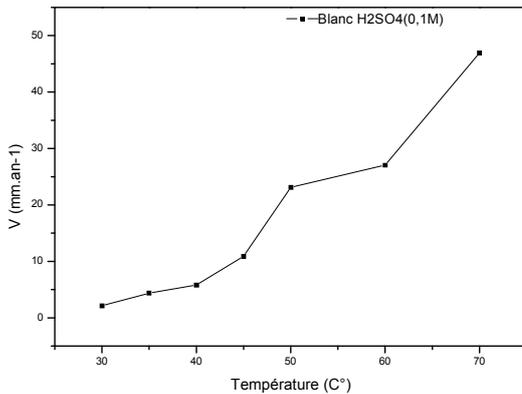


Figure II.8. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) + 5 ppm (NaI).

Température	Technique gravimétrique, H_2SO_4 à 0,1M +5 ppm de NaI	
	v (mg/cm² .h)	v (mm.an ⁻¹)
30 C°	0,19	2.13
35 C°	0.39	4.37
40 C°	0.52	5,83
45 C°	0,97	10,89
50 C°	2,06	23,13
60 C°	2.41	27.06
70 C°	4.18	46,94

Les résultats du tableau(II-9) et de la figure (II-8) .Montrent que :

- La vitesse de corrosion est réduite par rapport à la solution, sans NaI. Ceci revient à un certain effet inhibiteur de corrosion 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 *fragile* vis-à-vis de la corrosivité du milieu.

II.4.1.2. En présence des produits inhibiteurs :

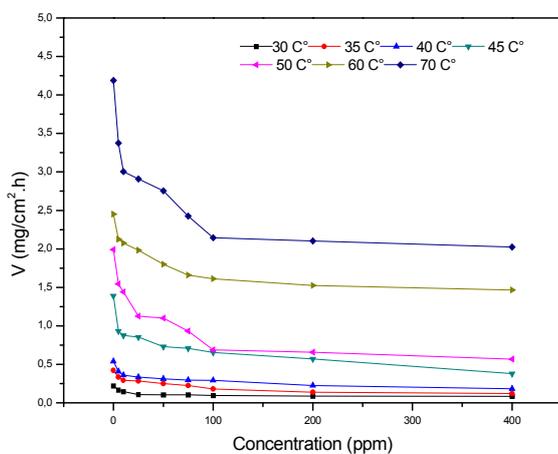
L'adjonction de différentes concentrations en (Glutamique et Aspartique) + 5 ppm de NaI à la solution corrosive de H_2SO_4 (0.1M), au contact de l'acier DC06EK , a donné les résultats présentés sur les tableaux(II-10)et(II-11). et les figures (II-9) et (II-10)

Tableau II-10. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en présence de NaI en fonction de la concentration de **Glutamique** et pour différentes températures.

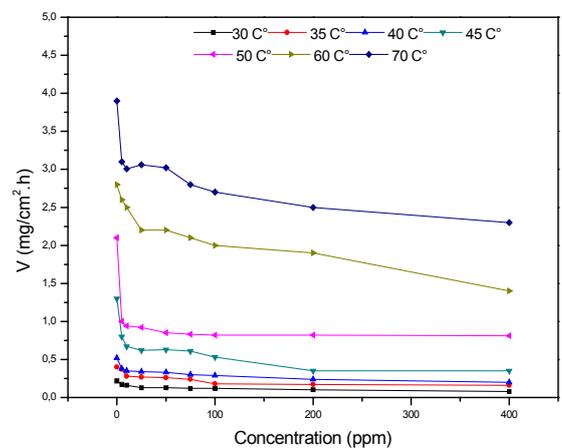
Concentration (ppm) (Glu)		Vitesse de corrosion en présence de NaI évaluée par gravimétrie. V (mg/cm ² .h)						
		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0		0.220	0.420	0.540	1.390	1.990	2.450	4.190
5	+ 5 ppm NaI	0.166	0.333	0.408	0.933	1.545	2.125	3.375
10		0.145	0.291	0.358	0.875	1.441	2.075	3.004
25		0.108	0.283	0.333	0.854	1.125	1.983	2.90
50		0.104	0.250	0.312	0.729	1.10	1.800	2.750
75		0.104	0.225	0.295	0.708	0.933	1.658	2.420
100		0.095	0.179	0.291	0.654	0.687	1.612	2.140
200		0.087	0.137	0.225	0.570	0.658	1.525	2.10
400		0.083	0.120	0.183	0.387	0.566	1.466	2.020

Tableau II-11. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en présence de NaI en fonction de la concentration de l' **aspartique** et pour différentes températures.

Concentration (ppm) (Asp)		Vitesse de corrosion en présence de NaI évaluée par gravimétrie. V (mg /cm ² .h)						
		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0		0,22	0.40	0.52	1.30	2.10	2.80	3.90
5	+5ppm NaI	0,17	0.30	0.38	0.80	1.00	2.60	3.10
10		0,16	0.28	0.35	0.67	0.94	2.50	3.00
25		0,13	0.27	0.34	0.62	0.92	2.20	3.06
50		0,13	0.26	0.33	0.63	0.85	2.20	3.02
75		0,12	0.24	0.30	0.61	0.83	2.10	2.80
100		0,12	0.18	0.29	0.53	0.82	2.00	2.70
200		0,10	0.17	0.24	0.35	0.82	1.90	2.50
400		0,08	0.16	0.20	0.35	0.81	1.40	2.30



(a)



(b)

Figure II.9. Vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de (a : Glutamique+5ppm NaI, b : Aspartique+5ppm NaI), à différentes températures

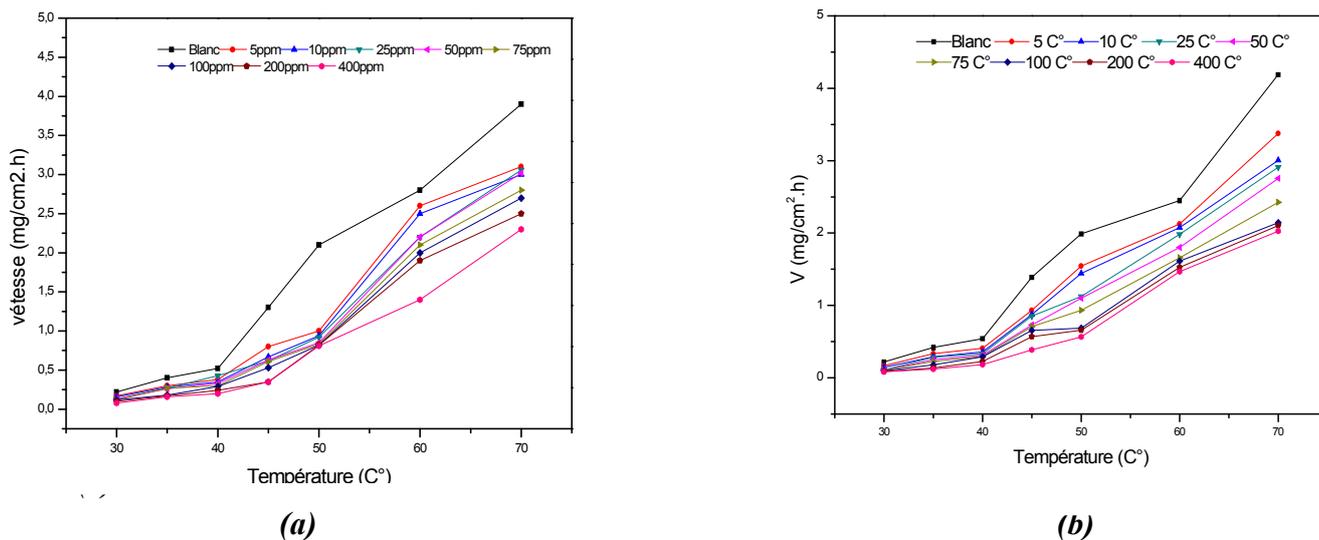


Figure II-10. Vitesse d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H₂SO₄ (0,1 M), en présence de (a) : glutamique +5ppm NaI, b : aspartique +5ppm NaI, à différentes concentrations

Les résultats du tableau (II-10) et (II-11) des figures (II-9) et (II-10), montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application des inhibiteurs (**Glutamique +NaI**) et (**Aspartique +NaI**) et pour toutes les concentrations.

Par contre, cette vitesse est augmentée en fonction de la température même en présence des produits inhibiteurs.

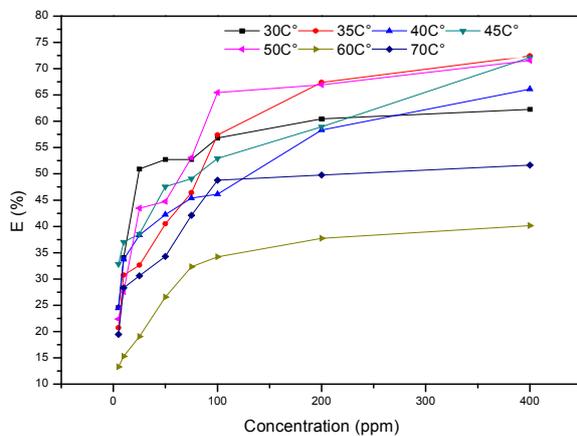
Dans tous les cas, la vitesse de corrosion diminue après l'ajout du composé (NaI) et pour toutes les concentrations des produits inhibiteurs.

Tableau II-12. Effet d'jou de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations du l'acide **Glu**

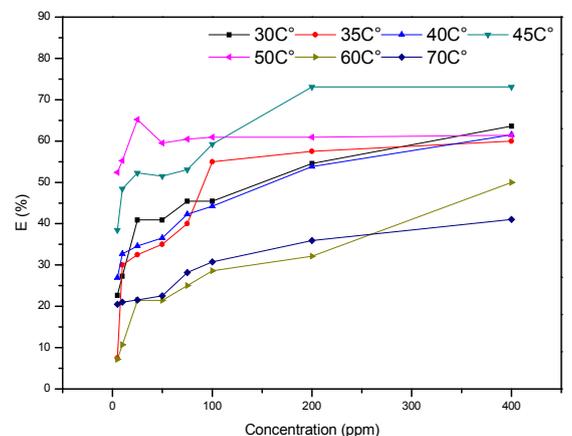
Concentration de Glu (ppm)	Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie						
	E _{wl} (%)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	/	/	/	/	/	/	/
5	24.54	20.71	24.44	32.87	22.36	13.26	19.45
10	34.09	30.71	33.70	37.05	27.58	15.30	28.30
25	50.90	32.61	38.33	38.56	43.46	19.06	30.59
50	52.72	40.47	42.22	47.55	44.72	26.53	34.27
75	52.72	46.42	45.37	49.06	53.11	32.32	42.12
100	56.81	57.38	46.11	52.94	65.47	34.20	48.80
200	60.45	67.38	58.33	58.94	66.93	37.75	49.78
400	62.27	71.42	66.11	72.15	71.55	40.16	51.67

Tableau II-13 Effet d'ajout de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de l'acide Asp.

Concentration de Asp (ppm)		Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie $E_{WL}(\%)$						
		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0		/	/	/	/	/	/	/
5	+ 5ppm de NaI	22.72	7.50	26.92	38.46	52.38	7.14	20.51
10		27.27	30.00	32.69	48.46	55.23	10.71	21.02
25		40.90	32.50	34.61	52.30	56.19	21.42	21.53
50		40.90	35.00	36.53	51.53	59.52	21.42	22.56
75		45.45	40.00	42.30	53.07	60.47	25.00	28.20
100		45.45	55.00	44.23	59.23	60.95	28.57	30.76
200		54.54	57.50	53.84	73.07	60.95	32.14	35.89
400		63.63	60.00	61.53	73.07	61.42	50.00	41.02



(a)



(b)

Figure II-11. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de (a : Glutamique+5ppm NaI, b : Aspartique+5ppm NaI) à différentes températures.

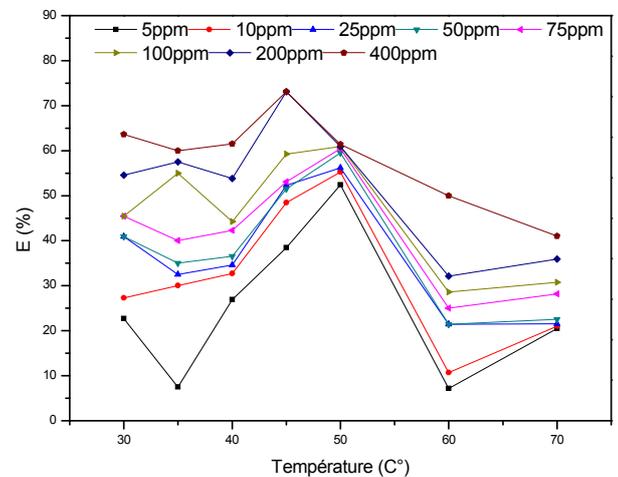
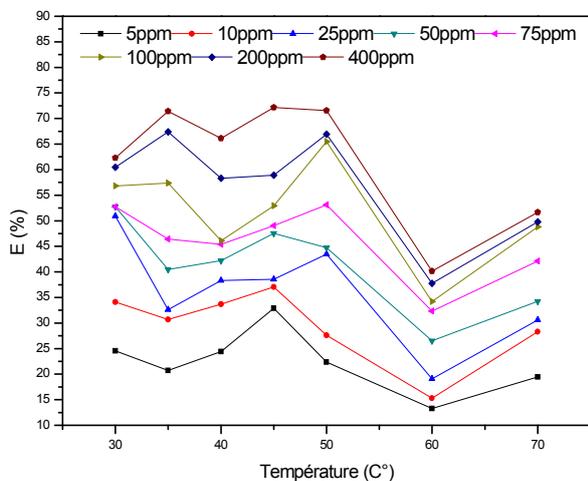


Figure II-12. Efficacité d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de (a : Glutamique+5ppm NaI, b : Aspartique+5ppm NaI), à différentes concentrations

Les tableaux (II-12.) et (II-13) et les figures (II-11) et (II-12), montrent les résultats de l'efficacité d'inhibition, à différentes concentrations d'inhibiteurs (Glutamique ou Aspartique), en présence de 5 ppm en NaI. Notons ici, qu'une concentration de 100 ppm est peut être considérée comme concentration optimale à 50°C où le taux d'inhibition est de l'ordre de 65,47 % à 50°C en acide glutamique. Ce taux est satisfaisant en tenant compte de l'agressivité du milieu H₂SO₄ (0,1M). Aussi, le taux d'inhibition est de l'ordre de 60,95 % à 50°C 200 en acide aspartique. Ce taux, malgré qu'il est amélioré par le NaI, il demeure faible devant le taux obtenu par l'acide glutamique.

Pour les deux inhibiteurs, l'augmentation du taux d'inhibition est expliqué par l'effet d'addition de NaI

II.5. Etude comparative :

II.5.1. Entre les deux produits inhibiteurs

Tableau II-14. Effet de l'ajou de NaI (5ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminé à T= 30 C°

Concentration (ppm)	<i>Inhibiteur + NaI (5 ppm) par gravimétrie (T=30C°)</i>			
	<i>Glutamique</i>		<i>Aspartique</i>	
	E% Sans NaI	E% Avec NaI	E% Sans NaI	E% Avec NaI
5	9.33	24.54	3.63	22.72
10	13.33	34.09	7.27	27.27
25	18.66	50.90	9.09	40.90
50	29.77	52.72	12.72	40.90
75	40.88	52.72	12.72	45.45
100	46.66	56.81	21.81	45.45
200	48.44	60.45	38.18	54.54
400	53.77	62.27	41.81	63.63

Tableau II-15. Effet de l'ajou de NaI (5ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminés à T=50 °C.

Concentration (ppm)	<i>Inhibiteur + NaI (5 ppm) par gravimétrie (T=50C°)</i>			
	<i>Glutamique</i>		<i>Aspartique</i>	
	E% Sans NaI	E% Avec NaI	E% Sans NaI	E% Avec NaI
5	17.37	22.36	23.80	52.38
10	17.80	27.58	28.57	55.23
25	41.43	43.46	38.09	56.19
50	43.09	44.72	42.85	59.52
75	52.93	53.11	42.85	60.47
100	55.24	65.47	47.61	60.95
200	62.78	66.93	47.61	60.95
400	70.31	71.55	55.71	61.42

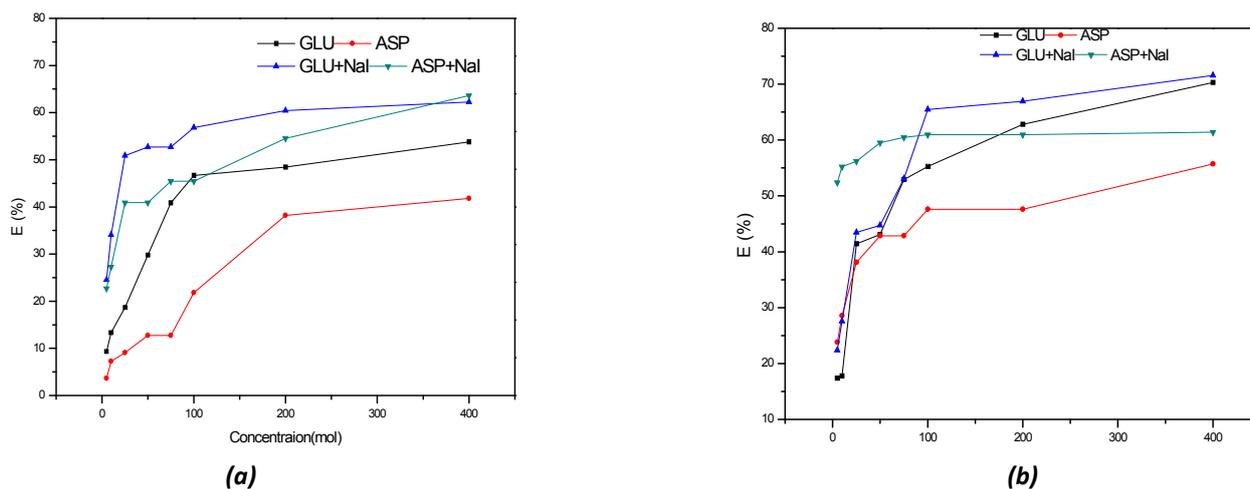


Figure II-13. Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de la concentration des deux inhibiteurs (Glutamique et Aspartique), en présence et en absence de 5 ppm en NaI (a : $T=30C^\circ$, b : $T=50C^\circ$)

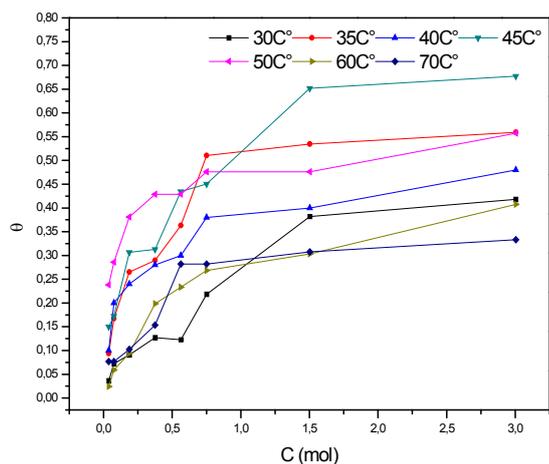
Dans tous les cas (en absence ou en présence de NaI) et à 400 ppm, les résultats du Tableau II-14 et les courbes de la figure II-13 montrent que, l'efficacité inhibitrice est meilleure en présence d'acide glutamique par rapport à l'acide aspartique.

II.6. Isotherme d'adsorption

II.6.1 paramètre d'adsorption

A. le type d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Le tracé des courbes de θ en fonction de concentration, comme le montre Les figures (II-14 ,II-15), indiquent qu'il s'agit d'une isotherme de type I.



(a)

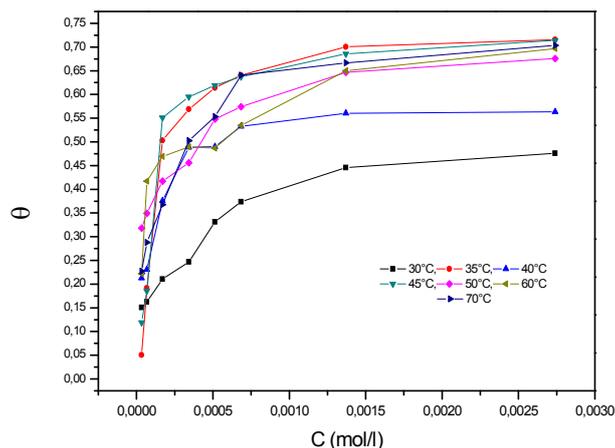
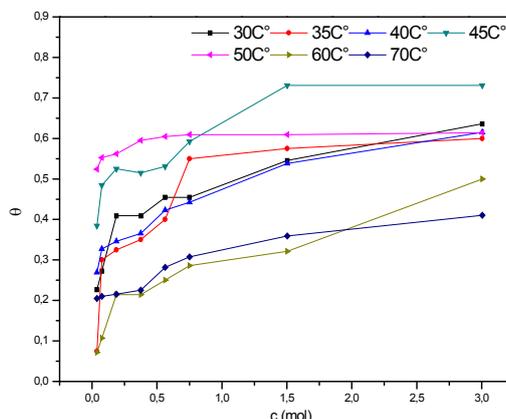
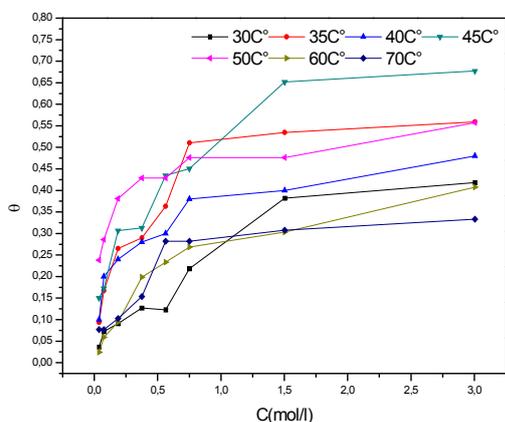


Figure II.14 la variation de θ en fonction de concentration à différents températures, (a) : sans NaI, (b) : avec NaI de l'acide Glu



(b)

Figure II-15 la variation de θ en fonction de concentration à différents températures, (a) : sans NaI, (b) : avec NaI de l'acide Asp

Pour ce type d'isotherme, plusieurs modèles peuvent être testés : Langmuir, Temkin et Frumkin.

Les figures II-16, II-17, II-18, II-19, II-20 et II-21 représentent les isothermes d'adsorption tracées à plusieurs températures.

Les équations de ces modèles d'isothermes, sont données en chapitre I. (I-3), (I-6), (I-7).

On constate que la seule courbe linéaire est le tracé de (C_{inh} / Θ) en fonction de la concentration les figures (II-16, II-17) présentant ainsi un meilleur coefficient de corrélation. Cela montre que l'adsorption des inhibiteurs Glu et Asp à plusieurs températures sur la surface de l'acier en milieu acide sulfurique H_2SO_4 (0,1 M) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

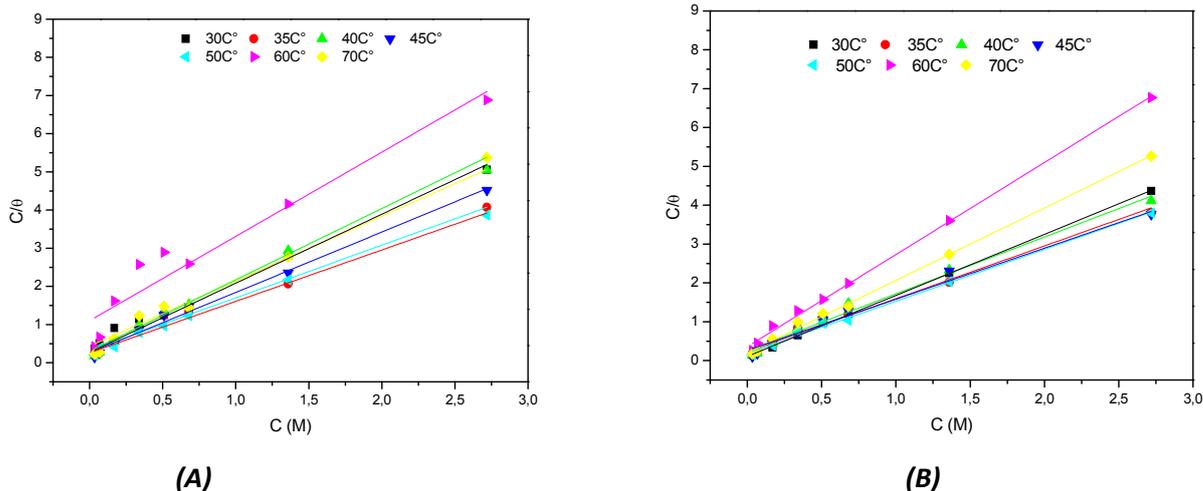


Figure II-16 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1M) en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur l'acide Glu à plusieurs températures (A) : sans NaI, (B) : avec NaI.

Tableau II-16: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) et la pente (a) des courbes de Langmuir (A) sans NaI,(B) avec NaI de Glu

T C°	A		B	
	a	R^2	a	R^2
30	1,70293	0,9935	1,57299	0,99948
35	1,38221	0,98608	1,31422	0,99007
40	1,80877	0,99216	1,46423	0,98656
45	1,58235	0,99186	1,36162	0,98314
50	1,34756	0,99601	1,3368	0,99609
60	2,2081	0,9246	2,37075	0,99744
70	1,86862	0,98835	1,8661	0,99706

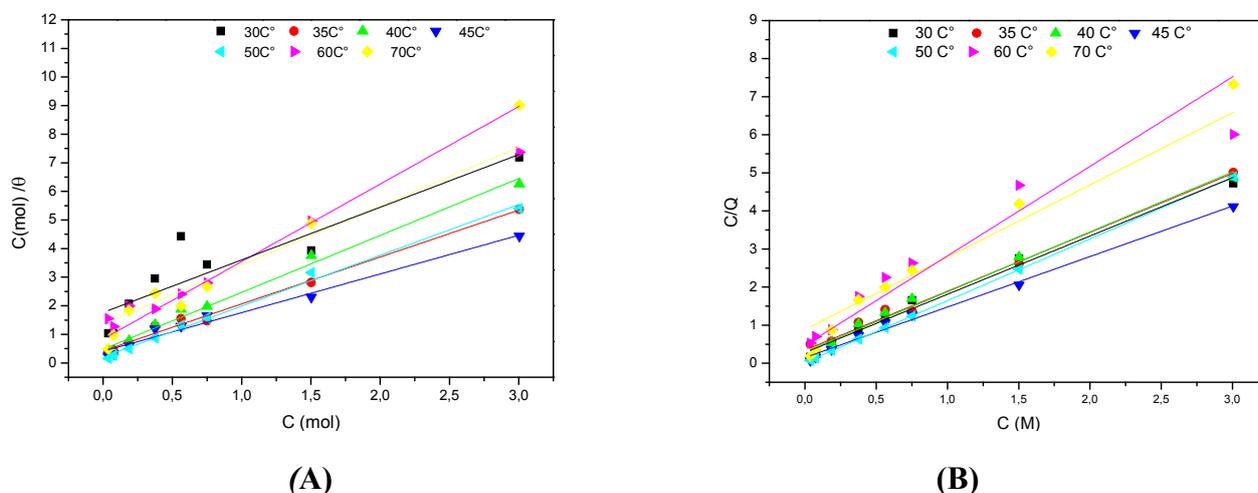


Figure II-17 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1M) en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur l'acide aspartique à plusieurs températures, (A) : sans NaI, (B) : avec NaI.

Tableau II-17: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) et la pente (a) des courbes de Langmuir avec et sans NaI de l'Asp

T°C	A		B	
	a	R ²	a	R ²
30	1,84046	0,80731	1,54777	0,9905
35	1,63946	0,98999	1,57393	0,98617
40	1,99164	0,98713	1,32642	0,99221
45	1,35261	0,97822	1,62308	0,99998
50	1,77745	0,99298	1,90062	0,92107
60	2,06549	0,98104	2,35066	0,98571
70	2,70983	0,97869	1,53057	0,98786

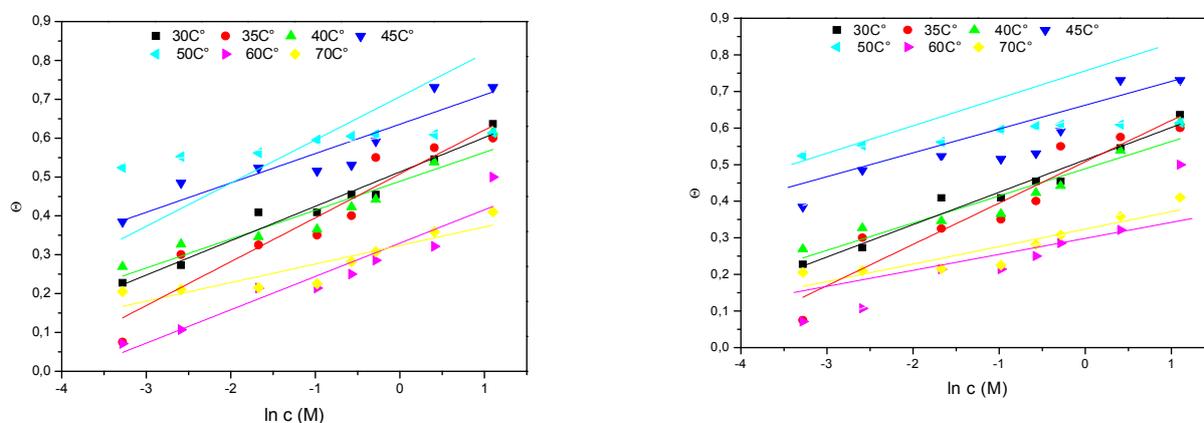


Figure II -18 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1M) en présence de l'inhibiteur l'acide Glu à différentes température (A) : sans NaI, (B) : avec NaI

Tableau II -18: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) des courbes de Temkin avec et sans NaI.de Glu

T°C	A	B
	R ²	R ²
30	0,95681	0,89164
35	0,96056	0,93581
40	0,83928	0,89991
45	0,86623	0,90724
50	0,93837	0,94779
60	0,93421	0,95501
70	0,98024	0,9235

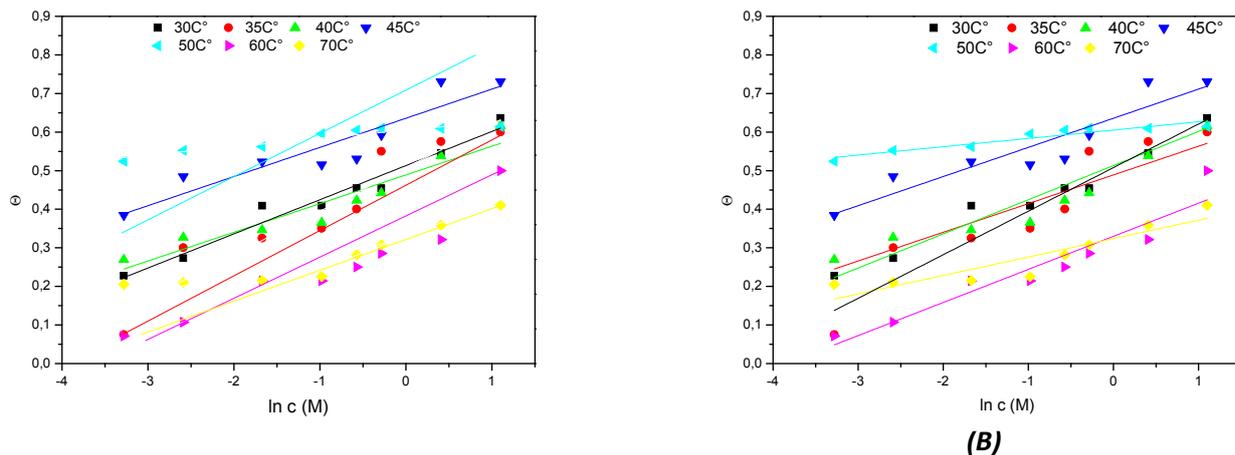


Figure II- 19 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1M) en présence de l'inhibiteur l'acide Asp à différentes température (A) : sans NaI, (B) : avec NaI.

Tableau II-19: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) des courbes de Temkin avec et sans NaI.de l'Asp

T°C	A	B
	R^2	R^2
30	0,92982	0,88076
35	0,96123	0,89918
40	0,91721	0,84978
45	0,96463	0,88385
50	0,96381	0,89378
60	0,85806	0,81393
70	0,79143	0,96006

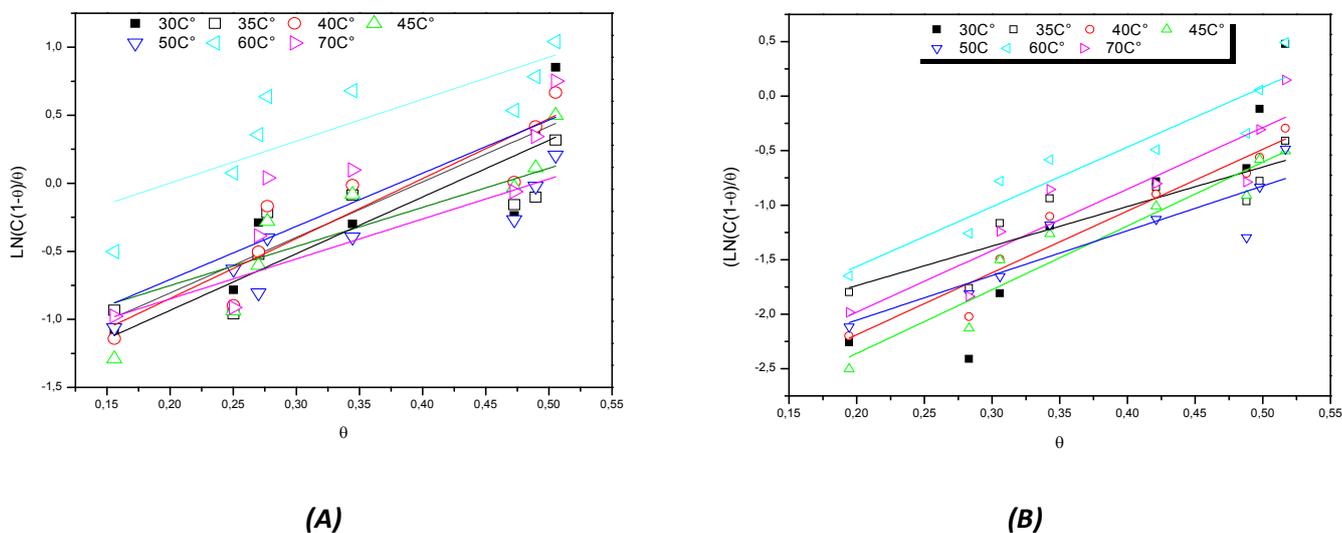


Figure II-20 : isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier doux dans H_2SO_4 1M en présence de l'inhibiteur l'acide Glu à différentes température (A) sans NaI, (B) avec NaI.

Tableau II-20: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) des courbes de Fremkin avec et sans NaI de Glu

T°C	A	B
	R^2	R^2
30	0,66298	0,74592
35	0,83147	0,92413
40	0,82824	0,91372
45	0,83944	0,79383
50	0,64551	0,87288
60	0,67927	0,82663
70	0,66298	0,74592

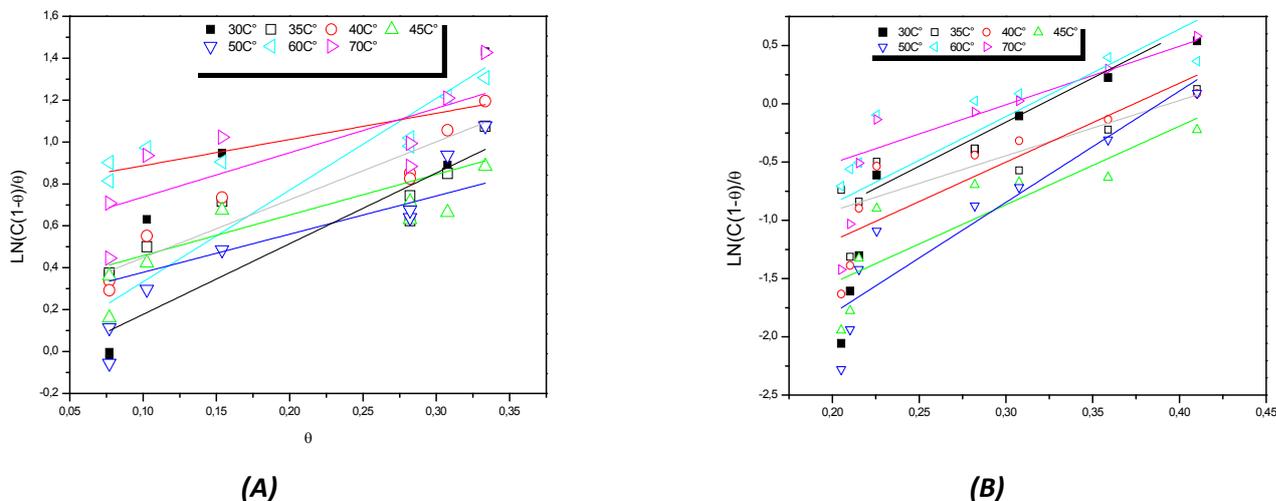


Figure II-21 Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier doux dans H_2SO_4 1M en présence de l'inhibiteur l'acide Asp à différentes température (A) sans NaI, (B) avec NaI.

Tableau II-21: les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) des courbes de Fremkin avec et sans NaI d'Asp.

T°C	A	B
	R^2	R^2
30	0,69472	0,6727
35	0,73012	0,70483
40	0,87709	0,69731
45	0,70927	0,83073
50	0,88473	0,80452
60	0,63181	0,69692
70	0,54971	0,6727

L'utilisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure II.16, II.17), permet de déterminer les paramètres thermodynamiques des inhibiteurs d'acide Glu et d'acide Asp à différentes températures (30°C - 70°C) dans H_2SO_4 (0,1M).

On constate que les coefficients de corrélation sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. Les valeurs des constantes d'adsorption à différentes températures (tableau II- 16, II-17) sont obtenues par extrapolation des droites d'isothermes d'adsorption de Langmuir par rapport à l'axe $(1-\Theta / \Theta)$. Les valeurs assez élevées de K sont une caractéristique d'une forte adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG) par l'équation (chapitre I)

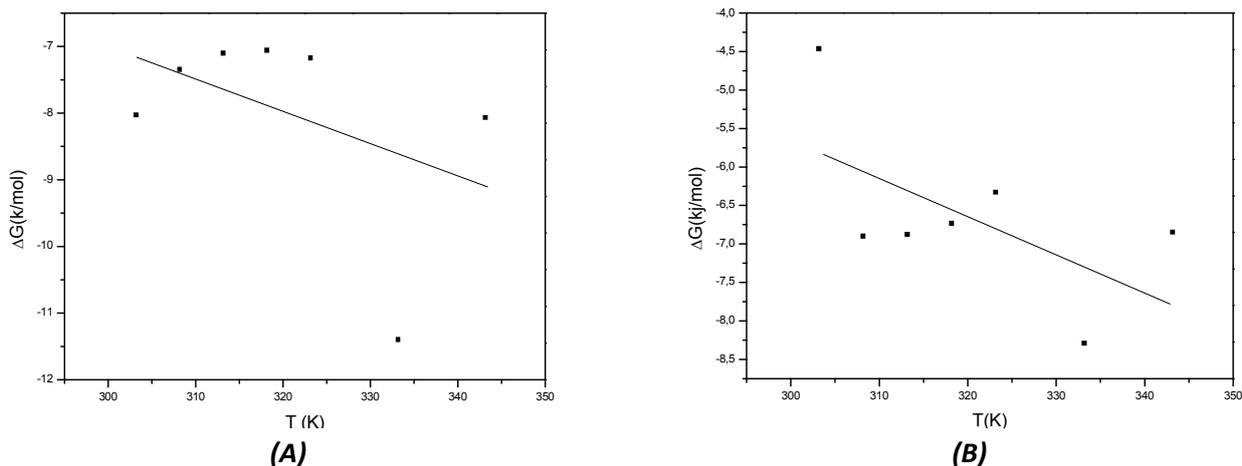


Figure II-22 variation de (ΔG_{ads}) en fonction de la température (A) : Sans NaI, (B) : Avec NaI de l'acide Glu

Tableau .II-22. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs (Acide Glu) sur l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1 M) à différentes températures

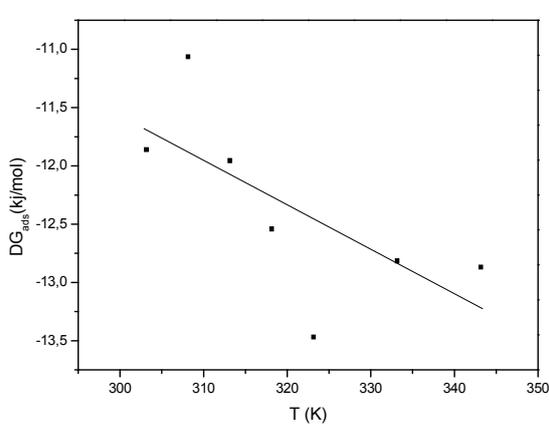
Produit	Température(C°)	SANS NaI		Avec NaI	
		$K_{ads} \cdot 10^4$	ΔG_{ads} (KJ /mol)	$K_{ads} \cdot 10^4$	ΔG_{ads} (KJ /mol)
Acide Glu	30	0,43506	-8,025200408	0,1058	-4,461537995
	35	0,31641	-7,341720579	0,2658	-6,8951847
	40	0,27524	-7,097926368	0,25261	-6,874552301
	45	0,25924	-7,052844669	0,22929	-6,728114593
	50	0,2599	-7,170517477	0,18984	-6,326593528
	60	1,10196	-11,39353615	0,35876	-8,285278395
	70	0,3044	-8,06529628	0,19828	-6,842250407

La variation de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) en fonction de la température figure (II-22, II-23) permet de calculer l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) ainsi que l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) en utilisant l'équation de Gibbs-Helmholtz.

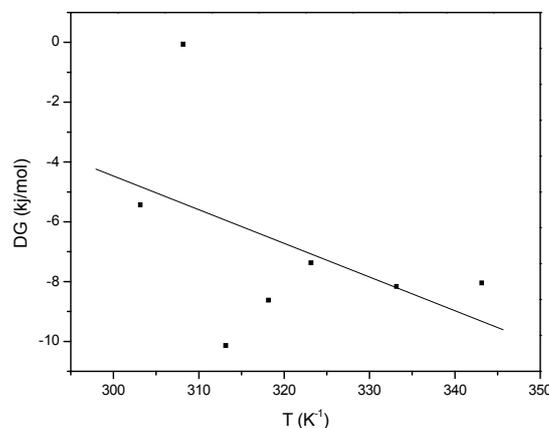
$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \dots\dots\dots(II-3)$$

Tableau II-23 : Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}) de la **Glu** sur l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1 M).

Sans NaI		Avec NaI	
ΔH_{ads} (KJ /mol)	ΔS_{ads} (J /mol)	ΔH_{ads} (KJ /mol)	ΔS_{ads} (J /mol.K)
-7,76413	-0,04928	-8,74518	-0,04801



(A)



(B)

Figure II -23 variation de (ΔG_{ads}) en fonction de la température (A) : Sans NaI, (B) : Avec NaI de l'acide Asp

Tableau .II- 24. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs (**Acide Asp**) sur l'acier doux dans $H_2SO_4(0,1M)$ à différentes températures.

Produit	Température(C°)	Sans NaI		Avec NaI	
		$K_{ads} \cdot 10^4$	ΔG_{ads} (KJ /mol)	$K_{ads} \cdot 10^4$	ΔG_{ads} (KJ /mol)
Acide Asp	30	1,99164	-11 ,859	0,1549	-5,422383985
	35	1,35261	-11 ,063	0,01847	-0,06347391
	40	1,77745	-11,954	0,88442	-10,13699625
	45	2,06549	-12,54	0,46938	-8,623129972
	50	2,70983	-13,468	0,28021	-7,372668856
	60	1,84046	-12,814	0,34255	-8,157213477
	70	1,63946	-12,868	0,30218	-8,044319665

Tableau II-25 : Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) de l' **Asp** sur l'acier doux dans H_2SO_4 (0,1 M).

Sans NaI		Avec NaI	
ΔH_{ads} (KJ /mol)	ΔS_{ads} (J /mol)	ΔH_{ads} (KJ /mol)	ΔS_{ads} (J /mol.K)
-39,799	-0,379	-29,786	-104,96

Plusieurs chercheurs pensent que pour les valeurs de ΔG_{ads} proches de -20kJ/mol, ceci correspondant aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque ΔG_{ads} est voisine de -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chemisorption). Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'énergie libre d'adsorption sont autour de -11 kJ /mol « Glu » , -12 kJ / mol « Asp » (sans NaI) et -8 KJ/mol « Glu » , -10 KJ/mol « Asp » (avec NaI). En plus, les valeurs négatives de ΔG_{ads} indique que les acide Glu et Asp sont faiblement adsorbées sur la surface de l'acier doux.

Les valeurs de ΔH_{ads} calculées à partir de l'équation de Vant'Hoff sont égales à (-7,76413) et (-39,799) ,(-8,74518) et (-29,786) et respectivement pour Glu et Asp sans NaI et Glu et Asp avec NaI, ce résultat confirme donc le caractère exothermique de l'adsorption de l'inhibiteur de Glu et Asp sur la surface métallique. Les valeurs de ΔS_{ads} déduites sont égales à (-0,04928) , (-0,379) $J.mol^{-1} .K^{-1}$ et (-0,04801),(-104,96) pour les acides Glu et Asp sans NaI et avec NaI respectivement.

II.6.2. Energie d'activation

L'énergie d'activation (E_a) est déterminée en utilisant les valeurs de V_{corr} obtenues à partir des résultats expérimentaux. Selon l'équation (I-5).

Cette équation illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$ est une droite de pente $(-\frac{E_a}{R})$ pour les différentes concentrations en absence et en présence de NaI.

Les énergies d'activation pour les différentes concentrations, données sur les tableaux (II-26), (II-27) sont déterminées graphiquement.

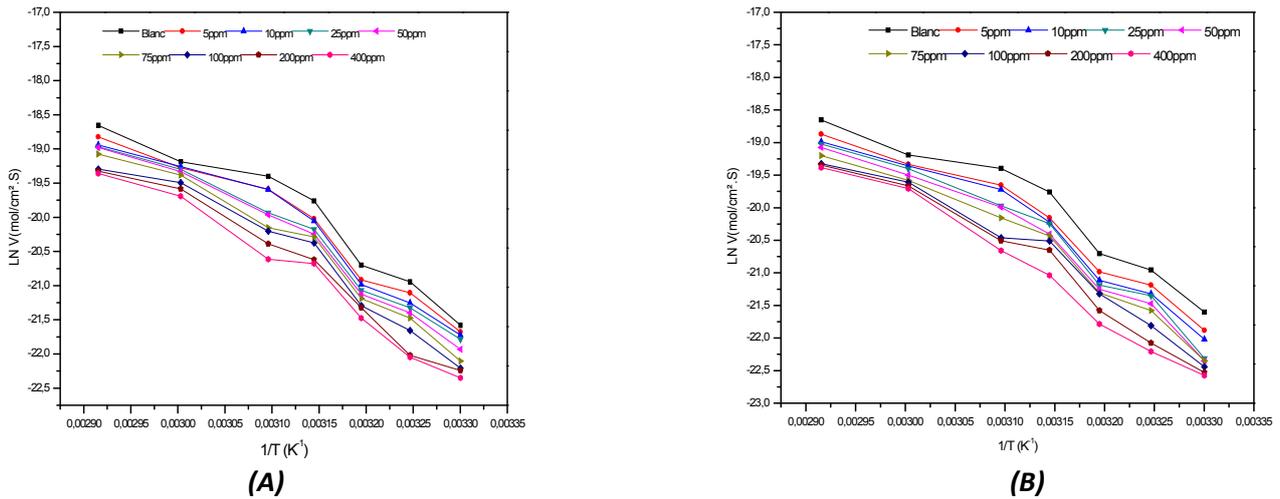


figure II-24 : la variation du logarithme de la de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température (A) : sans NaI. (B) : avec NaI de acide Glu

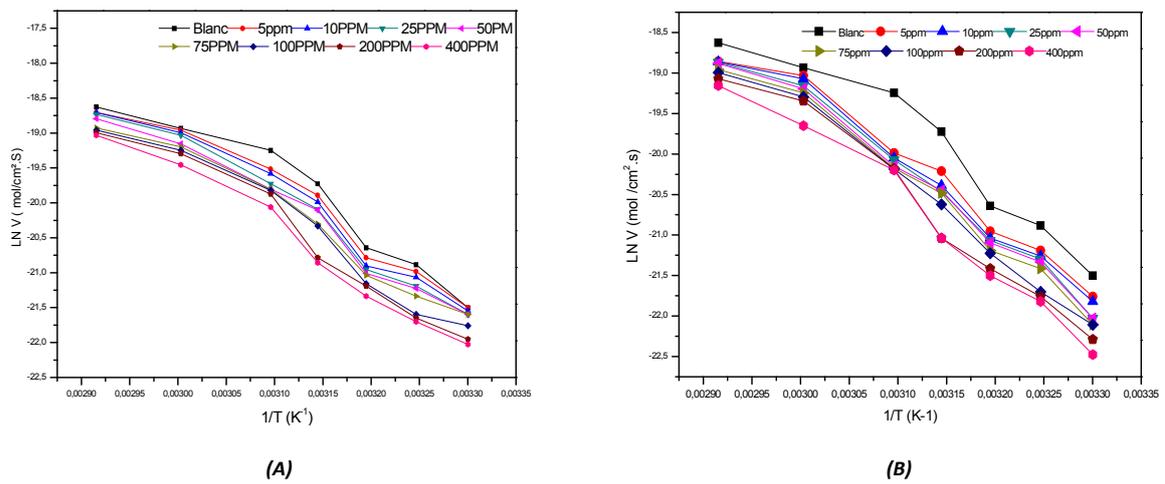


Figure II-25 la variation du logarithme de la de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température (a) : sans NaI. (b) : avec NaI de l'acide Asp

Tableau II-26. Les paramètres d'activation E_a du processus de corrosion de l'acier doux dans $H_2SO_4(0,1M)$ en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur l'acide Glu sans NaI

Composé	C (ppm)	Ea (KJ.mol ⁻¹)	
		Sans NaI	Avec NaI
Acid Glu	Blanc	62,80554023	63,16006607
	5	62,88013411	65,29281226
	10	63,38954843	66,70028757
	25	63,74427314	69,5401166
	50	66,16373785	69,84267786
	75	66,89391972	67,86558546
	100	65,81194042	68,23986711
	200	68,0610787	72,25956805
	400	68,4787862	74,1803913

Tableau II-27. Les paramètres d'activation E_a du processus de corrosion de l'acier doux dans $H_2SO_4(0,1M)$ en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur l'acide Asp

Composé	C (ppm)	Ea (KJ.mol ⁻¹)	
		Sans NaI	Avec NaI
Acid Asp	Blanc	64,16506397	64,16506397
	5	63,76485553	65,92375848
	10	65,315788	67,31548441
	25	66,27841376	69,57182761
	50	64,55897938	69,29362288
	75	63,35588139	69,79635874
	100	67,43725093	71,61557027
	200	69,9387162	74,19956804
	400	69,56950077	73,31911793

L'observation des tableaux (II-26) et (II-27) montre une légère augmentation de l'énergie d'activation en présence du produit inhibiteur. Cette dernière est une indication d'une adsorption physisorption des acides Glu et Asp sur la surface de l'acier doux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement des inhibiteurs des (**Acide Glutamique** et **Acide Aspartique**) 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 étudiés aussi l'influence de la température et de l'effet d'ajout 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. Les inhibiteurs de corrosion surtout les acides aminés ont été encore abordés dans cette partie.

Dans la seconde partie expérimentale, nous avons d'abord présenté les méthodes et les conditions opératoires adoptés pour mener cette étude. Ensuite, on a procédé à l'étude de l'effet inhibiteur par la technique gravimétrique.

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 **non résistant** en milieu d'acide H_2SO_4 0.1 M.

L'ajout des inhibiteurs (Glu et Asp), a montré un abaissement de la vitesse de dissolution du métal.

Dans ce sens, une concentration de 400 ppm du produit inhibiteur(Glu) a donné une efficacité d'inhibition d'environ 70.31% à 50°C, et une efficacité d'inhibition d'environ 55.71% du produit inhibiteur(Asp).

Une augmentation de l'efficacité d'inhibition est obtenue après l'ajout de 5 ppm de NaI. Cette augmentation est peut être expliqué par l'effet qu'exerce le NaI.

L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier DC06EK en milieu acide suit une isotherme de type I de Langmuir. Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS) qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une attraction exothermique, physique ou chimique sur la surface métallique.

Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) en présence des produits inhibiteurs Glu et Asp (sans et avec NaI), montrent une adsorption physique de ces acides aminés sur la surface de l'acier doux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Référence bibliographique

- [1] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [2] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors », British corrosion journal, Vol.32, Issue 4, p269 (1997)
- [3] N. Zemzem et M. Melouk, Mémoire de master, Application des acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier doux dans un milieu NaCl 3%. Université Djillali Bounaama de Khemis Miliana. 2013/2014
- [4] G.Beranger F.Dabosi « corrosion et protection de métaux », Ecole d'été du CNR, (1980).
- [5] V.L.Snoeyink, and D.Jenkins, Water chemistry. New York : John Wiley and Sons. (1980).
- [6] M.CHAREF, Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger, (2000).
- [7] N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, (2000).
- [8] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970).
- [9] P.OLAV GARTLAND, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [10] U.R.EVANS An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics, 73rd ARNOLD Edition London (1992).
- [11] E.Aragon « corrosion aspects cinétique de la corrosion chap III » Institut des sciences de l'ingénieur de Toulon et de Ver, France 2006.
- [12] J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990.
- [13] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [14] F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [15] F. Khoukhi, Mémoire Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie 2008.
- [16] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.
- [17] P. Bommersbach, INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24
- D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

Référence bibliographique

- [18] C. Fiaud, Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion, Vieillessement, Vol. Cor. 1005, 2006, pp 1-14.
- [19] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [20] A. Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996.
- [21] J.L. Crolet, G. Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 2006, VolM153, pp 6-12.
- [22] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.
- [23] M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 220.
- [24] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 671.
- [25] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41, 829 (1999).
- [26] A. Begum, Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of MildSteel in Sulphuric Acid ; E -Journal of Chemistry, Vol. 5, No.4, pp. 774-781, October (2008).
- [27] S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, *Biochemistry*, 25 (1986) 6611
- [28] K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1896.
- [29] K. Aramaki, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **27** (1987) 487.
- [30] C. Cao, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 2073. G. Walpert, *Z. Phys. Chem.*, A151, 219 (1930).
- [31] L.N. Putilova, S.A. Balezinet V.P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, p196 (1960)
- [32] I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967).
- [33] K. Shimura, Nishihara, K. Aramaki, *BoshokuGijustu*, 35,289 (1986).
- [34] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annad, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [35] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R Annand, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [36] B. E. Conway, *Transaction of the symposium on electrode process*, John Wiley, New York (1961).
- [37] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [38] L. Larabi and Y Harek .*PortugaliaeElectrochimica Acta* 22 pp.227-247, (2004)
- [39] M. Lebrini, Lille 1, 2005
- [40] Monnimebrini, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17mai 1995, pp 34-38
- [41] A.Meceddad ,F.Harath, « L'étude du pouvoir inhibiteur pour la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion d'un acies doux, université de Djilali Bounnâma, khmis- miliana Algerie.2016.
- [42] M.Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17mai 1995, pp 34-38
- [43] L.Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de tizi-ouzou, algérie, (2010).

Référence bibliographique

[44]Boutemtam.w.2013/2014 ;effet de synergie sur le pouvoir inhibiteur des acides aminés. Université de khemis- miliana.

[45]Bernad .Sablonnière , Biochimie et Biologie moléculaire , 2006.

[46]A.Meceddad .F .Harath, « l'étude du pouvoir inhibiteur pour la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion d'un aciesdoux ,université de Djilali Bounnâma-khemis-milianaAlgerie .20016

[47]M.Bounoughaz, les inhibiteurs de corrosion ,CRD/SH/CALCOR ,17mai 1995 ,PP34-38

Liste des tableaux

Tableau I-1 :	Les principaux facteurs de corrosion	6
Tableau I-2 :	Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion	8
Tableau.I.3 :	Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion	8
Tableau I.4 :	Codage des acides aminés naturels	19
Tableau I .5 :	Acides aminés essentiels et non essentiels	20
Tableau I.6 :	Présente les Constantes caractéristiques des différents acides aminés...	26
Tableau II-1 :	Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	27
Tableau II-2 :	Propriétés de quelques acides aminés.....	28
Tableau II-3 :	Conditions et paramètres opératoires.....	29
Tableau II-4:	Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1M), sans inhibiteur	31
Tableau II-5:	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en fonction de la concentration et du Glutamique pour différentes températures.....	32
Tableau II-6 :	Évaluation de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en fonction de la concentration de l'Aspartique pour différentes températures.....	32
Tableau II-7:	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 Glutamique	34
Tableau II-8.	Évolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EKimmergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la concentration d'Aspartique pour différents températures	34
Tableau II-9 :	Effet de synergie(par NaI) sur la vitesse de corrosion à différente température , en absence des inhibiteur	36
Tableau II-10.	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en présence de Na I en fonction de la concentration de Glutamique et pour différentes température.....	37
Tableau II-11.	Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1M), en présence de Na I en fonction de la concentration de l'aspartique et pour différentes température	37
Tableau II-12.	Effet d'joute de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations du l'acide Glutamique	38

Liste des tableaux

Tableau II-13	Effet d'ajoute de NaI sur l'efficacité de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations du l'acide Aspartique.....	39
Tableau II-14.	Effet de l'ajoute de NaI (5ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminés à T= 30 C°.....	40
Tableau II-15.	Effet de l'ajoute de NaI (5ppm) sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations des acides aminés à T=50C.....	40
Tableau II-16:	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) et la pente (a) des courbes de Langmuir(A) sans NaI,(B) avec NaI de Glu.....	43
TableauII - 17 :	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) et la pente (a) des courbes de Langmuir avec et sans NaI de l'Asp.....	44
Tableau II-18 :	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) des courbes de Temkin avec et sans NaI.de Glu	44
Tableau II-19 :	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) des courbes de Temkin avec et sans NaI.de l'Asp.....	45
Tableau II-20:	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) des courbes de Fremkin avec et sans NaI.de Glu	46
Tableau II-21:	les valeurs de coefficients de corrélation (R2) des courbes de Fremkin avec et sans NaI d'Asp	46
Tableau .II-22 :	Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs (Acide Glu) sur l'acier doux dans H2SO4 (0 ,1 M) à différentes températures	47
Tableau II-23 :	Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}) de la Glu sur l'acier doux dans H2SO4 (0,1 M).....	48
Tableau II- 24:	Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs (Acide Asp) sur l'acier doux dans H2SO4(0,1M) à différentes températures.....	48
Tableau II-25 :	Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) et l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) de l' Asp sur l'acier doux dans H2SO4 (0,1 M).....	49
Tableau II-26 :	Les paramètres d'activation E_a du processus de corrosion de l'acier doux dan H2SO4(0,1M) en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur l'acide Glu sans NaI.....	51
Tableau II-27 :	Les paramètres d'activation E_a du processus de corrosion de l'acier doux dans H2SO4 (0,1M) en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur l'acide Asp	51

Liste des figures

Figure I.1 :	Diagramme E- pH du fer dans l'eau pure à 25°C.....	7
Figure I.2 :	Classement des inhibiteurs de corrosion	10
Figure I.3 :	Formation des couches barrières en milieu acide	13
Figure I.4 :	Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier	13
Figure I.5 :	Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier	14
Figure I.6 :	La structure d'un acide aminé.....	19
Figure I.7 :	les acides aminés aliphatiques neutres.....	21
Figure I.8 :	les acides aminés aliphatiques hydroxylés.....	21
Figure I.9 :	les acides aminés aliphatiques acides et amides.....	22
Figure I.10 :	les acides aminés aliphatiques basiques.....	22
Figure I.11 :	les acides aminés aliphatiques soufrés.....	23
Figure I.12 :	les acides aminés aromatiques.....	23
Figure I.13 :	les acides aminés cycliques.....	23
Figure I.14 :	le caractère amorphe des acides aminés.....	23
Figure II-1 :	Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.....	28
Figure II.2 :	Image photographique des échantillons dans le bain marie....	30
Figure II.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 ..	31
Figure II .4 :	Vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a : Glutamique, b : Aspartique) à différentes températures	33
Figure II.5 :	Vitesse d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a :Glutamique, b: Aspartique) à différentes concentrations.....	33
FigureII.6 :	Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence du (a : Glutamique ,b :Aspartique) à différentes températures	34

Liste des figures

Figure II.7	Efficacité d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a : Glutamique, b : Aspartique), à différentes concentrations	35
Figure II.8	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)...	36
Figure II.9	Vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a :Glutamique+5ppm NaI, b :Aspartique+5ppm NaI), à différentes températures	37
Figure II.10	Vitesse d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a :glutamique +5ppm NaI, b : aspartique +5ppm NaI), à différentes concentrations	38
Figure II.11 :	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 (a : Glutamique+5ppm NaI , b :Aspartique+5ppmNaI) à différentes températures	39
Figure II.12	Efficacité d'inhibition en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de (a :Glutamique+5ppm NaI, b Aspartique+5ppm NaI), à différentes concentrations.....	39
Figure II-13 :	Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la concentration des deux inhibiteurs (Glutamique et Aspartique) , en présence et en absence de 5 ppm en NaI (a :T= 30C° , b :T=50C°) ...	41
Figure II.14	la variation de θ en fonction de concentration à différents températures , (a) :sans NaI , (b) : avec NaI de l'acide glutamique.....	42
Figure II.15 :	la variation de θ en fonction de concentration à différents températures , (a) :sans NaI , (b) : avec NaI de l'acide aspartique	42
Figure II-16	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ (0,1M) en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur l'acide glutamique à plusieurs températures (A) : sans NaI, (B) :avec NaI	43
Figure II-17 :	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ (0,1M) en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur l'acide aspartique à plusieurs températures , (A) :sans NaI, (B) :avec NaI.....	43
Figure II -18 :	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ (0 ,1M) en présence de l'inhibiteur l'acide glutamique à différentes température (A) : sans NaI, (B) : avec NaI.....	44

Liste des figures

Figure II- 19	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ (0,1M) en présence de l'inhibiteur l'acide aspartique à différentes température (A) : sans NaI, (B) : avec NaI.....	45
Figure II-20	Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 1M en présence de l'inhibiteur l'acide glutamique à différentes température (a) sans NaI, (b) avec NaI.....	45
Figure II-21	Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 1M en présence de l'inhibiteur l'acide aspartique à différentes température (a) sans NaI, (b) avec NaI.....	46
Figure II -22 :	variation de (ΔG_{ads}) en fonction de la température (A) : Sans NaI, (B) : Avec NaI de l'acide glutamique.....	47
Figure II -23	variation de (ΔG°_{ads}) en fonction de la température (a) : Sans NaI, (b) : Avec NaI de l'acide aspartique.....	48
Figure. II.24 :	la variation du logarithme de la de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température (a) : sans NaI. (b) : avec NaI de acide Glu.....	50
Figure. II.25 :	la variation du logarithme de la de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température (a) : sans NaI. (b) : avec NaI de l'acide aspartique.....	50

Symboles et abréviation

E_{corr} : *potentiel de corrosion*

NH_2 : *groupe amine*

COOH : *groupe carboxylique*

AA : *acide aminé*

Glu : *glutamique*

Asp : *aspartique*

$E(\%)$: *efficacité inhibitrice en pourcentage*

pHi : *point isoélectrique*

V_{corr} : *vitesse de corrosion*

H_2SO_4 : *acide sulfurique*

ΔH : *l'enthalpie*

ΔS : *l'entropie*

ΔG : *énergie libre*

E_a : *énergie d'activation*

K_{ads} : *constante d'adsorption*

θ : *taux de recouvrement*

h : *Constante de Plank*

N : *Nombre d'Avogadro.*

R^2 : *coefficients de corrélation*

Cinh : *Concentration de l'inhibiteur dans la solution.*