

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

THÈSE DE DOCTORAT
SPECIALITÉ : CHIMIE
OPTION : ÉLECTROCHIMIE

Présentée par

TOUAFRI Lasnoui

Thème :

*Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la
corrosion d'un acier au carbone en milieux
aqueux de NaCl 3% et d'acide H_2SO_4 1 mol.L⁻¹*

Devant le jury d'examen composé de :

<i>BENBRAHIM Nassima</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMM- Tizi Ouzou</i>	<i>Président</i>
<i>KADRI Abdelaziz</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMM- Tizi Ouzou</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>KHELIFA Abdellah</i>	<i>Professeur</i>	<i>USD-Blida</i>	<i>Examineur</i>
<i>NESSARK Belkacem</i>	<i>Professeur</i>	<i>UFA- Sétif</i>	<i>Examineur</i>
<i>CHELLALI Nacereddine</i>	<i>Professeur</i>	<i>C.U.Bordj Bouareridj</i>	<i>Examineur</i>
<i>DESLOUIS Claude</i>	<i>Professeur</i>	<i>LISE-CNRS (Univ. Paris VI)</i>	<i>Examineur</i>

Soutenue le : / / 2009

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux, d'électrochimie et corrosion, sous la direction de Monsieur *A. KADRI*, Professeur à l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, encouragé, conseillé et suivi de manière continue.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Madame, *N. BEN BRAHIM*, Professeur à l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour me faire l'honneur de présider ce jury ainsi que pour son soutien constant et sa disponibilité.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur *N. CHELLALI*, Professeur au Centre Universitaire de Bordj Bouareridj et Monsieur *B. NESSARK*, Professeur à l'Université de Sétif, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier, Monsieur *A. KHELIFA*, Professeur à l'Université de Blida, pour son implication dans ce travail, son esprit scientifique, sa disponibilité et pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur *C. DESLOUIS* pour son apport et ses précieux conseils lors de mon passage dans son laboratoire et pour avoir accepté de prendre part au jury de soutenance.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs, *H. TAKKENOUTI* et *B. TRIBOLLET* du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE- CNRS) de Paris VI, pour m'avoir accueilli dans leur Laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également tous mes collègues, membres de l'équipe de recherches du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'UMMTO ainsi que les membres de l'équipe du laboratoire d'électrochimie de Blida, pour leur dynamisme, leur gentillesse et leur générosité.

Enfin, je ne saurai remercier assez ma famille qui demeure toujours mon soutien le plus généreux.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur des acides aminés : des produits *non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables*, appelés parfois inhibiteurs verts ou produits amis de l'environnement « environmentally friendly products » vis-à-vis de la corrosion d'un acier XC18 en milieux aqueux de NaCl à 3% en poids et d'acide H_2SO_4 1mol.L^{-1}

L'acide aminé, appelé la cystéine s'avère le meilleur produit inhibiteur, pour une concentration de 500 ppm par rapport aux autres acides aminés testés, en l'occurrence : l'arginine, la méthionine, le tryptophane et l'histidine.

L'efficacité, élevée, de ce produit inhibiteur peut être attribuée aux doublets électroniques non-liants de ses atomes d'oxygène (O) et de soufre (S), ainsi qu'aux espèces protonnées qui favorisent l'adsorption sur la surface du métal.

Abstract:

In this work, we studied the inhibiting effect of the amino acids : products *no toxic, soluble in aqueous mediums and biodegradable*, named sometimes green inhibitors or "environmentally friendly products" , to the corrosion of XC18 mild steel in aqueous mediums of NaCl with 3% in weight and acid H_2SO_4 1mol.L^{-1}

The amino acid, called cysteine proves to be the best inhibitor with 500 ppm of concentration compared to the other amino acids tested, in fact: the arginine, methionine, tryptophan and histidine.

The High corrosion inhibiting properties of this inhibitor may be attributed to the lone pair of electrons of O and S atoms and to the protonated species, which favour adsorption on the metal surface.

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I

CORROSION ET PROTECTION PAR INHIBITEURS

I. 1 Corrosion	6
I. 2 Les inhibiteurs de corrosion	8
I. 2. 1 Historique.....	8
I. 2. 2 Définition.....	8
I. 2. 3 Propriétés.....	9
I. 2. 4 Utilisations industrielles courantes.....	10
I. 2. 5 Les classes d'inhibiteurs.....	10
I. 2. 6 Nature de l'inhibiteur.....	11
I. 2. 6. 1 Les inhibiteurs organiques.....	11
I. 2. 6. 2 Les inhibiteurs minéraux.....	12
I. 2. 7 Mécanisme d'action électrochimique.....	12
I. 2. 8 Mécanismes d'action interfaciale.....	13
I. 2. 8. 1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface.....	14
I. 2. 8. 2 Formation d'un film intégrant les produits de corrosion.....	16
I. 3 Inhibition en milieu neutre	16
I. 4 Inhibition en milieu acide	19
I. 4. 1 Liaison électrostatique.....	20
I. 4. 2 Liaison chimique.....	21
I. 4. 2. 1 Influence de la structure de la molécule.....	22
I. 4. 2. 2 Influence de la charge de surface.....	22
I. 4. 3 Liaison π	23
I. 4. 4 Complexes de surface.....	23
I. 4. 5 Liaison hydrogène.....	23
I. 4. 6 Conditions d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide.....	23
I. 4. 7 Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide.....	24
I. 4. 7. 1 Composés organiques azotés.....	24

I. 4. 7. 2	Composés organiques soufrés.....	25
I. 4. 7. 3	Composés organiques contenant de l'oxygène.....	26
I. 4. 7. 4	Composés hétérocycliques.....	27
I. 5	Conclusion.....	30
	Références Bibliographiques.....	31

CHAPITRE II

INHIBITEURS A BASE DE SUBSTANCES NATURELLES

II. 1	Introduction.....	34
II. 2	Historique.....	34
II. 3	Les acides aminés.....	38
	II. 3. 1 Généralités.....	38
	II. 3. 2 Structures des acides aminés.....	39
	II. 3. 3 Classification des acides aminés naturels.....	40
	II. 3. 4 Propriétés physico-chimiques des acides aminés.....	43
	II. 3. 5 Le rôle biologique des acides aminés.....	46
II. 4	Conclusion.....	49
	Références Bibliographiques.....	50

CHAPITRE III

METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION ET ANALYSE DE SURFACE

III. 1	METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION.....	55
	III. 1. 1 Méthodes gravimétriques.....	55
	III. 1. 2 Méthodes électrochimiques.....	55
	III. 1. 2. 1 Méthodes stationnaires.....	55
	* Potentiel en circuit ouvert.....	56
	* Courbes de polarisation.....	56

1. Cinétique d'activation pure.....	56
2. Cinétique de diffusion pure.....	58
3. Cinétique mixte d'activation- diffusion.....	59
* Mesure de la résistance de polarisation (Rp).....	60
III. 1. 2. 2 Méthodes transitoires.....	61
• Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
- Généralités.....	61
- Application de la SIE aux études sur les inhibiteurs.....	63
a- Adsorption à l'électrode.....	63
b- Formation d'un film tridimensionnel.....	65
III. 2 ANALYSE DE SURFACE.....	67
III. 2. 1 La Microscopie Electronique à Balayage.....	67
III. 3 CONCLUSION.....	68
Références Bibliographiques.....	69

CHAPITRE IV

DISPOSITIF DE MESURES ET CONDITIONS OPERATOIRES

IV. 1 Introduction.....	71
IV. 2 Dispositif de mesures.....	71
IV. 2. 1 Electrodes et préparation.....	71
IV. 2 .1. 1 Electrode de travail (W.E).....	71
IV. 2. 1. 2 Electrode de référence (R.E).....	73
IV. 2. 1. 3 Contre électrode (C.E).....	74
IV. 2. 2 Solutions corrosives utilisées.....	75
IV. 2. 3 Chaîne de mesures électrochimiques.....	76
IV. 2. 4 Mesures gravimétriques.....	77
IV. 3 Conditions Opératoires.....	77
Références Bibliographiques.....	78

CHAPITRE V

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR DES ACIDES AMINES EN MILIEU NaCl 3%

V. 1	Introduction.....	81
V. 2	Etude de la corrosion de l'acier XC18 dans le milieu NaCl 3%.....	81
	V. 2. 1 Comportement de l'électrode à l'abandon.....	81
	V. 2. 1. 1 Analyse de surface de l'électrode de travail.....	83
	V. 2. 1. 1. 1 Microscope électronique à balayage.....	83
	V. 2. 1. 1. 2 Analyse X (EDS).....	84
	V. 2. 2 Application des méthodes stationnaires.....	85
	V. 2. 2. 1 Courbes Intensité Potentiel (i-E).....	85
	V. 2. 2. 2 Influence de la vitesse de rotation.....	86
	V. 2. 2. 2. 1 Verification du critère de LEVICH.....	87
	V. 2. 2. 3 Influence du temps d'immersion.....	89
	V. 2. 3 Application de la spectroscopie 'impédance électrochimique.....	90
	V. 2. 3. 1 Influence de temps d'immersion.....	90
	V. 2. 3. 2 Influence de la vitesse de rotation.....	93
V. 3	Etude du pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu NaCl 3%.....	94
	V. 3. 1 Pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion.....	95
	V. 3. 1. 1 Concentration en inhibiteur de 500 ppm.....	95
	V. 3. 1. 2 Concentration en inhibiteur de 1000 ppm.....	100
	V. 3. 2 Comportement de l'acier XC18 en présence de l'histidine et de la Cystéine.....	110
	V. 3. 2. 1 Courbes de polarisation et effet de l'agitation.....	110
	V. 3. 2. 1. 1 Courbes de polarisations cathodique et anodique...	110
	V. 3. 2. 1. 2 Influence de la vitesse de rotation	111
	V. 3. 2. 2 Spectres d'impédance électrochimique.....	114
	V. 3. 2. 3 Etude gravimétrique.....	115
	V. 3. 2. 4 Mode d'adsorption.....	116
V. 4	Conclusion.....	117
	Références Bibliographiques.....	119

CHAPITRE VI

INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR DES ACIDES AMINES EN MILIEU H_2SO_4 , 1 mol L^{-1}

VI. 1	Pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu H_2SO_4, 1 mol.L^{-1}	121
VI. 2	Mode d'action et isothermes d'adsorption	130
VI. 2. 1	Mode d'action.....	130
VI. 2. 2	Isothermes d'adsorption.....	132
VI. 3	Comportement en présence de la cystéine	136
VI. 3. 1	Effet de la concentration.....	136
VI. 3. 2	Isothermes d'adsorption.....	138
	• Isotherme de Langmuir.....	138
	• Isotherme de Flory-Huggins.....	139
	• Isotherme de Frumkin.....	141
VI. 3. 3	Mécanisme d'action de la cystéine.....	142
VI. 4	Conclusion	143
	Références Bibliographiques	145
	CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	146
	<i>Indexe</i>	

Introduction générale

La corrosion désigne une destruction totale ou partielle d'un matériau sous l'action chimique, biochimique ou électrochimique du milieu environnant. Elle détruit le matériau ou elle réduit ses propriétés en le rendant inutilisable pour une application prévue.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier. Ce phénomène ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. La corrosion est donc un phénomène nuisible et aussi un facteur permanent de destruction des installations industrielles

Les dégâts causés par la corrosion entraînent, dans le monde, des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars : USA: 5.5 M.\$; GB: 1.3M.£; Allemagne: 1.9M. DM....etc. Les pays industrialisés subissent des pertes de 1 à 4 % de leur PNB^[1,2].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas séparément, mais en relations plus ou moins complexes les uns avec les autres : l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la nature et la structure du matériau, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, etc.

L'importance de l'étude de la corrosion est double. La première est économique ; elle concerne la réduction des pertes de matériel qui résultent de détériorations ou de ruptures soudaines de tubulures, de réservoirs, de pièces métalliques de machines, de coques de navires, de structures marines,...etc. La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer ou freiner la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

Les nouvelles directives mondiales 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 devient, de nos jours, un enjeu primordial. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement adoptée au cours de cette dernière décennie.

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché socio-économique. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale.

Le présent travail concerne l'emploi de certains acides aminés dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone au contact des solutions aqueuses de NaCl à 3% en poids et d'acide H₂SO₄ 1mol.L⁻¹.

Le choix de ces molécules, appelées aussi « environmentally friendly products » ou des produits amis de l'environnement, comme inhibiteur vis-à-vis 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

Ce manuscrit est divisé en six chapitres.

Le premier chapitre dresse un état des connaissances relatif à la lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs, plus particulièrement les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux dans les milieux neutre et acide, tout en soulignant le rôle essentiel joué par l'adsorption dans le processus d'inhibition.

Le second chapitre présente les inhibiteurs de corrosion à base de substances naturelles en mettant l'accent sur les acides aminés.

Dans le chapitre trois, nous présentons les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre pour l'étude de la corrosion ou de son inhibition.

Les résultats expérimentaux sont décrits dans les chapitres quatre, cinq et six.

Le chapitre quatre est consacré à la description du dispositif expérimental utilisé et les conditions opératoires maintenues pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans deux milieux corrosifs : NaCl à 3% en poids et d'H₂SO₄ 1mol.L⁻¹.

Dans le chapitre cinq, nous présentons et discutons les résultats obtenus en milieu NaCl à 3 % en poids par les méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaire, en absence et en présence des inhibiteurs à base d'acides aminés, particulièrement la cystéine et la histidine.

Le sixième et dernier chapitre aborde l'effet inhibiteur de certains acides aminés sur la corrosion de l'acier doux dans le milieu d'acide H_2SO_4 1mol.L^{-1} . L'importance du processus d'adsorption est mise en évidence, à travers des modèles d'isothermes, pour expliquer les interactions métal- inhibiteur et pour établir une corrélation entre structure moléculaire de la cystéine et son action d'inhibition.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives pour la poursuite de cette étude.

[1] R.M. Latanision, *Materials performance*, 26, 9 (1987)

[2] H.H.Uhlig, *Corrosion Science*, 21, 159-176 (1981)

Chapitre I

Corrosion et protection Par Inhibiteurs

Sommaire

I. 1	Corrosion.....	6
I. 2	Les inhibiteurs de corrosion.....	8
I. 2. 1	Historique.....	8
I. 2. 2	Définition.....	8
I. 2. 3	Propriétés.....	9
I. 2. 4	Utilisations industrielles courantes.....	10
I. 2. 5	Les classes d'inhibiteurs.....	10
I. 2. 6	Nature de l'inhibiteur.....	11
I. 2. 6. 1	Les inhibiteurs organiques.....	11
I. 2. 6. 2	Les inhibiteurs minéraux.....	12
I. 2. 7	Mécanisme d'action électrochimique.....	12
I. 2. 8	Mécanismes d'action interfaciale.....	13

I. 2. 8. 1	Adsorption des molécules inhibitrices à la surface.....	14
I. 2. 8. 2	Formation d'un film intégrant les produits de corrosion.....	16
I. 3	Inhibition en milieu neutre.....	16
I. 4	Inhibition en milieu acide.....	19
I. 4. 1	Liaison électrostatique.....	20
I. 4. 2	Liaison chimique.....	21
I. 4. 2. 1	Influence de la structure de la molécule.....	22
I. 4. 2. 2	Influence de la charge de surface.....	22
I. 4. 3	Liaison π	23
I. 4. 4	Complexes de surface.....	23
I. 4. 5	Liaison hydrogène.....	23
I. 4. 6	Conditions d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide.....	23
I. 4. 7	Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide.....	24
I. 4. 7. 1	Composés organiques azotés.....	24
I. 4. 7. 2	Composés organiques soufrés.....	25
I. 4. 7. 3	Composés organiques contenant de l'oxygène.....	26
I. 4. 7. 4	Composés hétérocycliques.....	27
I. 5	Conclusion.....	30
	Références Bibliographiques.....	31

I. 1 Corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde ^[1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques.

Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion:

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

La corrosion électrochimique qui se produit en milieu aqueux ou en milieu atmosphérique est un processus destructeur majeur qui engendre des effets tels que le coût économique, la formation de rouille et autres produits de la corrosion, la création de trous béants ou fissures dans l'avion, l'automobile, les bateaux, les gouttières et beaucoup d'autres structures métalliques.

Il est connu que les phénomènes de corrosion engendrent des conséquences très sérieuses à notre société sur les différents plans économique, santé, sécurité, conséquences technologiques, et culturelles.

Sur le plan économique par exemple, on ne trouve pas dans la littérature des études exhaustives sur les coûts engendrés par les pertes par corrosion au niveau continental ou mondial. A titre indicatif, une étude demandée par le congrès en 1977 a évalué à 4.2 % du PNB les pertes annuelles dues à la corrosion, dans les pays industrialisés ! Une étude plus récente sur le coût des catastrophes dues aux ruptures de matériaux a abouti à un résultat de même ordre ^[2].

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. La corrosion est donc un phénomène nuisible.

Sur le plan sécuritaire, la corrosion de structures métalliques peut engendrer des catastrophes pouvant entraîner des pertes humaines (ponts, avion, automobiles, canalisations de gaz, ...etc)

Si on considère maintenant les effets de la corrosion sur la technologie ; dans les nouvelles technologies par exemple, les matériaux utilisés doivent résister aux plus hautes températures, plus hautes pressions, et des environnements très corrosifs.

Par ailleurs, le forage en mer et sur terre exige l'élimination de la corrosion microbologique par exemple et un certain nombre de difficultés liées au travail en milieu marin qui constitue un environnement hautement corrosif. Ce qui constitue dans tous les cas un facteur limitant et un retard dans le développement économique.

Notons aussi que les phénomènes de corrosion affectent le domaine de la culture. Les processus corrosifs accéléreront la détérioration d'objets précieux.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant^[3]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut être de différentes formes: uniforme, galvanique, localisée, ...etc. Elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- *corrosion chimique,*
- *corrosion électrochimique*
- *corrosion bactérienne.*

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent des facteurs de préventions contre la pollution et contre le désagrément des populations. Les différentes analyses économiques effectuées montrent qu'il est possible de réduire 40 % des pertes occasionnées par la corrosion et ce, moyennant une meilleure connaissance des processus de corrosion et des moyens de protection^[4].

En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) soit 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, de 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 fâcheuses.

I. 2 Les inhibiteurs de corrosion

I. 2. 1 Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs».

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition de la corrosion. Waldrip ^[5] se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période 1945 à 1954. Ces travaux de recherche traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Ce qui témoigne d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Au cours des cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé.

I. 2. 2 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. On peut citer par exemple, celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE): *un inhibiteur est « une substance chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe*

le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu» ^[6]. Une telle définition ne saurait être parfaite. Elle évite cependant, de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus, en toute rigueur, par la définition peuvent être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène = *scavengers*) ^[7].

Enfin, le sens donné par cette définition au terme « inhibiteur » interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal: le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

I. 2. 3 Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur doit ^[8] :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection:

- soit comme protection permanente; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose ^[9] ;
- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est, *a priori*, plus simple; la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I. 2. 4 Utilisations industrielles courantes

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 d'application^[10] :

- 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. 5 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières^[11] (figure I.1).

Des classements simples peuvent être proposés^[1] :

- 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).

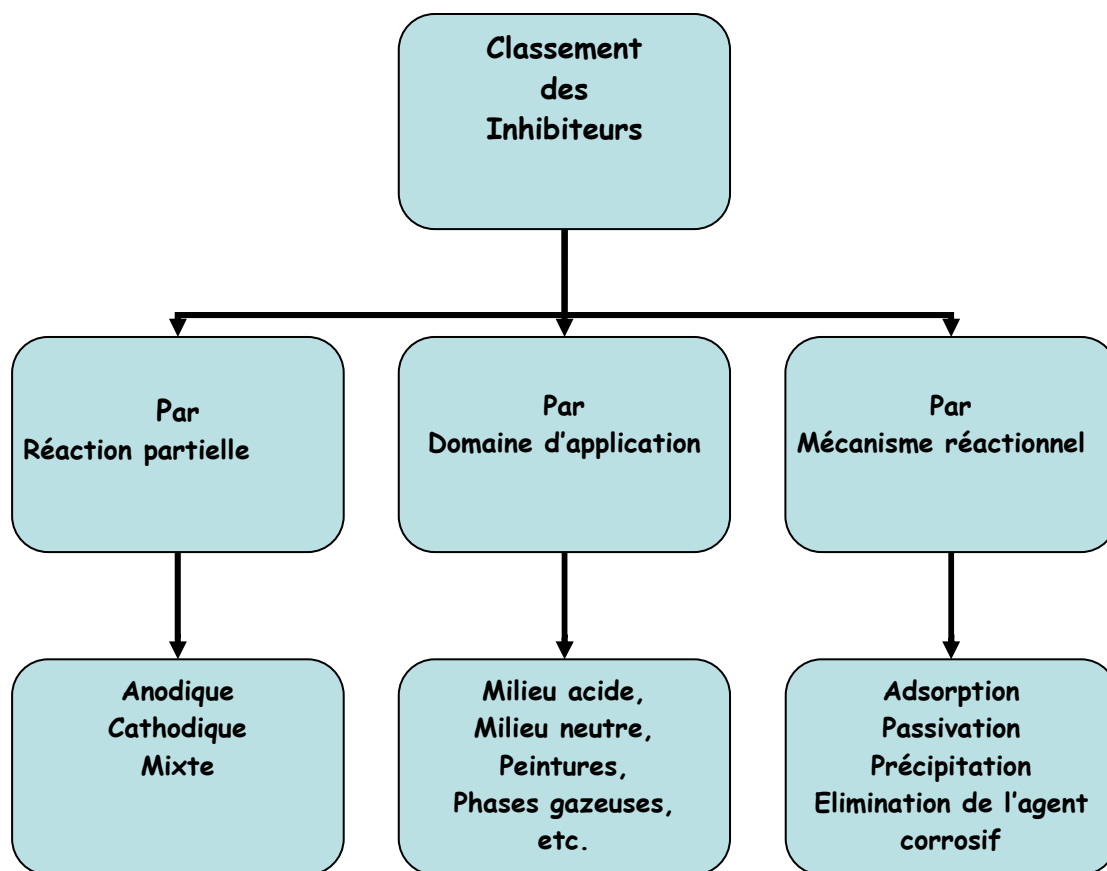


Figure I. 1 Classement des inhibiteurs de corrosion^[11].

I. 2. 6 Nature de l'inhibiteur

I. 2. 6. 1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs 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^[12]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, 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 sont souvent instables à chaud.

I. 2. 6. 2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les processus 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, ... [13-16]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle diminue car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, 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 , ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [17].

I. 2. 7 Mécanisme d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + milieu corrosif) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figure 1).

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 dissous en milieu neutre aéré ou de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir figure I.2 [10, 18].

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la concentration en inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée est sujette au phénomène de corrosion par piqûre. Ce type de corrosion localisée, est une forme particulièrement insidieuse. En effet, l'attaque se limite à des points, très localisés, qui peuvent progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

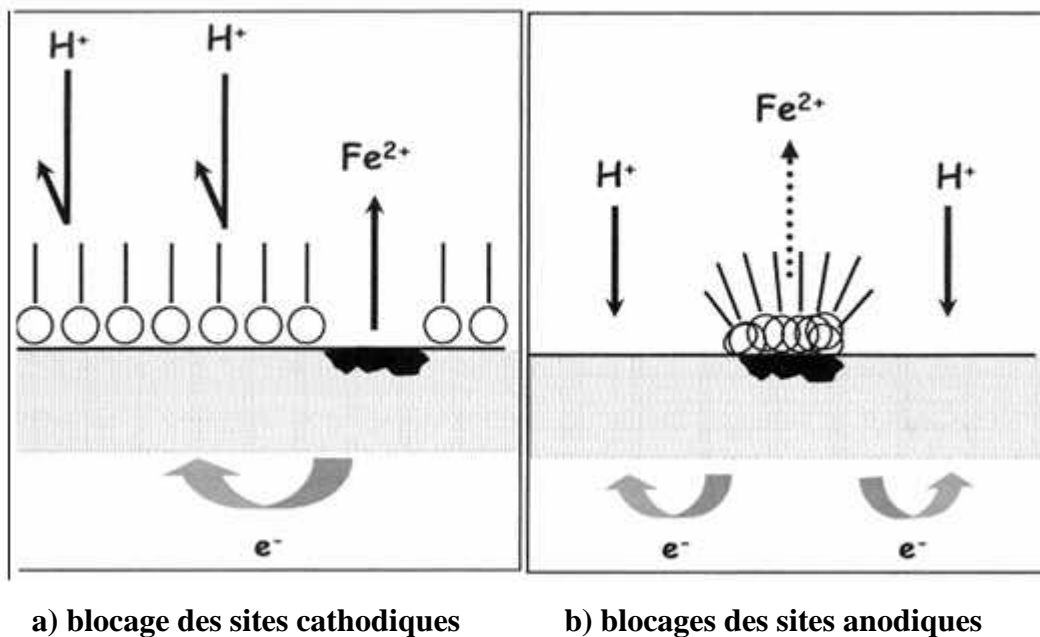


Figure I. 2 Formation des couches barrières a) cathodiques. b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide, d'après [10].

I. 2. 8 Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide. Les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont en revanche spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de l'acier ^[19]) en milieu aqueux de pH neutre.

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

- a) la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques),

b) l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par:

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides. Le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial,
- par ajout des agents tampons, qui augmentent le pH interfacial et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée de la surface du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion,
- la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène. De plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique,
- par élimination de l'agent corrosif, cette technique n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

I. 2. 8. 1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. Trois types de forces sont à distinguer :

- les forces de *dispersion* (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.
- les *liaisons hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale: ion positif, ion

négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{ZC}).

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Elle consiste, en effet, à la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguent des autres de par leur électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées; la chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

Le tableau I. 1 met en évidence les différences essentielles ^[13] entre les deux types d'adsorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal: une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

Tableau I. 1 Comparaison entre les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique

La meilleure efficacité, généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés, provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique. Un inconvénient de cette fixation plus solide de la molécule doit être mentionné au plan de l'utilisation pratique de ce moyen de protection: il est plus difficile d'éliminer le film adsorbé que dans le cas d'un inhibiteur physisorbé. Ce qui peut être un inconvénient si la surface ainsi protégée doit être ultérieurement soumise à un traitement superficiel (dépôt métallique en particulier).

I. 2. 8. 2 Formation d'un film intégrant les produits de corrosion

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase» traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur ^[20-22]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple). Ainsi, ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I. 3 Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. La plupart des inhibiteurs capables d'agir dans ces milieux sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice. Il s'agit, généralement, d'une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

D'une manière générale, il existe pour chaque matériau une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions ^[23]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés (tableau I.2):

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P. Chacun de ces éléments est susceptible

d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié dans la suite de ce travail. Intéressons-nous alors plus en détail à leur mode d'action respectif.

Une même surface métallique en contact d'une solution aqueuse possède habituellement des sites pour une oxydation (ou réaction chimique anodique). Cela produit des électrons dans le métal, et une réduction (ou réaction cathodique) qui consommera les électrons produits par la réaction anodique. Ces " sites" forment, ensemble une « cellule de corrosion ».

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
Amine grasse, Polyamines	acier (XC35)	[24]
Phosphonates, Acides phosphoriques	acier (XC35)	[25]
Alkylamines	fer (99.99%)	[19]
Acides phosphoriques / Amine grasse ou Acides polyacryliques / Amine grasse	acier (4340)	[21]
Alkyl imidazole	acier (XC38)	[26]
Amines grasses / Sels d'acide Phosphorocarboxylique	acier (XC35)	[27]
Carboxylates	acier	[28]
Benzoates	fer	[29]
Phosphonates	acier	[30]
Benzimidazole	acier (XC38)	[31]
Acides phosphoriques	acier (XC28)	[22]

Tableau 1. 2 *Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux en milieux neutres et alcalins.*

Les réactions typiques en milieux neutres sont :

- A l'anode:



- A la cathode:



Dans le cas du fer, on aura la réaction globale de corrosion qui sera la somme des réactions partielles (a) et (b) soit :



Cette réaction donne un hydroxyde insoluble qui constitue un produit de corrosion.

Les amines primaires, secondaires ou tertiaires sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel. Toutefois, il faut distinguer deux rôles bien distincts de protection effectués par l'amine : une action filmante et une action neutralisante.

- **Action filmante des amines**

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine: l'azote N, également présent dans les amides, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe. Suzuki et al ^[32] attribuent à l'amine un rôle d'agent chélatant (agent comportant plusieurs atomes donneurs arrangés) formant une couche épaisse et non adhérente à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

Pour Tsuji et al ^[19], dans les solutions acides, les alkylamines comme les alkanethiols sont fortement chimisorbés à la surface métallique en partageant leurs électrons entre l'azote et les atomes de fer. Il en résulte alors une très bonne inhibition à la surface du métal en milieu acide. Or, il n'en est pas de même dans les milieux neutres aérés. L'inhibition à la surface même du matériau est quasi inexistante, par contre, l'alkylamines (classé comme base forte) s'adsorbera préférentiellement aux oxydes et hydroxydes ferreux et ferriques (acides forts), résultant justement de la mauvaise protection du métal. Ces auteurs supposent que la couche ainsi adsorbée est bien plus protectrice contre la corrosion du fer dans une solution aqueuse contenant des molécules d'oxygène.

- **Action neutralisante des amines**

Les amines neutralisantes ou d'alcalinisation du milieu sont destinées à réagir chimiquement avec les espèces acides pour les neutraliser. Ces propriétés tendent à être exploitées pour

abaisser l'activité des protons de la solution corrosive: en milieu neutre, à température ordinaire, le déplacement du pH amène le métal dans une zone où la corrosion est ralentie. Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte.

D'un point de vue appliqué, les éthanolamines sont souvent utilisées soit pour neutraliser les composants acides dans les lubrifiants, soit pour fournir l'alcalinité requise pour protéger contre l'oxydation des métaux (des métaux ferreux ne doivent pas s'oxyder dans des conditions alcalines).

Les amines neutralisantes sont ainsi caractérisées par :

- leur *basicité*,
- leur *capacité de neutralisation* du milieu,
- leur *coefficient de partage*,
- leur *stabilité thermique*: ces produits de nature organique sont généralement fragiles et peuvent être dégradés par une température excessive. Cette stabilité thermique permet de déterminer la température maximale d'utilisation des amines.

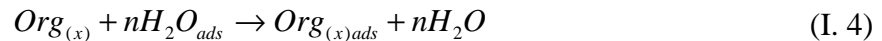
De par leur multifonctionnalité combinant des propriétés de bases faibles à des propriétés d'adsorption, les amines sont considérées comme un groupement fonctionnel très efficace face à la corrosion des métaux ferreux. Dans certains cas, leurs rendements d'inhibition peuvent être améliorés lorsqu'elles sont combinées à d'autres types de molécules, et dans de nombreux cas aux acides carboxyliques.

I. 4 Inhibition en milieu acide

L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de décapage et de nettoyage des métaux ^[33, 34].

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse ^[10]. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion ^[10, 35].

Selon Bockris ^[36], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau^[8].

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

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- l'étude des isothermes d'adsorption,
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de photo électrons.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types: électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

I. 4. 1 Liaison électrostatique

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

❖ Charge de la surface

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (E_{ZC}): à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de E_{ZC} vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs ^[37].

La connaissance de E_{ZC} doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de $E_{corr} - E_{ZC}$ où E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

❖ Charge de l'inhibiteur

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule :



ou de sa protonation



L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

Lorsque le potentiel de corrosion du métal a une valeur inférieure à E_{ZC} , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_{ZC} .

L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Ainsi, l'adsorption d'ions Cl^- facilite celle d'ammoniums quaternaires ^[13].

Le phénomène de synergie ^[13] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_{ZC} . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent E_{ZC} vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 ^[38].

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa «quasi- réversibilité». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergique de la surface, etc.

I. 4. 2 Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur.

Ce centre se comportera, par exemple, comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote)^[39]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O.

I. 4. 2. 1 Influence de la structure de la molécule

La relation entre la nature des substituants sur un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats ne sont pas toujours en accord. Quelques relations entre propriétés physiques des molécules et pouvoir inhibiteur ont tout de même pu être établies :

- les constantes de Hammett et de Taft, utilisées dans le cas de la chimie organique en solution, peuvent parfois être reliées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique^[40, 41];
- un facteur d'hydrophobicité peut être attribué à une molécule organique et contribuer à l'effet d'inhibition;
- enfin, on a parfois relié la force d'interaction entre centre actif de la molécule inhibitrice et atome (ou ion) métallique de surface en utilisant le concept développé pour les interactions entre molécules par Pearson: concept HSAB (*hard and soft acids and bases*) de bases (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporte comme l'un des réactifs (BD, BM, AD ou AM) et donnera des interactions plus fortes avec les espèces conjuguées (AM \leftrightarrow BM ou AD \leftrightarrow BD).

I. 4. 2. 2 Influence de la charge de surface

Contrairement à ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle :

- la mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel;
- lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se

trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant, de forte constante diélectrique, attirées par le champ électrique.

I. 4. 3 Liaison π

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons p) ou négativement (cation). (*Exemple* : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3^+ (R : noyau aromatique)).

I. 4. 4 Complexes de surface

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [42, 43].

I. 4. 5 Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

I. 4. 6 Conditions d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du métal à protéger et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...).

A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de la corrosion acide des métaux doivent vérifier un certain nombre de critères [7]:

- protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation,

- rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide : dans le cas du décapage par l'acide sulfurique, par exemple, le sulfate ferreux qui s'accumule lors du traitement peut accroître la vitesse de dissolution du métal de manière importante (jusqu'à 70% d'augmentation). Les produits de corrosion, lorsqu'ils sont insolubles peuvent également entraîner l'inhibiteur par précipitation, et en diminuer la concentration efficace dans la solution de décapage. Il est alors souhaitable que l'inhibiteur reste efficace à faible concentration, c'est-à-dire que le rapport efficacité/concentration soit grand,
- outre des propriétés purement inhibitrices de la corrosion, un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisante par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation (tensioactif).

I. 4. 7 Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide

Il existe de nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule «mère» possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion ^[10, 35]. Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, S, O, P ^[1].

I. 4. 7. 1 Composés organiques azotés

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer :

- **Amines primaires (RNH_2)** : les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :
 - alkylamines (avec des squelettes à 10–12 carbones) ^[19];
 - arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, etc.) ^[44];
 - diamines (avec des squelettes à 6–12 carbones) ^[45].
- **Amines secondaires (R_1R_2NH)** : dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées (R_1 - C_{10} à C_{22} et R_2 - $H(CH_2 - CH_2-O)_n$,
- **Amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$)** : la plus connue est l'hexaméthylènetétramine ($(CH_2)_6N_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérigènes.
- **Ammoniums quaternaires** : il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium : $(R_1R_2R_3R_4N)^+(X)^-$.
- **Composés azotés aromatiques** : ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type $N^+ - RA^-$. La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ($C_6N_3H_5$) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ($C_7N_3H_8$), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide.
- **Autres composés** : les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($R_1R_2C=N-OH$ par exemple) ^[46], les nitriles ($RC\equiv N$) ^[10], les composés nitrés (RNO_2). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :
 - Bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone ^[47];
 - Amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique ^[47].

I. 4. 7. 2 Composés organiques soufrés

Machu ^[48] a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour

des concentrations égales à 10^{-3} mol.L⁻¹ [49, 50]. Selon Every et Riggs^[51], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre.

- Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement: on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés: décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N-CS-NH_2$)^[47].

D'autres composés sont par ailleurs utilisés:

- les mercaptans (RSR')^[52];
- les composés sulfonium ($RR'R''S$)^[53];
- les sulfoxydes ($RR'SO$)^[54];
- les thiocyanates ($RSCN$)^[55];
- Les thiazoles ($C_3H_3N_2S$)^[56].

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène^[7]. Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

I. 4. 7. 3 Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés. Quelques cas particuliers doivent cependant être signalés étant donné leur importance.

- **Alcools acétyléniques :** les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butynediol 1-4, le 1-octyne-3-ol sont les plus utilisés [10, 57,58], sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par suite de la formation de films de polymères, catalysée par le fer. Ici encore, des anions halogénure (I⁻, Cl⁻) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique [57].
- **Acides carboxyliques et carboxylates :** le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium C₆H₅COONa, utilisé depuis des décennies et dont l'efficacité vis-à-vis de la corrosion des métaux comme le fer [29] et, dans une moindre mesure, le cuivre et l'aluminium [28]. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente. Un certain nombre de carboxylates à plus longue chaîne, dérivés d'acides dicarboxyliques, sont également de bons inhibiteurs de la corrosion des aciers au carbone [10], à condition que leur pKa soit supérieur à 4. C'est le cas pour l'anion sébaçate [(C₂H₈)₈ - (COO⁻)₂] qui entre dans certaines formulations inhibitrices de la corrosion par l'eau de systèmes caloporteurs et protège bien l'acier et la fonte. Le cinnamate de sodium, également utilisé, présente l'avantage supplémentaire d'être efficace vis-à-vis de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal [12].
- **Tannins :** les tannins, composés polyphénoliques, dérivés de l'acide tannique, possèdent des propriétés inhibitrices pour les métaux ferreux, et probablement pour l'aluminium et le cuivre en milieu neutre [59, 60]. Ils agissent en absorbant l'oxygène et en formant des complexes à la surface des métaux: avec le fer trivalent, l'acide tannique forme un complexe bleu-noir insoluble. L'utilisation des tannins comme inhibiteurs de la corrosion ne doit pas être confondue avec l'utilisation de l'acide tannique comme *stabilisateur* de la rouille, souvent mélangé à l'acide phosphorique qui agit comme *convertisseur* [7].

I. 4. 7. 4 Composés hétérocycliques

Des composés cycliques contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion. Machu [48] a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [48]. Hackerman [61] a montré que l'augmentation de la

densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [62, 63].

L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10^{-3} mol.L⁻¹ [49, 50]. Selon Every et Riggs [51], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

Zucchi et al [64] ont suggéré certaines substances hétérocycliques (Figure I. 3) comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Parmi ces substances, nous citons la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4), qui ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans le domaine de température de 25 à 60°C.

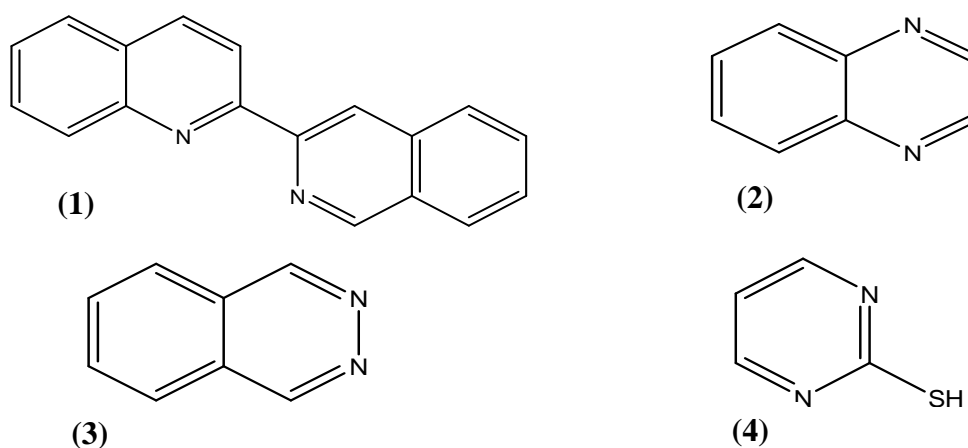


Figure I. 3 « Composés hétérocycliques, proposés par Zucchi et al [64] »

Les dérivés de la pyridazines (5 et 6 de la figure I. 4) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la première fois par Chetouani et al [65]. Ils possèdent un excellent pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. D'autres études ont été réalisées sur les pyridazines. Cependant, ces composés restent peu étudiés [66- 68].



Figure I. 4 « Dérivés de la pyridazines, suggérées par Hammouti et al.[65] »

L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole (**7** de la figure I. 5) sur la corrosion de l'acier dans les solutions $\text{HCl } 1\text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudié par Bentiss et al [69] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et est considéré comme une substance non toxique.

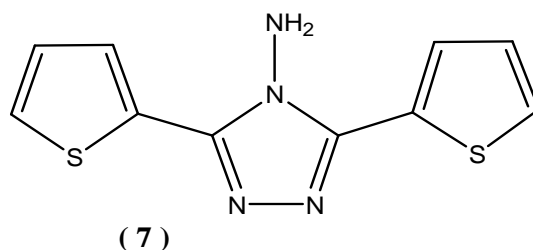


Figure I. 5 « Dérivé de triazole, proposé par Bentiss et al.[69] »

L'influence de quelques triazoles, substitués par des acides gras (**8** de la figure I. 6), sur la corrosion de l'acier en milieu $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudiée par Quraishi et al [70]. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces triazoles sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

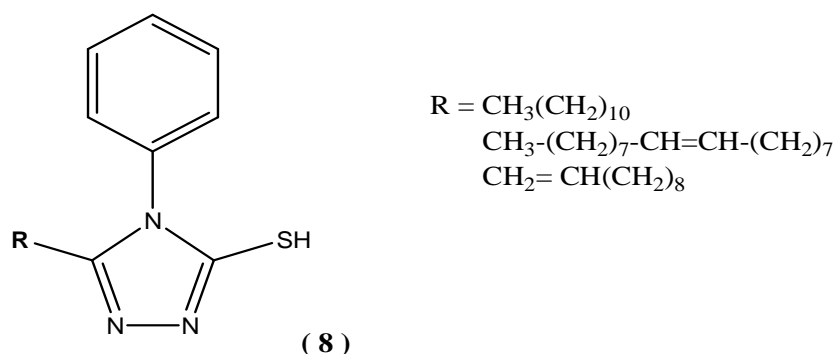


Figure I. 6 « Composés de triazoles substitués par des acides gras. Quraishi et al.[70] »

L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques (voir figure I. 7) à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (**9**), le 3,4-diméthyl-5-amino-isooxazole (**10**), le 3-méthyl-5-amino-isooxazole (**11**), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (**12**), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (**13**) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**14**), a été étudiée par E. Stupnisek-Lisac et al [71] sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique dans un domaine de température de 20 à 60°C . Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (**14**) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5 mol.L^{-1} .

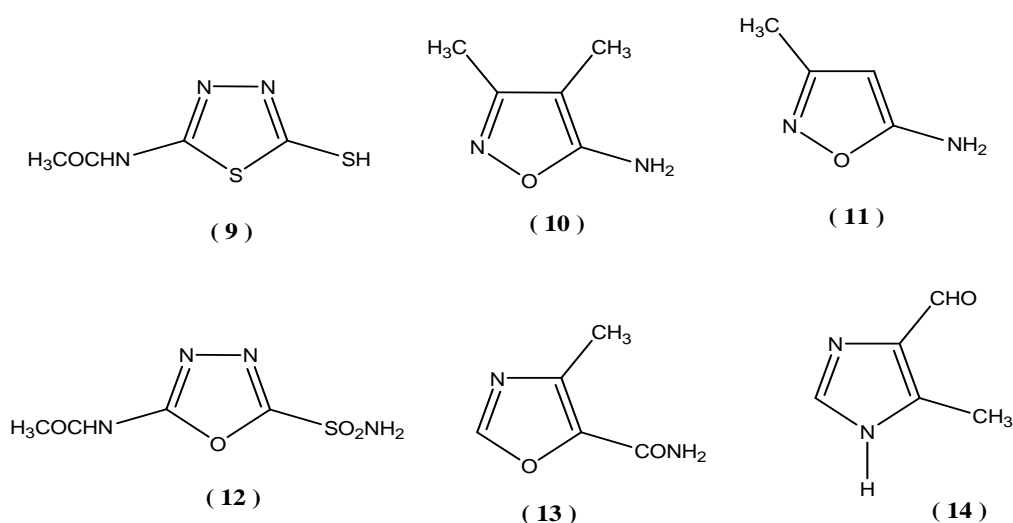


Figure I. 7 «*Quelques composés hétérocycliques, suggérés par E. Stupnisek-Lisac et al*^[71] »

I. 5 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages incontournables dans certains cas (décapage, nettoyage, détartrage, etc.). Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif et non pas sur le métal lui-même. Ce qui en fait est une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse comparativement aux autres méthodes de protection anticorrosive.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude. Pour la protection des métaux et alliages ferreux en milieux neutres et alcalins, les inhibiteurs à base de groupements amines sont largement utilisés, en raison de leur pouvoir protecteur satisfaisant. En milieu acide, des inhibiteurs à base de groupements amines, d'acides carboxyliques ou hétérocycles sont très souhaités pour leur efficacité élevée.

Références Bibliographiques

- [1] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1^{ère} Edition, Alden Press, Oxford, (1993)
- [2] O. Giarini et W. R. Stahel, *Les limites du certain*. Pres. polytech. & univ. Romandes, Lausanne, P.82 (1990)
- [3] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969)
- [4] A. Ousslim, *Thèse de doctorat*, Univ. Oujda (Maroc), (2009)
- [5] H. E. Waldrip, *Corrosion*, 4, 611 (1948)
- [6] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Mat. Prot.*, 4, 79 (1965)
- [7] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'Ingénieur, Cor 1 005*. Paris, (2003)
- [8] M. Lebrini, *Thèse de doctorat*, Univ. Lille1 (France), (2005)
- [9] E. Heitz, *Proc. 4th Europ. Sympo. Corr. Inhib.*, Ferrara, Italy, V, Suppl. N. 6, p. 432 (1975)
- [10] F. Bentiss, *Thèse HDR*, Univ. Lille 1 (France), (2006)
- [11] P. Boummersbach, *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon (France), (2005)
- [12] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion. Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002)
- [13] I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981)
- [14] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973)
- [15] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1186 (1982)
- [16] G. H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3, 77(1983).
- [17] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002)
- [18] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. NACE, Houston, p. 28 (1973)
- [19] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, 42, 1523 (2000)
- [20] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25, 375 (1980)
- [21] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32, 290 (1985)
- [22] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta*, 43, 69 (1998)
- [23] B. Assouli, *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon (France), (2002)
- [24] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher. *Corrosion-Nace*, 37, 262 (1981)
- [25] X.H.TO, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y.A. Hervaud, *Corros. Sci.*, 39, 1925 (1997)
- [26] A. Shriiri, M. Etman, F. Dabosi, *Electrochim. Acta*, 41, 429 (1996)
- [27] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, N. Pebere, *J. App. Electrochem.*, 32, 497 (2002)
- [28] A. D. Mercier, *Proc. 5th the Europ. Sympo. Corr. Inhib.*, Ferrara, Italy, Suppl. N. 5, p. 563 (1980)
- [29] S. Turgoose, *Proc. 6th Europ. Sympo. Corr. Inhib.*, Ferrara, Italy, p. 1041 (1985)
- [30] S.H. Shim, D. A Johnson, B.E. Moriaty, *NACE Corrosion'88 Meet. Saint-Louis*, Missouri (USA), (1988)
- [31] D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. DE Sanchez, S. N. Simson, *Appl. Surf. Sci.* 207, 69 (2003)
- [32] T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 38, 1223 (1996)
- [33] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, 14, 8 (1986)
- [34] T. Das, *Metalloberfläche*, 41, 465 (1987)
- [35] S. L. Granese et B. M. Rosales, *10th Int. Cong. on Met. Corr.*, Madras, India, 3, 2733 (1987)
- [36] J. O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 736 (1965)
- [37] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 44, 573 (2002)

- [38] T. Murakawa et N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964)
- [39] M.J. Incorvia, S. Contarini, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2493 (1989)
- [40] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965)
- [41] U.I. Augustinsky, *structure of org. comp. in corr. Inhib.* « Corrosion 89 », New-Orléans, No 134, (1989)
- [42] N. Hackerman, E.M. McCafferty, *Proc. 5th Int. Cong. on Met. Corr.*, Tokyo, p. 542 (1972)
- [43] C. Fiaud, S. Bensarsa, I Des Aulnois, M. Tzinmann, *Brit. Corr. J.*, 22, 109 (1987)
- [44] A. Penchev, D. Simov, N. Gadzhev, N. Balabanova, V. Anakieva, *Khimiya Industriya*, 59, 164 (1987)
- [45] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, A. Dafali, S. Elkadiri, *Prog. Org. Coat.*, 53, 292 (2005)
- [46] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Misra, M.R. Padh, G.N. Mehta, *Bul. Electrochem.*, 16, 337 (2000)
- [47] G. Schmitt, *Brit. Corr. J.*, 19, 165 (1984)
- [48] W. Machu, *Proc. 3rd Europ. Sympo. Corr. Inhib.*, Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, p. 107 (1971)
- [49] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, 542, 95 (1983)
- [50] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, 34, 155 (1987)
- [51] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, 3, 46 (1964)
- [52] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, *Zashchita Metallov*, 4, 385 (1968)
- [53] W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, US Patent 3, 147 (1976)
- [54] D.D.N Singh, B. Gaur, *Corrosion*, 51, 593 (1995)
- [55] J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, *J. Electrochem. Soc. Ind.*, 53, 13 (2004)
- [56] M.A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, *Anti-Corros. Met. & Mat.*, 43, 5 (1996)
- [57] T. Dzhurakulov, A.B. Kuchkarov, F.K. Kurbanov, K.A. Agzamov, *Tr. Tashk. Politekh. Inst.*, 90, 51 (1972)
- [58] S.F. Kareav, S.T. Kazieva, I.A. Shikhiev, I.A. Shikhiev, *Korroz. Zashch. Neftegazov, Prom-sti*, 2, (1978)
- [59] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.*, 199, 83 (2002)
- [60] J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, *Corroi. Sci*, 46, 1833 (2004)
- [61] N. Harckerman et R. M. Hurd, *1st Int. Cong. on Metallic Corrosion*, Butterworth's, London, 166 (1962)
- [62] B. Sathianandan, K. Balakrishan et N. Subramanyan, *Bri. Corros. J.*, 5, 270 (1970)
- [63] P. N. G. Shankar et K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India*, 32, 47 (1983)
- [64] F. Zucchi, G. TrabANELLI, *7th Europ. Sympo. on Corr. Inhi.*, Ferrara, Italy, N. S., Suppl. 5, p. 330 (1990)
- [65] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45, 373 (2002)
- [66] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006)
- [67] M. Bouklah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Prog. Org. Coat.*, 51, 118 (2004)
- [68] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, *Corros. Sci.*, 45, 1675 (2003)
- [69] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, 41, 789 (1999)
- [70] M.A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 425 (2002)
- [71] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, *Proc. 8th Europ. Sympo. on Corr. Inhib.*, Ferrara, Italy, p. 257 (1995).

Chapitre II

Inhibiteurs à base de substances naturelles

Sommaire

II. 1	Introduction	34
II. 2	Historique	34
II. 3	Les acides aminés	38
	II. 3. 1 Généralités.....	38
	II. 3. 2 Structures des acides aminés.....	39
	II. 3. 3 Classification des acides aminés naturels.....	40
	II. 3. 4 Propriétés physico-chimiques des acides aminés.....	43
	II. 3. 5 Le rôle biologique des acides aminés.....	46
II. 4	Conclusion	49
	Références Bibliographiques.....	50

II. 1 Introduction

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, la lutte contre la corrosion des métaux et alliages par l'emploi d'inhibiteurs est le moyen souvent incontournable pour certains cas, en particulier, dans les industries chimique, pétrochimique et pétrolière [1,2]. Parmi les inhibiteurs largement utilisés, on rencontre souvent des molécules organiques azotées telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. [1,3,4]. Autant le pouvoir inhibiteur de ces molécules est remarquable autant leur caractère nocif est préjudiciable aussi bien pour l'environnement que pour l'homme [5,6,7].

Pour la santé humaine, les inhibiteurs toxiques peuvent être responsables des perturbations qu'affectent de manière temporaire ou permanente certains organes comme les reins et le foie ou parfois, des perturbations des systèmes biochimiques et enzymatiques du corps humain [7].

Il est à noter La toxicité des inhibiteurs peut avoir lieu soit pendant la synthèse ou durant l'application.

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 [8 -10] ou de composés organiques [11 - 14]. 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.

II. 2 Historique

Depuis 1930, des extraits de plantes (tiges, feuilles et graines sèches) de Celandine (*majus de Chelidonium*) et d'autres plantes ont été employés dans les bains de décapage de H_2SO_4 . Aussi, des protéines animales (sous-produits des industries de viande et de lait) ont servi à retarder la corrosion acide. Des additifs tels que la farine, le blé, la levure, mélange de mélasse et d'huile végétale, l'amidon etc., ont été également utilisés comme inhibiteurs en milieu acide [15].

Nous présentons, ci-dessous, un tableau récapitulatif de certaines substances naturelles ou végétales suggérées et testés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages en milieux spécifiques.

Inhibiteur	Milieu	Métal	Conc. Inh.	Taux d'inh.	Références
l'extrait d' <i>Opuntia</i> , les feuilles d' <i>Eru d'Aleo</i> , les zest d'oranges et de mangue	Acide	Acier	--	--	R.M. Saleh et al ^[16]
le tabac, le poivre noir, caster oil seeds, la gomme d'acacia et la lignine	Acide	Acier	--	--	K. Srivatsava et al ^[17]
la farine, levure ...etc., ou des sous- produits des industries alimentaires	Acide	Fer			J. Baldwin ^[18] , N. Putilova et al ^[19]
la mélasse traitée dans une solution alcaline	Acide HCl	Acier			G. Cabrera et al ^[20]
Caféine	Neutre	Acier			B.C. Srivatsava et al ^[21]
Nicotine	Neutre	Acier			K. Srivatsava et al ^[22]
des herbes (telles que la coriandre, la ketmie, les anis, le cumin noir et le cresson de jardin)	Acide	Acier			E. Khamis et al ^[23]
Miel naturel	Milieu de grande salinité	Cuivre Acier au carbone A106	400 ppm	91.23%	A.Y. El-Etre ^[24] , A.Y. El-Etre et al ^[25]
l'oignon, de l'ail et de la courge amère	Acide HCl	Acier doux			K.S. Parikh et al ^[26]
L'extrait éthanolique des feuilles de <i>communis Ricinus</i>	Acide	Acier doux			R. Ananda et al ^[27]
L'extrait aqueux de la fleur de <i>Hisbiscus</i>		système de refroidissement industriel			A. Minhaj et al ^[28]
des extraits du henné, du thym, du bgugaine et de l'inrjine	--	--			A. Chetouani et al ^[29] , A. Chetouani ^[30] , B. Hammouti et al ^[31, 32]
Bgugaine	Acide	Aciers			S. Kertit et al ^[33]
l'épluchure de la grenade	Acide	Aciers doux			R.M. Saleh et al ^[34]

la racine de betterave	Acide	Aciers doux			A. E I - Hosary et al ^[35]
<i>Embilica officianilis</i> , du <i>Terminalia chebula</i> , du <i>Terminalia belivia</i>	--	--			M.J. Sanghvi et al ^[36]
<i>Sapindus trifolianus</i> et d' <i>Accacia conicianna</i>	--	--			M.J. Sanghvi et al ^[37]
extraits de <i>Swertia angustifolia</i>	Acide	Aciers			S.J. Zakvi et al ^[38]
feuilles d'eucalyptus	Acide	Aciers			P. Kar et al ^[39]
d' <i>Eugenia jambolans</i>	Acide	Aciers			S. Verma et al ^[40]
de <i>Pongamia glabra</i> , d' <i>Annona squamosa</i>	Acide	Aciers			P. Sakthivel et al ^[41]
d' <i>Accacia arabica</i>	Acide	Aciers			S. Verma et al ^[42]
<i>Carica papaya</i>	Acide	Aciers			E. Ebenso et al ^[43]
d' <i>Azadiachta indica</i>	Acide	Aciers			U.J. Epke et al ^[44]
de <i>Vernonia amydalina</i>	Acide	Aciers			A. Loto ^[45]
d' <i>Andrographis paniculata</i>	--	--			S.P. Ramesh et al ^[46]
de thé 'wastes'	--	--			M.G. Sethuraman et al ^[47]
l'extrait aqueux de <i>Rosmarinus officinalis</i>	Solution chlorurée	Alliage d'Al			M. Kliskic et al ^[48]
La gomme de Guar	--	--			M. Abdallah ^[49]
tannin de Mimosa	H ₂ SO ₄	Acier au carbone			S. Martinez et al ^[50]
l'extrait de <i>Telforia occidentalis</i>	HCl et H ₂ SO ₄	--			E. E.Oguzie ^[51]
Les extraits du chamomile, du Halfabar, de cumin noir et d'haricot	Acide	Acier			M. Abdel-Gaber et al ^[52]
l'extrait de <i>Hisbiscus subdariffa</i>	Acide HCl	Al et Zn			A. El-Hosary et al ^[53]
<i>Vernonia amygdalina</i>	HCl et HNO ₃	Alliages d'Al			O. Avwiri et al ^[54]
<i>Zenthoxylum alatum</i>	d'acide orthophosphonic	Aciers doux			L.R. Chauhan et al ^[55]
feuilles de <i>Nypa fructicans wurmb</i>	Acide HCl	Acier doux			K.O. Orubite et al ^[56]
saccharides [sucres réduits — fructose et mannose]	Milieux alcalins	Al et Zn			B. Muller ^[57]

extraits du gingembre	acide	aciers			B. Bouyanzer et al ^[58]
l'huile de jojoba	acide	aciers			A. Chetouani et al ^[59]
l'eugénol, de l'acétyle-eugénol	Acide HCl. 1M	Acier au carbone	0.173 g/l	91 %	E.A. Chaieb et al ^[60]
l'huile d'armoise	Acide H ₃ PO ₄ . 2M	Aciers Acier au carbone	6 g/l	79 %	A. Bouyanzer et al ^[61] , M. Benabdellah et al ^[62]
<i>Mentha pulegium</i>	HCl 1M	Acier au carbone	2.76 g/l	80 %	A. Bouyanzer et al ^[63]
l'extrait d' <i>Occium viridis</i>	HCl 2M H ₂ SO ₄ 1M	Acier doux Acier doux		66.9 % 69.1%	E. E. Oguzie ^[64]
<i>l'extrait de Sansevieria trifasciata</i>	Acide alcalin	Alliages d'Al			E. E. Oguzie ^[65]
l'extrait de Khillah	HCl . 2M	Acier SX 316	300 ppm	98 %	A. Y. El-Etre ^[66]
L'extrait de <i>Lawsonia</i>	HCl 0.1M NaCl 3.5 % NaOH 0.1 M	Acier au carbone L-52	800 ppm	95.8 % 91 % 69.5 %	A. Y. El-Etre et al ^[67]
l'extrait d' <i>opuntia</i>	HCl. 2M	Al	8 % V	96 %	A. Y. El-Etre ^[68]
vanilline	acide	Acier doux			A. Y. El-Etre ^[69]
Berberine, un alcaloïde d'isolement dans <i>Captis</i>	H ₂ SO ₄ . 1M	Acier doux	5 . 10 ⁻³ M	98 %	Yan Li et al ^[70]
Papaia, <i>Poinciana pulcherrima</i> , <i>Cassia occidentalis</i> et des graines de <i>Datura stramonium</i> , <i>Calotropis procera</i> , <i>Azydracta indica</i> et la sève d' <i>Auforpio turkiale</i>	acide	--			F. Zucchi et al ^[71]
l'extrait acide de <i>Datura metel</i>	Acide	Acier doux			M.G. Sethuraman et al ^[72]
La quinine	HCl .1M	Acier au carbone			M. I. Awad ^[73]
La caféine	chloruré	Acier au carbone			N. Anthony et al ^[74]

Tableau II. 1 Substances naturelles (végétales) suggérées et testés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages en milieux spécifiques.

Le produit inhibiteur de la corrosion dont renferme l'extrait de plante demeure non- identifié dans presque la totalité des travaux publiés (cf. tableau II.1) , car les recherches phytochimiques de l'identification et de la séparation (des constituants des extraits) sont rarement effectuées^[7].

Certains constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, les flavonoïdes...etc , peuvent être responsables de l'action inhibitrice vis-à-vis de corrosion des métaux^[7]. Cette action est attribuée à tous les constituants du mélange de l'extrait et pas à un seul composé.

En plus de 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 ^[14, 75], appelés parfois inhibiteurs verts ^[14]. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel ^[76], le cobalt ^[77], le cuivre ^[78] ainsi que le fer et l'acier ^[79, 80], a donné beaucoup de satisfaction.

L'avantage de l'utilisation des acides aminés réside dans le fait de pouvoir contrôler la nature de la molécule et sa concentration, ce qui nous permettrait de pouvoir mettre en évidence les fonctions responsables de l'inhibition, la synergie, le cas échéant, entre constituants et d'élucider finalement les mécanismes d'actions dans le processus d'inhibition.

II. 3 Les acides aminés

II. 3. 1 Généralités

Les acides aminés, unités structurales de base des protéines, sont constitués en général d'une fonction amine primaire (-NH₂), de groupement carboxyle (-COOH), d'atome hydrogène (H) et de radical (R) caractéristique. Le tout est lié à un atome de carbone en position alpha ^[81,82]. Le radical R est une chaîne latérale variable ^[81], dont la nature fait la disparité des acides aminés. Il peut être une chaîne linéaire ou cyclique, renfermant une fonction amine, acide, cycle aromatique ou parfois des hétéros atomes tels que le soufre ^[76].

Le caractère fonctionnel original des acides aminés est la présence simultanée des deux fonctions ionisables de natures chimiques opposées : groupe amine(-NH₂) à propriété basique et groupe carboxyle (-COOH)à propriété acide. Ce caractère amphotère leur permet de former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases ^[81]. Les formes ionisées des acides aminés sont fonction du pH du milieu.

II. 3. 2 Structures des acides aminés

Les acides aminés retrouvés dans les protéines ont tous la même structure de base. Le carbone α central est asymétrique dans tous les cas à part celui de la glycine (parce que la glycine a un hydrogène à la place d'une chaîne latérale). Cela signifie qu'il est possible d'avoir deux conformations différentes d'un même acide aminé. Conformation qu'il est impossible d'interconvertir sans briser et rassembler de liens covalents [82, 83].

On désigne ces conformations par L (Lévogyre) et D (Dextrogyre). Bien que les deux puissent être synthétisées dans une même réaction, seule la forme L est utilisée dans les protéines.

La figure (II.1) présente les deux conformations L et D d'un acide aminé.

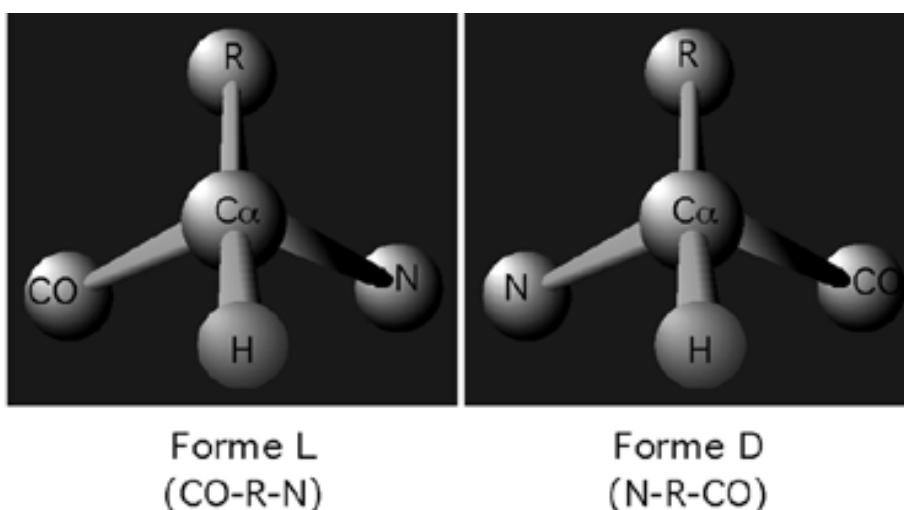
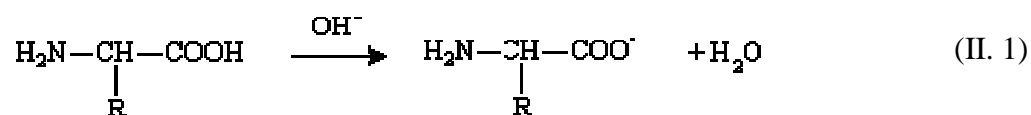


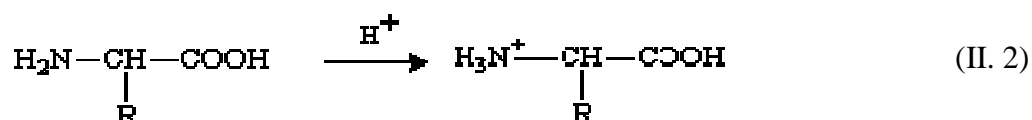
Figure II. 1 Structure de base d'un acide aminé, d'après [81].

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières :

En *milieu basique*, la fonction acide libère son proton :



En *milieu acide*, la fonction amine capte un proton :

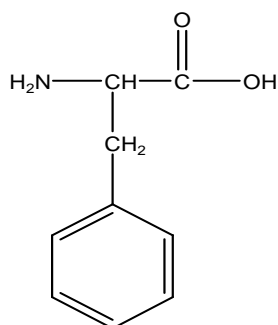


II. 3. 3 Classification des acides aminés naturels

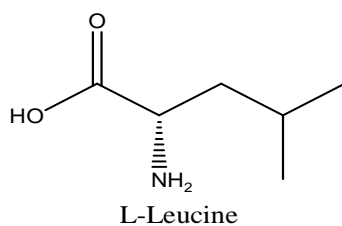
La classification la plus retenue, est faite suivant le caractère polaire ou propriétés chimiques du radical R. De ce fait, les aminoacides sont regroupés en 4 classes ^[81, 84] :

- *Aminoacides à chaîne latérale non polaire ou hydrophobe* : R est une chaîne aliphatique simple. Tous ces acides aminés possèdent une solubilité réduite par rapport aux autres acides aminés.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R polaire, non chargés* : ces aminoacides sont relativement plus solubles dans l'eau. Le radical R renferme des groupements fonctionnels neutres ou polaires, qui peuvent contracter des liaisons d'hydrogène avec les molécules d'eau et augmente la solubilité de l'acide. Le glycolle ou glycine, Gly, (R=H), est à la limite de ces deux groupes : H ayant peu d'influence sur le caractère polaire des fonctions COOH et NH₂.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R chargée positivement* : Se sont des acides aminés à caractère basique. A pH 6 – 7 ces acides aminés sont chargés positivement (pH 6 – 7 = pH physiologique). Les trois acides aminés qui entrent dans cette catégorie sont la lysine (Lys), l'arginine (Arg) et l'histidine (His). Ces aminoacides ont tous 6 carbones.
- *Aminoacides avec une chaîne latérale R chargée négativement* : Se sont des acides aminés à caractère acide. A PH 6-7 ces acides aminés sont chargés négativement. Les deux acides aminés classés dans ce type sont l'acide aspartique (Asp) et l'acide glutamique (Glu).

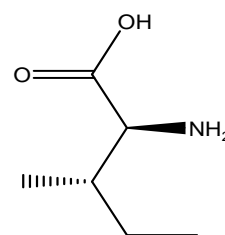
La figure (II. 2) présente les structures développées et la classification des acides aminés naturels selon le radical R.



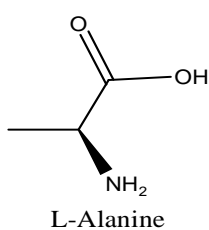
2-Amino-3-phenyl-propionic acid



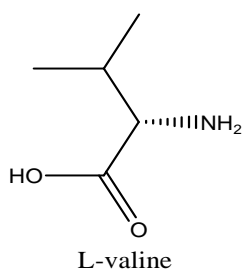
L-Leucine



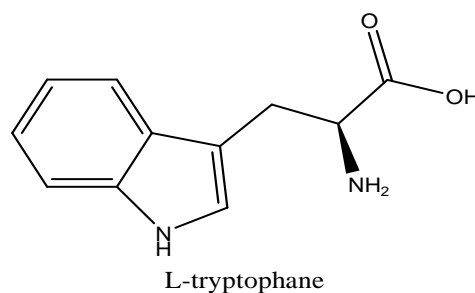
L-isoleucine



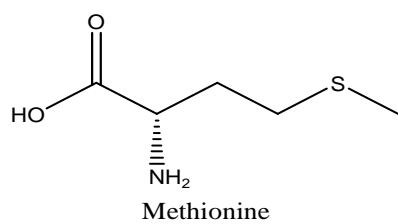
L-Alanine



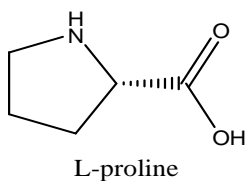
L-valine



L-tryptophane

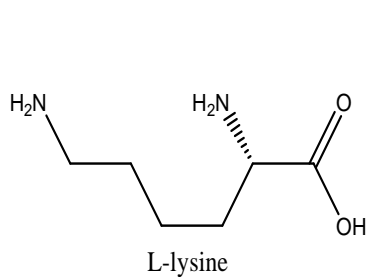


Methionine

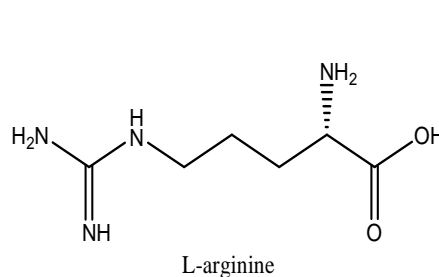


L-proline

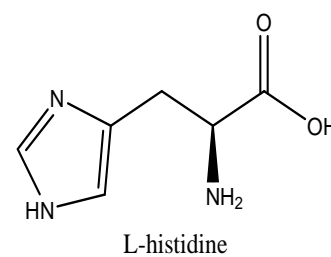
. a. Radicaux R non polaires ou hydrophobes



L-lysine

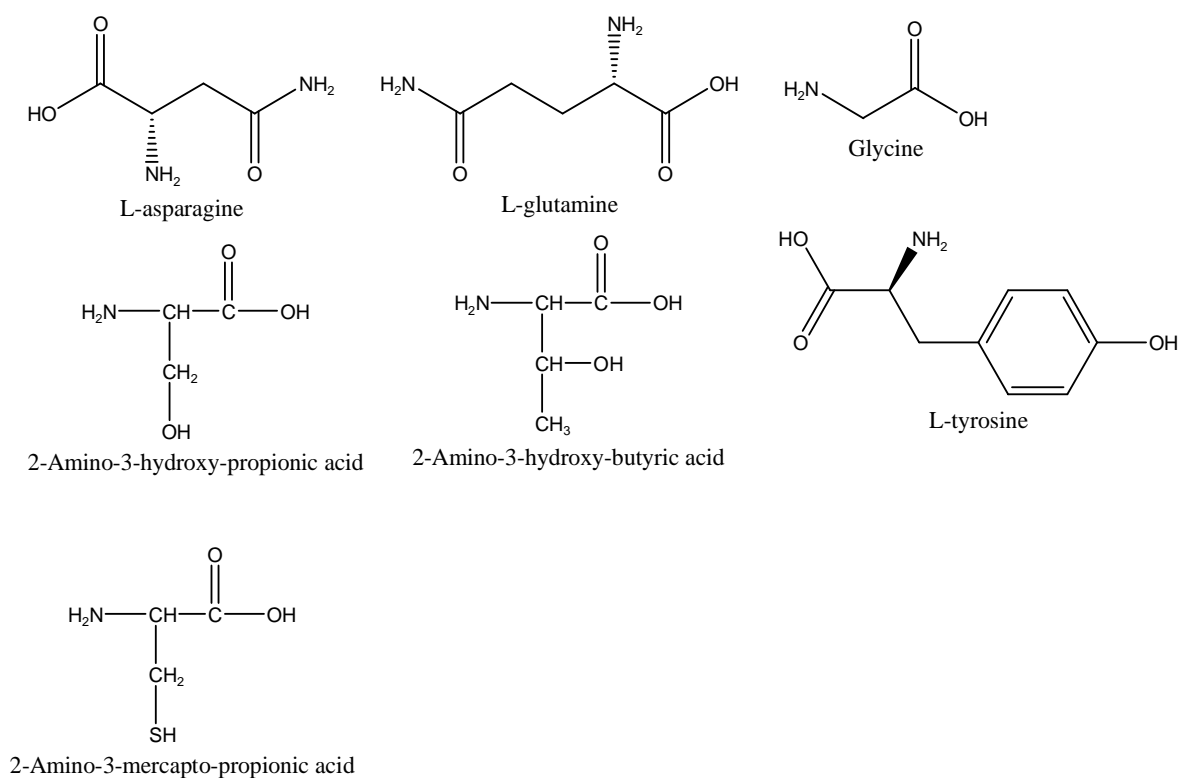


L-arginine

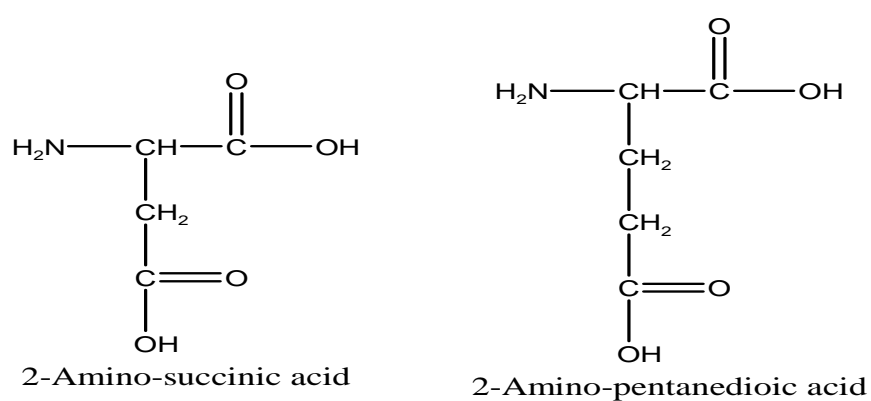


L-histidine

b. Radicaux R chargés positivement à pH 6-7



c. Radicaux R non chargés ou hydrophiles



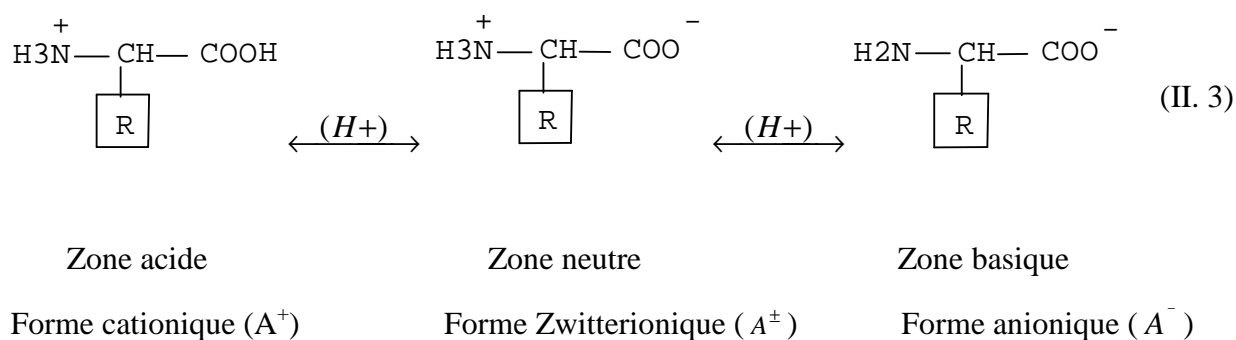
d. Radicaux R chargés négativement à pH 6-7

Figure II. 2 Structures développées et classification des vingt acides aminés naturels, d'après [81,83]

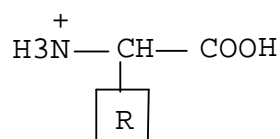
II. 3. 4 Propriétés physico-chimiques des acides aminés

Les acides aminés sont des corps cristallins, la plupart d'entre eux sont solubles dans les solvants polaires tels que l'eau et l'alcool, mais peu soluble dans les solvants organiques. Ils fondent à des températures élevées en se décomposant le plus souvent.

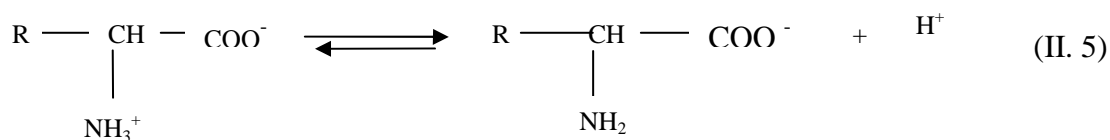
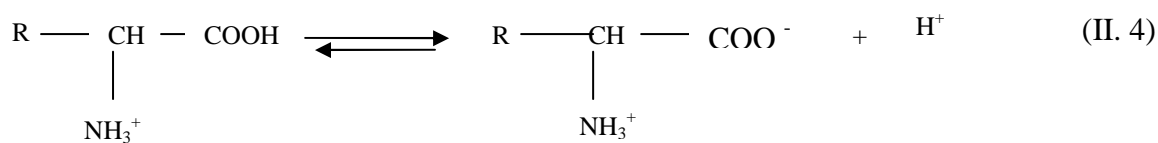
Comme nous l'avons cité, les acides aminés peuvent exister sous différentes formes ionisées selon le pH, conformément au schéma simplifié ci-dessous :



En milieu acide, en présence d'un excès de protons, l'acide aminé sera sous forme protonnée :



Au fur et à mesure que la concentration en proton diminue (où que la concentration en OH^- augmente), l'acide aminé cède ses protons selon les étapes suivantes^[81] :



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

de la structure de l'acide aminé. Le radical R n'est pas toujours un groupe hydrocarboné ; il comporte parfois des fonctions acides ou amines. C'est pour cela nous avons une valeur de pK_r .

Le comportement au cours d'une électrolyse d'une solution dépend du pH , puisque l'acide peut être plus chargé sur un site que sur un autre. Parfois, pour une valeur donnée du pH les charges s'équilibrent et l'acide aminé ne se déplace plus. Ce pH est appelé point **isoélectrique** ou « pHi ».

Au cours de la titration complète avec une base, un acide aminé mono carboxylique et monoamine se comporte donc comme un diacide et libère 2 protons H^+ . La perte de chacun des H^+ représente une étape de la titration de l'acide aminé selon les équations (1) et (2). Chacune des équations représente une dissociation caractérisée par un pK .

$$pK = -\log K \quad (\text{II. 6})$$

$$K = \frac{[\text{accepteur de proton}] \cdot [H^+]}{[\text{donneur de proton}]} \quad (\text{II. 7})$$

$$K_a = \frac{[H_3N^+CRHCOO^-] \cdot [H^+]}{[H_3N^+CHR\text{COOH}]} \quad (\text{II. 8})$$

$$K_b = \frac{[H_2CRHCOO^-] \cdot [H^+]}{[H_3N^+CHR\text{COO}^-]} \quad (\text{II. 9})$$

Pour chaque fonction, on définit les constantes d'équilibre K_a et K_b correspondant respectivement à 50% d'ionisation des fonctions acide ou basique. Le pH pour le quel les équilibres entre les trois formes aboutissent à une charge nette nulle correspond (lorsqu'il s'agit d'une solution aqueuse pure de l'acide α -aminé) au pH *isoionique*. Dans la pratique le calcul est le suivant :

$$pHi = \frac{pKa - pKb}{2} \quad (\text{II. 10})$$

Pour estimer la charge portée par un acide α -aminé dans un milieu de pH donné, il faut résonner toujours en fonction de la valeur du pHi , et voir si le pH du milieu est plus acide (ou plus basique) que le pHi de l'acide α -aminé ^[81, 82].

- Si le pH du milieu est plus acide que pHi , il y aura saturation en protons et donc prédominance de la forme cationique (A^+).
- Si le pH du milieu est plus basique que pHi , il y aura départ des protons et prédominance de la forme anionique (A^-).

Le tableau (II.2) présente quelques propriétés physico-chimiques des vingt acides aminés naturels, les plus courants, liés aux propriétés de la chaîne latérale [81, 85] :

Abrev.	Nom	Type de chaîne latéral	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	pHi	PK ₁ (αCOOH)	pK ₂ (α ⁺ NH ₃)	pKr (R)
Ala	Alanine	<i>hydrophobe</i>	89.09	6.11	2.35	9.87	
Cys	Cystéine	hydrophile	121.16	5.05	1.92	10.70	8.37
Asp	Acide aspartique	<i>acide</i>	133.10	2.85	1.99	9.90	3.90
Glu	Acide glutamique	<i>acide</i>	147.13	3.15	2.10	9.47	4.07
Phe	Phénylalanine	<i>hydrophobe</i>	165.19	5.49	2.20	9.31	
Gly	Glycine	<i>hydrophile</i>	75.07	6.06	2.35	9.78	
His	Histidine	base	155.16	7.60	1.80	9.33	6.04
Ile	Isoleucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.05	2.32	9.76	
Lys	Lysine	<i>basique</i>	146.19	9.60	2.16	9.06	10.54
Leu	Leucine	<i>hydrophobe</i>	131.17	6.01	2.33	9.74	
Met	Méthionine	hydrophobe	149.21	5.74	2.13	9.28	
Asn	Asparagine	<i>hydrophile</i>	132.12	5.41	2.14	8.72	
Pro	Proline	<i>hydrophobe</i>	115.13	6.30	1.95	10.64	
Gln	Glutamine	<i>hydrophile</i>	146.15	5.65	2.17	9.13	
Arg	Arginine	basique	174.20	10.76	1.82	8.99	12.48
Ser	Serine	<i>hydrophile</i>	105.09	5.68	2.19	9.21	
Thr	Thréonine	<i>hydrophile</i>	119.12	5.60	2.09	9.10	
Val	Valine	<i>hydrophobe</i>	117.15	6.00	2.39	9.74	
Trp	Tryptophane	hydrophobe	204.23	5.89	2.46	9.41	
Tyr	Tyrosine	<i>hydrophile</i>	181.19	5.64	2.20	9.21	10.46

Tableau II. 2 Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale R, d'après [81, 85].

II. 3. 5 Le rôle biologique des acides aminés

La plupart des plantes et des micro-organismes peuvent synthétiser, à partir de composés minéraux, tous les acides aminés qui sont nécessaires à leur croissance. Les animaux, eux, ne peuvent obtenir certains acides aminés que par leur nourriture ; ces acides aminés particuliers qui ne peuvent être synthétisés par l'organisme, sont dits essentiels. Chez l'Homme, les acides aminés essentiels sont : la lysine, le tryptophane, la valine, l'histidine, la leucine, l'isoleucine, la phénylalanine, la thréonine, la méthionine et l'arginine. On les trouve dans les aliments d'origine animale, riches en protéines, ou dans des associations de protéines végétales ^[82, 86].

C'est à partir des acides aminés que l'organisme édifie les diverses protéines présentes dans toutes les cellules et tissus et dont elles constituent 20% de sa masse totale avec des rôles fondamentaux ^[87] pour assurer son bon équilibre biologique :

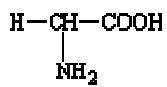
- Rôle plastique avec la croissance et l'élaboration des tissus osseux, cutané, musculaire, des membranes cellulaires, l'entretien et le renouvellement des tissus... ;
- Constituants des hormones, des enzymes, des neurotransmetteurs, d'anticorps, ...etc. ;
- Rôle dans le transport de l'oxygène avec l'hémoglobine qui est une protéine spécialisée.

Sans oublier également leur apport énergétique avec une valeur calorique de 4 kcal par gramme de protéines qui constituent normalement environ 10% à 15% de l'apport énergétique journalier. Le renouvellement des protéines de l'organisme est centré sur la coexistence de deux pools en équilibre dynamique, celui des acides aminés et celui des protéines ^[88, 89, 90]. Chez l'adulte sain ingérant une alimentation équilibrée, les apports en acides aminés équilibrent les pertes. L'élimination d'un acide aminé par oxydation aboutit à la synthèse de CO₂ mais également de l'urée.

En dehors de leur rôle protéinogène, certains acides aminés possèdent une fonction biologique caractéristique. Ainsi, on distingue des acides aminés possédant un rôle régulateur sur le métabolisme des glucides et des protéines, sur le système immunitaire, sur le statut antioxydant, sur le système nerveux central, sur la fonction cardio-vasculaire et sur l'expression des gènes ^[91].

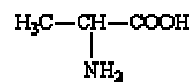
La liste ci-dessous donne un aperçu du vaste domaine des fonctions biologiques ^[85-92] remplies par certains acides aminés naturels.

Glycine: Les atomes d'azote et de carbone en position alpha de la glycine sont utilisés



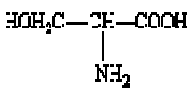
dans la synthèse de la partie porphyrrique de l'hémoglobine et de la kératine

Alanine : Avec la glycine, l'alanine constitue une fraction considérable de l'azote aminé



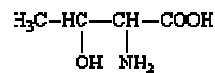
du plasma humain. On ne connaît pas de fonction spécifique pour l'alanine, à part celle d'être un constituant des protéines.

Sérine: C'est un acide aminé qui participe directement à la formation des



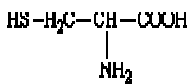
sphingomyelines du cerveau, elle participe également à la synthèse des bases puriques et des bases pyrimidiques des ADN et ARN.

Thréonine: C'est l'un des constituants des protéines de l'organisme, joue un rôle ou



cours de l'utilisation des graisses par le foie.

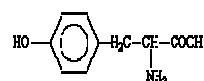
Cystéine: C'est un composé antioxydant de l'organisme humain, est particulièrement



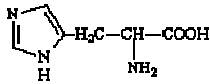
abondante dans les protéines des cheveux ainsi que dans la kératine de la peau. Elle est aussi un constituant de plusieurs autres protéines, où elle forme des liaisons S-S responsables en grande partie de la structure secondaire de la protéine. Elle comporte le groupement SH (thiol) qui joue un rôle important dans certains enzymes qui perdent leur activité catalytique lorsque le SH est bloqué.

La cystéine stimule le système immunitaire et aide à réparer l'ADN. Elle permet la cicatrisation rapide des plaies et brûlures et aide à prévenir la chute des cheveux. Cet acide aminé est important dans la production d'hormones. C'est le précurseur de la cystine et de la taurine. La cystéine participe à la synthèse des acides gras, par la combustion des graisses.

Tyrosine: Les phénols trouvés dans le sang et dans l'urine sont formés aux dépens de

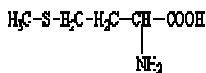


la tyrosine, cette dernière est un précurseur direct de la noradrénaline et de l'adrénaline de même que des hormones thyroïdiennes qui sont des iodhydriques.

Histidine:

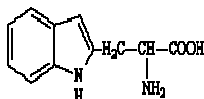
C'est un acide aminé essentiel durant la croissance. Il est indispensable à la synthèse de l'hémoglobine et entre dans la composition des enzymes pancréatiques qui digèrent les protéines. Il participe à la réparation des tissus et l'élimination des métaux lourds. L'histidine est importante pour maintenir l'intégrité de la myéline, qui protège les nerfs.

Trois composés de l'histidine se trouvent dans l'organisme : l'*ergothionéine* dans les globules rouges du sang et dans le foie, la *carosine* : un dipeptide composé de l'histidine et de la béta-alanine, et l'*ansérine* (1-méthylcarosine). Ces deux derniers composés sont des constituants du muscle.

Méthionine :

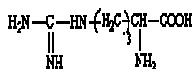
C'est un acide aminé à base de soufre ; son efficacité est rapportée dans le traitement de maladies comme le cancer du côlon, l'anomalie du tube neural chez le fœtus, le trouble de l'attention et de l'hyperactivité, certaines affections liées au SIDA et bien d'autres encore. La méthionine joue un rôle particulier dans la biosynthèse des protéines, puisque toutes les chaînes protéiques démarrent par l'incorporation d'une méthionine en position N-terminale.

La méthionine est le précurseur de la S-adenosyl méthionine ou SAM, un métabolite essentiel des réactions de transfert de méthyle dans la cellule. Le soufre de la méthionine est sensible à l'oxydation qui donne lieu à deux dérivés: la méthionine sulfonée et la méthionine sulfoxydée.

Tryptophane :

C'est l'un des huit(8) acides aminés essentiels qui n'est pas synthétisé par le corps et doit être apporté par l'alimentation. On le trouve dans les viandes, poissons, œufs, légumineuses, noix, lait et produits laitiers. C'est un acide aminé fragile : il est détruit par les cuissons trop prolongées ou trop vives.

Il est utilisé par notre organisme pour fabriquer de la vitamine B3 au niveau endogène, de la sérotonine et de la mélatonine au niveau cérébral. Ces deux dernières substances contribuent au bon sommeil.

Arginine :

C'est un acide aminé qui joue un rôle dans la division cellulaire, le processus de guérison des blessures, l'élimination de l'ammoniaque par l'organisme, le bon fonctionnement du système immunitaire et la sécrétion de certaines hormones, notamment l'hormone de croissance. À partir de l'arginine, le corps fabrique de l'oxyde nitrique, une substance qui favorise la dilatation des vaisseaux sanguins, de même que de la créatine, un nutriment non essentiel associé au développement et au bon fonctionnement des muscles.

Il est à noter que la fonction d'une protéine est dictée par sa composition en acides aminés et par l'ordre dans lequel ces acides aminés sont reliés en un polymère linéaire appelé « chaîne polypeptidique ».

Dans ce travail, nous avons cherché à évaluer le pouvoir inhibiteur et déterminer le mode d'adsorption de certains acides aminés, habituellement disponible, vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux, nuance XC18, au contact des solutions de NaCl à 3% en poids et d'acide H₂SO₄ 1mol. L⁻¹.

II. 4 Conclusion

La plus part de produits inhibiteurs de corrosion, utilisés actuellement dans les différents domaines et milieux spécifiques, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène. Leur remplacement par des inhibiteurs à base de substances naturelles constitue une alternative prometteuse et un objectif très recherché.

L'émergence de certaines substances végétales a donné beaucoup de satisfaction. Ces substances, naturellement disponibles, sont constituées d'un mélange de composés chimiques qui contribuent ensemble à l'inhibition de la corrosion. La non-identification de la substance proprement active vis-à-vis de l'inhibition, constitue un inconvénient majeur pour l'étude du mécanisme et pour la synthèse industrielle.

Des substances biochimiques, à base d'acides aminés, présentent actuellement un intérêt croissant pour leur emploi dans l'inhibition de la corrosion. L'avantage d'utilisation de ces substances réside dans le fait de pouvoir contrôler la nature de la molécule et sa concentration, ce qui facilite sa synthèse et permet de mettre en évidence les fonctions responsables de l'inhibition et d'élucider les mécanismes d'actions.

Références Bibliographiques

- [1] N.Hackerman, *langmuir*, 3, 922 (1987)
- [2] C.C Nathan, *Organic Inhibitors*, NACE, Houston, (1977)
- [3] G.Wrangler, *An Introduction to corrosion and protection of metals*, New York, p.173 (1985)
- [4] E.W.Flick, *Corrosion Inhibitors, An industrial guide*, 2e edit., Willian Andrew Inc, pp 341 (1993)
- [5] M.S.Morad, A.E.H.A. Hermas, M.S.Abdel Aal, *J.chem Technol. Biotechnol.* 77, 486 (2002)
- [6] K.M. Ismail, *Electrochim. Acta.*, 52, 7811 (2007)
- [7] P. Bothi. Raja, M. G. Sethuraman, *Mater. Let.*, 62,1, 113 (2008)
- [8] B.T. Kilbourn, *Cer. Eng. Sci. Proc.* 6, 1331 (1985)
- [9] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, *Corros. Sci.* 40, 1803 (1998)
- [10] M.A. Arenas, A. Conde, J. de Damborenea, *Corros. Sci.* 44, 511 (2002)
- [11] S. M. El-Sawy, Y. M. Abu-Ayana, F. A. Abdel-Mohdy, *Anti- corros. Meth. Mat.* 48, 227 (2001)
- [12] E. Cano, P. Pinilla, J.L. Polo, J.M. Bastidas, *Mater. Corros.* 54, 222 (2003)
- [13] Dong-Jin Choi, Yong-Wook Kim, Jung-Gu Kim, *Mater. Corros.* 52, 697 (2001)
- [14] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* 46, 387 (2004)
- [15] B. Sanyal, *Prog. Org. Coat.* 9, 165 (1981)
- [16] R.M. Saleh, A.A. Ismail, A.H. El. Hosary, *Br. Corros. J.* 17, 131 (1982)
- [17] K. Srivatsava, P. Srivatsava, *Br. Corros. J.* 16 , 221 (1981)
- [18] J. Baldwin, *British Patent*, 2327, (1895)
- [19] N. Putilova, S.A. Balezin, V. P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, London, (1960)
- [20] G. Cabrera, E. Ramos, J. Perez, J. Santhomas, Cuba Azucar (patent), Abstract 13 –20, (1977)
- [21] B.C. Srivatsava, B. Sanyal, *Proc. Symposium of Cathodic Protection*, Kanpur, India, Paper 1.2 (1973)
- [22] K. Srivatsava, B. Sanyal, *Proc. Symposium of Cathodic Protection*, Kanpur, India, Paper 1.4 (1973)
- [23] E. Khamis, N. Al-Andis, *Mat.-wiss.u.werkstofftech* 33, 550 (2002)
- [24] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.* 40, 1845 (1998)
- [25] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, *Corros. Sci.* 42, 731 (2000)
- [26] K.S. Parikh, K.J. Joshi, *Trans. SAEST* 39 , 29 (2004)
- [27] R. A..L.. Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam, *Ind. J. Chem. Tech.* 12 , 356 (2005)
- [28] A. Minhaj, P.A. Saini, M.A. Quarishi, I.H. Farooqi, *Corros. Prev. Control (UK)* 46, 32 (1999)
- [29] A. Chetouani, B . Hammouti, *Bull. Electrochem.* 19 , 23 (2003)
- [30] A. Chetouani, *Thèse de doctorat*, Université de Oujda, Moroc, (2003)
- [31] B. Hammouti, S . Kertit, M. Mellhaoui, *Bull. Electrochem.* 11 , 553 (1995)
- [32] B. Hammouti, S. Kertit, M. Mellhaoui, *Bull. Electrochem.* 13, 97 (1997)
- [33] S. Kertit, B. Hammouti, M. Mellhaoui, *Moroccan Patent*, 23, 910 (1995)
- [34] R.M. Saleh, A.A. El-Hosaray, *Proc. 13th Seminar on Electrochemistry*, CECRI, Karaikudi, (1972)
- [35] A. E l - Hosary, M. M. Gowish, R. M. Saleh, *Pro c. 2nd Int. Sympo. Electrochem.*, II, 624 (1980)
- [36] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Mishra, *5th National Cong. Corros. Cont.*, New Delhi, p. 46 (1995)
- [37] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Mishra, M.R. Padh, G.N. Mehta, *Trans. MFSI* 5, 143 (1996)
- [38] S.J. Zakvi, G.N. Mehta, *Trans. SAEST* 23, 4 (1988)

- [39] P. Kar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh, *Trans. SAEST* 28 , 2801 (1997)
- [40] S. Verma, G.N. Mehta, *Trans. SAEST* 32, 4 (1997)
- [41] P. Sakthivel, P. V. Nirmala, S. Umamaheswari, A. A. Antony, *Bull. Electrochem.* 15, 83 (1999)
- [42] S. Verma, G.N. Mehta, *Bull. Electrochem.* 15, 67 (1999)
- [43] E. Ebenso, U.J.I. bok, W. Afri, *J. Biol. Appl. Chem.* 37, 13 (1994)
- [44] U.J. Epke, E.E. Ebenso, U.J.I. Bok, *J.W. Afr. Sci. Assoc.* 37, 13 (1994)
- [45] A. Loto, Nigerian. *Corros. J. I*, 19 (1998)
- [46] S.P. Ramesh, K.P. Vinod Kumar, M.G. Sethuraman, *Bull. Electrochem.* 17 , 141 (2001)
- [47] M.G. Sethuraman, P. Vadivel, K.P. Vinod Kumar, *J. Electrochem. Soc. Ind.* 50, 143 (2001)
- [48] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, *J. Appl. Electrochem.* 30, 823 (2000)
- [49] M. Abdallah, *Port. Electrochem. Acta* 22 , 161 (2004)
- [50] S. Martinez, I. Stern, *J. Appl. Electrochem.* 31 , 973 (2001)
- [51] E. E. Oguzie, *Pigm. Resin Technol.* 34 , 321 (2005)
- [52] M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, *Corros. Sci.* 48 , 2765 (2006)
- [53] A. El-Hosary, R.M. Saleh, A.M. Sharns El Din, *Corros. Sci.* 12 , 897 (1972)
- [54] O. Avwiri, F.O. Igho, *Mat. Lett.* 57, 3705 (2003)
- [55] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, *Electrochim. Acta* 49, 4387 (2004)
- [56] K.O. Orubite, N.C. Oforka, *Mat. Lett.* 58, 1768 (2004)
- [57] B. Muller, *Corros. Sci.* 44, 1583 (2002)
- [58] B. Bouyanzer, B. Hammouti, *Bull. Electrochem.* 20, 63 (2004)
- [59] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Pigm. Resin Technol.* 33, 26 (2004)
- [60] E.A. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Appl. Surf. Sci.* 246 , 199 (2005)
- [61] A. Bouyanzer, B. Hammouti, *Pigm. Resin Technol.* 33, 287 (2004)
- [62] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, *Appl. Surf. Sci.* 252, 6212 (2006)
- [63] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, *Mat. Lett.* 60, 2840 (2006)
- [64] E. E. Oguzie, *Mat. Chem. Phy.* 99, 441 (2006)
- [65] E. E. Oguzie, *Corros. Sci.* 49, 1527 (2007)
- [66] A.Y. El-Etre, *Appl. Surf. Sci.* 252 , 8521 (2006)
- [67] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, *Corros. Sci.* 47, 385 (2005)
- [68] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.* 45, 2485 (2003)
- [69] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.* 43, 1031 (2001)
- [70] Yan Li, Peng Zhao, Qiang Liang, Baorong Hou, *Appl. Surf. Sci.* 252, 1245 (2005)
- [71] F. Zucchi, I. Hashi Omar, *Surf. Tech.* 24, 391 (1985)
- [72] M.G. Sethuraman, P. Bothi Raja, *Pigm. Res. Tech.* 34 , 327 (2005)
- [73] M. I. Awad, *J. Appl. Electrochem.* 36, 1163 (2006)
- [74] N. Anthony, E. Malarvizhi , P. Maheshwari , S. Rajendran , *Ind. J. Chem. Tech.* 11, 346 (2004)
- [75] H. Ashassi, K. seyyedi , M.R.Madjidi, *App. Surf. Sci.* 225, 176 (2004)
- [76] A.A Aksut, S.Bilgic, *Corros. Sci.* 33/3 , 379 (1992)
- [77] S.Bilgic, A.A Aksut, *Br. Corr. J.* 28 (1) , 59 (1993)
- [78] G. Moreti, F. Guidi, *Corros. Sci.* 44/9, 1995 (2002)

- [79] M.S. Abdel Aal, M.S.Morad, Z.A Ahmed, *Ann. Univ. Ferrara Sez*, 5(suppl), 343 (1995)
- [80] L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, *J. Eng. App. Sci.*, 3, 9, 688 (2008)
- [81] D.Sabourault, A.M.Bourdeaux, *Biochimie, T1*, Bréal, PCEM collection, (1979)
- [82] R.C. Bohinski, *Modern concepts in biochemistry*, Allyn and Bacon, Inc., Massachusetts, P.60, (1973)
- [83] J. D. Rawn. *Traité biochimie*. Edit. De Boeck Université, Bruxelles (1990)
- [84] K.D. Kopple, *Peptide et Acides aminés*. W.A. Benjamin Inc., (1967)
- [85] J. H. Weil. *Biochimie structurale*. 7^{ème} Edit. Masson, (1995)
- [86] H. A. Harper, V. W. Rodwelle, P. A. Mayes. *Précis de biochimie*. Edit. Française, Québec, (1982)
- [86] H. A. Harper, V. W. Rodwelle, P. A. Mayes. *Précis de biochimie*. Edit. Française, Québec, (1982)
- [87] D. Voet & J.G. Voet. *Biochimie*. 2^e édition, Editions De Boeck Université, Bruxelles,(2005)
- [88] S. Walrand, *Impact physiologique et cellulaires des acides aminés*. Université d'été- Clermont-Ferrand – 17-19 sep. (2003)
- [89] T.J. Koehnle, M.C. Russell, D.W. Gietzen, *Nutr.J.*, 133(7), 2331 (2003)
- [90] D.W. Gietzen, L.J. Magrum, . *Nutr. J.*,131(3), 851S (2001)
- [91] P.J. Reeds, G Biolo, *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*.5(1), 43 (2002)
- [92] C. Moussard . *Biochimie structurale et métabolique*. 2^e édit., Editions De Boeck, Bruxelles, (2002)

Chapitre III

Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion et analyse de surface

Sommaire

III. 1	METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION.....	55
III. 1. 1	Méthodes gravimétriques.....	55
III. 1. 2	Méthodes électrochimiques.....	55
III. 1. 2. 1	Méthodes stationnaires.....	55
*	Potentiel en circuit ouvert.....	56
*	Courbes de polarisation.....	56
1.	Cinétique d'activation pure.....	56
2.	Cinétique de diffusion pure.....	58
3.	Cinétique mixte d'activation- diffusion.....	59
*	Mesure de la résistance de polarisation (Rp).....	60

III. 1. 2. 2	Méthodes transitoires.....	61
■	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
-	Généralités.....	61
-	Application de la SIE aux études sur les inhibiteurs.....	63
a-	Adsorption à l'électrode.....	63
b-	Formation d'un film tridimensionnel.....	65
III. 2	ANALYSE DE SURFACE.....	67
III. 2. 1	La Microscopie Electronique à Balayage.....	67
III. 3	CONCLUSION.....	68
	Références Bibliographiques.....	69

III. 1 METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION ^[1, 2]

III. 1. 1 Méthodes gravimétriques

Ce sont les méthodes les plus anciennes et directes pour évaluer la vitesse d'un processus de corrosion ^[3]. Elles présentent l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Cependant, elles ne permettent pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

La vitesse de corrosion est évaluée par mesure de perte de poids ou par dosage des ions métalliques en solution ^[4-6], ou encore par gazométrie. On se limitera ici à la description de la technique de perte de poids.

La mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{III. 1})$$

$$v : \text{mg.cm}^{-2} .\text{h}^{-1}$$

III. 1. 2 Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires
- Méthodes non stationnaires

III. 1. 2. 1 Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples rédox présents dans la solution ^[7].

*Potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre (OCP), il s'agit de la grandeur électrique la plus immédiatement mesurable. La mesure du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation, ... etc.

Elle renseigne aussi, sur la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens d'évolution du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [8-10].

*Courbes de polarisation

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

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique [8, 10]:

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

1. Cinétique d'activation pure

Si on considère la réaction électrochimique suivante :



L'équation fondamentale de Butler- Volmer [11] appliquée à ce système s'écrit :

$$I = I_0 \left[\exp \left((1 - \beta) \frac{n.F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \beta \frac{n.F}{RT} \eta \right) \right] = I_a - I_c \quad (III. 3)$$

Où :

I : intensité de courant global correspondant à la surtension η ,

η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué – potentiel d'équilibre redox),

I_a : intensité de courant d'oxydation,

I_c : intensité de courant de réduction,

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre rd/ ox,

β : coefficient de transfert,

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue,

F : constante de Faraday (96500 coulombs)

n : nombre d'électrons mis en jeu.

La différence entre le potentiel de corrosion de l'électrode étudiée et le potentiel qu'elle prend lorsqu'un courant de polarisation lui est imposé est appelée "surtension : η ".

La courbe intensité potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique de l'électrode, la variation de la quantité:

$$I = | I_{\text{anodique}} | - | I_{\text{cathodique}} | \quad (\text{III. 4})$$

Pour de grandes valeurs de la surtension ($\eta \geq 100$ mV) on a :

$$I \approx I_0 \exp(1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta \approx B \exp kE \quad (\text{III. 5})$$

où B et k sont des constantes.

Si on prend le logarithme de l'expression (III. 5), on obtient la relation bien connue de Tafel :

$$E = b \log(I) + a \log(I_0) \quad (\text{III. 6})$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité.

Pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$), on a $I = I_0$. Ainsi, l'extrapolation au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange I_0 .

De même pour $E = E_{corr}$ l'extrapolation permet la détermination du courant de corrosion I_{corr} , comme le montre la figure III. 1

D'une manière générale, pour déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (a et b), une présentation logarithmique est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure III. 1).

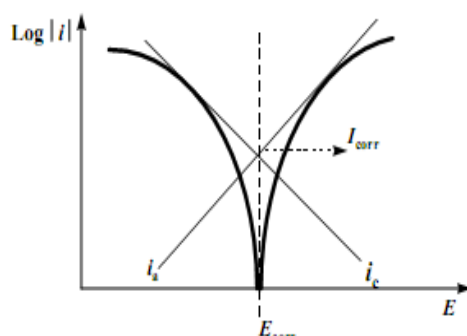


Figure III. 1 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel, pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure

2. Cinétique de diffusion pure

La figure III. 2 présente un processus électrochimique de corrosion sous contrôle d'une cinétique de diffusion pure. Dans ce cas particulier, la vitesse d'apport des molécules électroactives à l'interface métal /solution est inférieure à leur vitesse de réduction: le processus électrochimique est sous contrôle de la polarisation de concentration.

La courbe individuelle anodique (rendant compte de la dissolution du métal) coupe la courbe cathodique individuelle (rendant compte de la réduction de l'espèce électroactive) au niveau du palier de diffusion correspondant au courant limite de diffusion I_L .

La vitesse de corrosion, dans ce cas se ramène au courant limite de diffusion et on a : $I_{corr} = I_L$

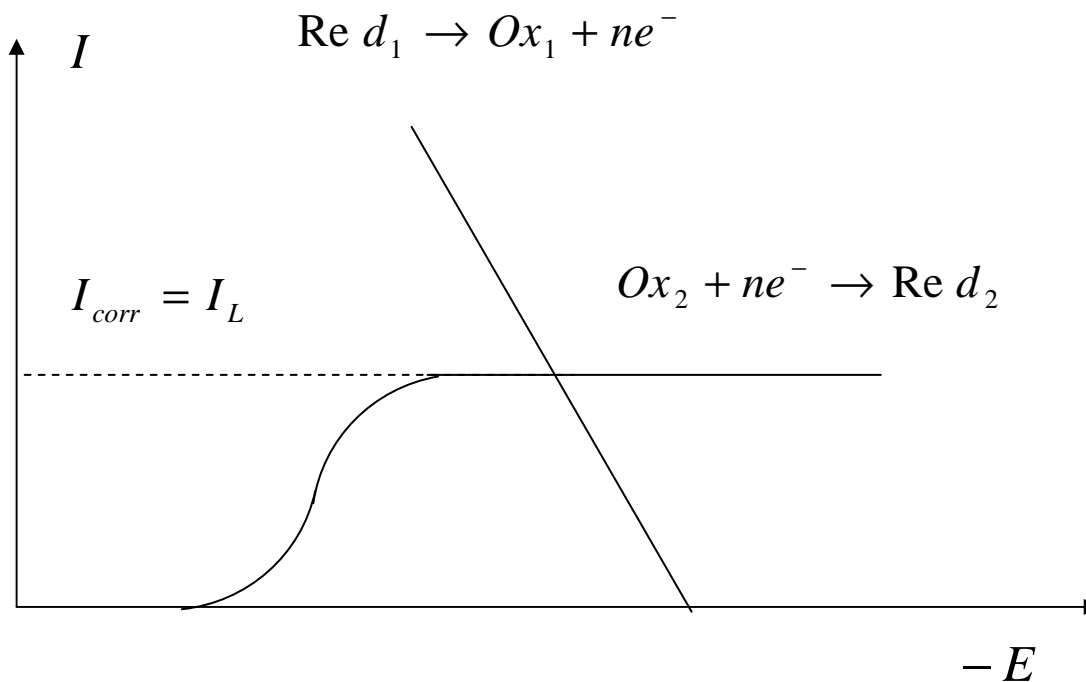


Figure III. 2 Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure. ($I_{corr} = I_L$)

3. Cinétique mixte d'activation- diffusion

La figure III. 3 présente un processus électrochimique de corrosion sous contrôle mixte d'activation-diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Cependant, une correction de diffusion permet de faire apparaître la droite de Tafel en appliquant la relation bien connue ^[12] :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{III. 7})$$

où :

I^* : intensité de courant corrigée de la diffusion

I : intensité de courant correspondant au processus mixte

I_L : intensité limite de diffusion

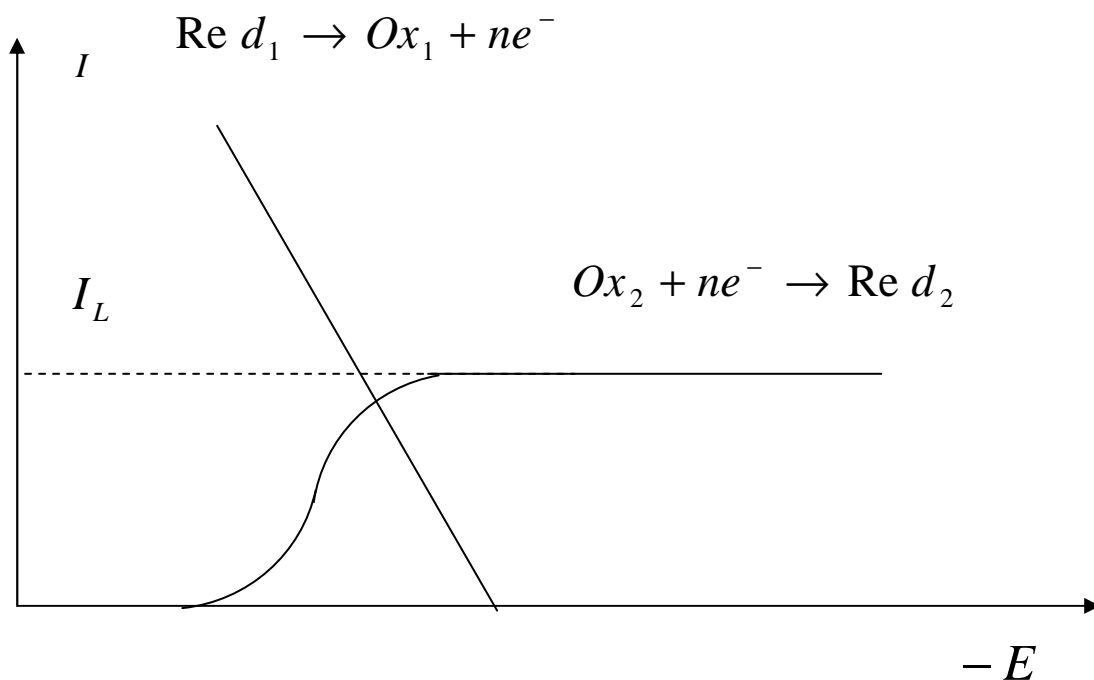


Figure III. 3 Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle mixte (activation-diffusion. ($I_{corr} < I_L$)

En présence d'inhibiteurs, il faut noter que:

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

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités [8];

- le courant de corrosion mesuré est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal. Surtout, si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ) [8,9].

* Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion permet de linéariser les expressions des courbes partielles anodique et cathodique et d'assimiler la courbe $I = f(E)$ globale à une droite dont l'inverse de la pente a les dimensions d'une résistance, appelée résistance de polarisation (R_p) [3-5].

La figure III. 4 présente la méthode graphique de calcul du rapport : $\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p$

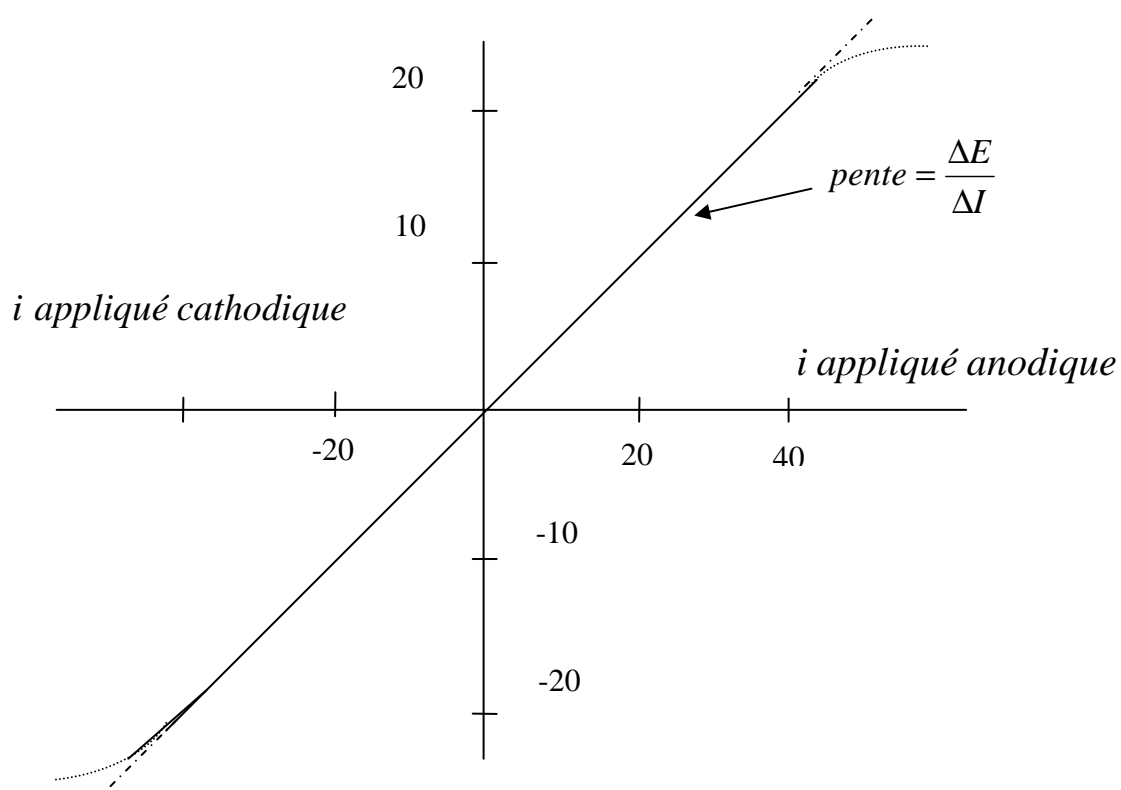


Figure III. 4 Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec

soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion [8].

III. 1. 2. 2 Méthodes transitoires

■ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

- Généralités

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence [8,9].

Cette technique présente plusieurs avantages, à savoir [8,9] :

- ▶ La détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice,
- ▶ L'évaluation du taux d'inhibition et la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...),
- ▶ Etude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique,
- ▶ Identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps.

La force de cette technique est de distinguer les différentes étapes réactionnelles par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés aux hautes fréquences. Aux basses fréquences, la contribution des étapes plus lentes apparaît, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [3].

Les données recueillies lors des mesures par SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique équivalent (CEE), comme le montre la figure III. 5, qui sert de modèle au système. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités ou des inductances.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales:

- ▶ tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système;

- ▶ le diagramme d'impédance simulé, à partir du CEE, doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

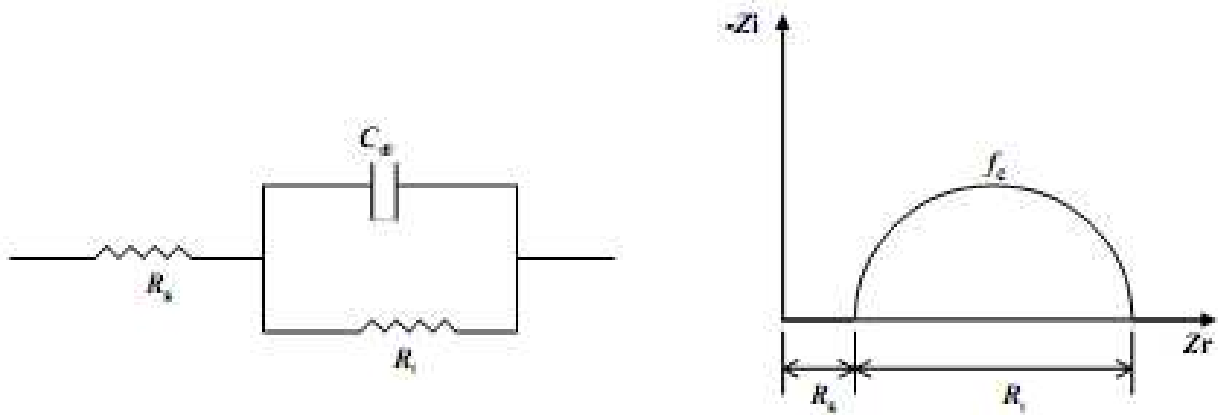


Figure III. 5 Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'une interface électrode-solution.

La résistance de transfert de charges R_t et la capacité de la double couche C_{dl} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit^[13, 14] (Figure III. 5).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_s dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence^[15-19].

La résistance de transfert de charges R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de la partie réelle de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation^[14] :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot f_c} \quad (\text{III. 8})$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

La capacité de la double couche électrique (C_{dl}) est souvent représentée par un élément à phase constante (CPE), caractérisé par un déphasage α compris entre 0 et 1, de manière à ajuster les déviations d'un comportement diélectrique idéal [20, 21].

L'origine de cette déviation, qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [22], est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, formation de produits de corrosion, oxydation du métal, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement..) [23- 26], comme cela est décrit sur la figure III. 6

Notons ici, que ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [27]

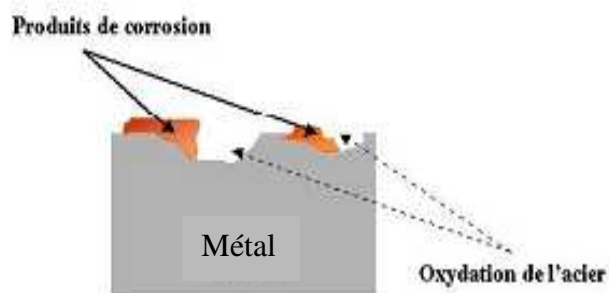


Figure III. 6 Inhomogénéités de surface métallique

✚ Application de la SIE aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [28]. Il peut s'agir d'une adsorption sur le substrat (électrode), ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

a. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure III. 7). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [29].

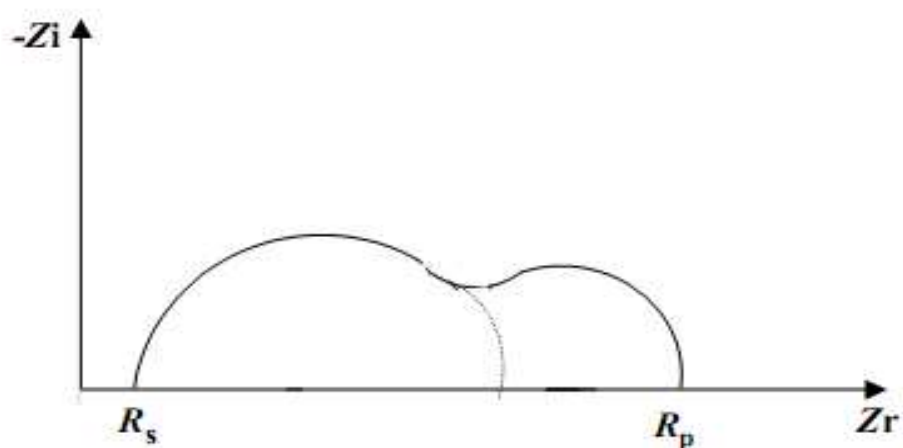


Figure III. 7 Influence de l'adsorption sur le diagramme d'impédance
(tracé de Nyquist)

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représentée sur la figure III. 8.

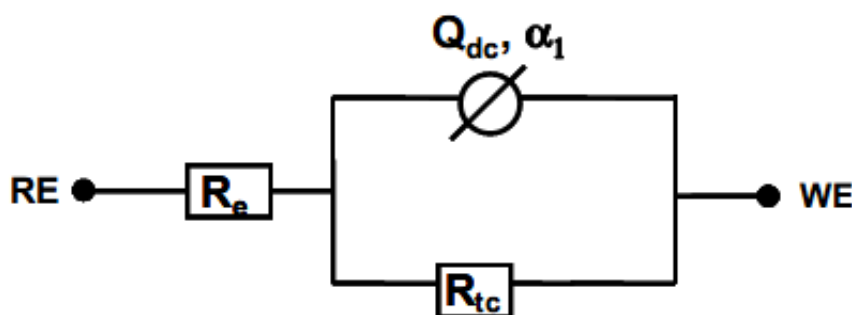


Figure III. 8 Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte
lors de l'adsorption d'un film inhibiteur^[9].

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc}

b. Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelques μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences ^[9] (figure III. 9).

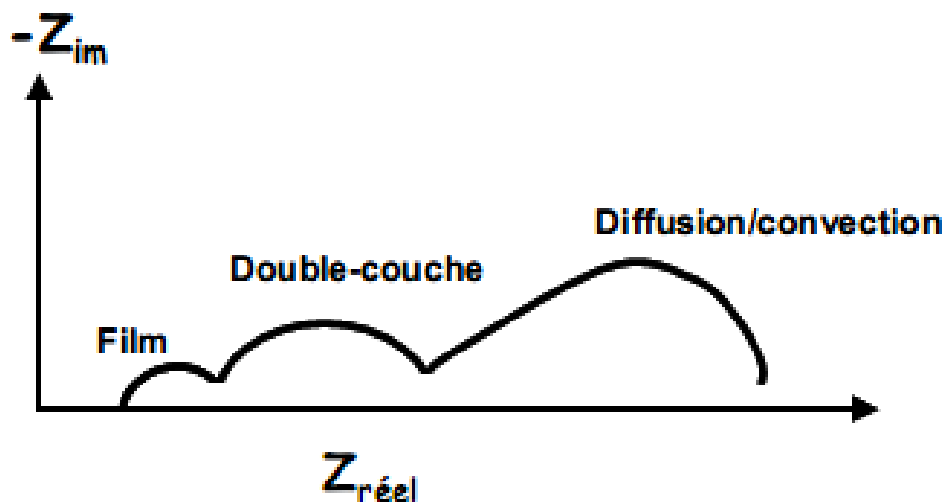


Figure III. 9 Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle observée aux basses fréquences, elle correspond au transfert de charge à l'interface. L'amélioration des propriétés du film se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des deux boucles. Un tel spectre peut être modélisé par le circuit équivalent ^[9] de la figure III.10.

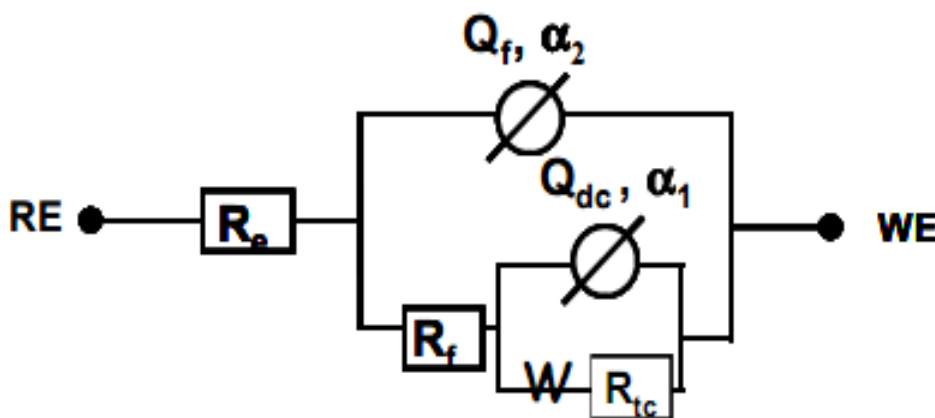


Figure III. 10 Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface ^[9]

R_f représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film ^[30]. Q_f représente la capacité du film inhibiteur et s'exprime par la relation (III. 9) :

$$Q_f = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{III. 9})$$

avec :

- ε : Constante diélectrique relative du film,
- ε_0 : Permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹),
- A : Surface active,
- d : Epaisseur du film

L'évolution de Q_f peut être attribuée principalement à deux phénomènes ^[9] :

- une évolution de l'épaisseur du film
- une évolution de la constante diélectrique du film

Dans certaines études où le film est poreux (figure III.11), une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences (figure III. 9). Il s'agit de l'impédance de Warburg ^[9], notée Z_w , caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation (III.10):

$$Z_w = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{R T}{C_B n^2 F^2 A (j\omega D)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III. 10})$$

Avec :

- R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T : Température (K),
- C_B : Concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution (mol. cm⁻³),
- n : Nombre d'électrons échangés dans la réaction,
- F : Constante de Faraday ($F = 96500$ C),
- A_0 : Surface active (cm²),
- D : Coefficient de diffusion de l'espèce (cm² . s⁻¹).
- ω : Vitesse angulaire ($\omega = 2\pi f$ (rad.s⁻¹))

Z_w est caractérisée, sur le diagramme de Nyquist, par une droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels (figure III. 9). Afin de rendre compte de ce dernier paramètre, une

impédance de Warburg est introduite en série avec la résistance de transfert de charge dans le CEE précédent.

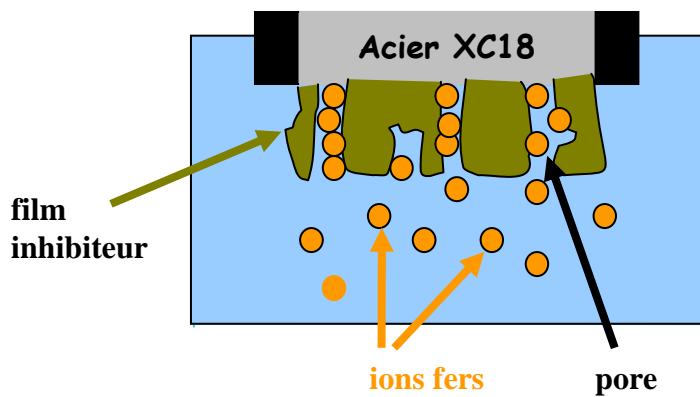


Figure III. 11 Schéma de l'interface électrode/électrolyte, avec la présence d'un film inhibiteur poreux

III. 2 ANALYSE DE SURFACE

L'étude de la structure et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes, certaines fournissant une information au niveau microscopique, comme la microscopie électronique à balayage.

III. 2. 1 La Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à la microscopie optique réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Autrement dit, le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible.

Le principe de MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or ^[9,10].

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu (1 μ m) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser ^[9].

III.3 CONCLUSION

Pour l'étude des inhibiteurs de corrosion, des méthodes gravimétriques et/ou électrochimiques sont nécessaires.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet, comparativement aux méthodes stationnaires, de faire une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur et d'élucider son rôle dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...etc..).

Des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

D'autre part, les méthodes d'analyse de topographie de surface (comme la microscopie MEB et la microanalyse EDS) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à celles obtenues par des techniques électrochimiques.

Références Bibliographiques

- [1] A. Mercer, Proc. 6th Europ. Sympo. Corr. Inhib., Ann. Univ. Ferrara, Italy, p. 729, (1985)
- [2] A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel et H. Takenouti, 4th Europ. Sympo. Corr. Inhib, Ferrara, Italy, (1975)
- [3] D. Landolt "Corrosion et chimie de surface des métaux" ISBN:2-88074.2455, (1993)
- [4] F. Moran, *Thèse de Doctorat*, Institut national polytechnique de Toulouse, N°214, (1984)
- [5] M. Stren et A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 104,56 (1957)
- [6] M. Duprat, *Thèse de Doctorat*, Institut national polytechnique de Toulouse (1981)
- [7] W. Rossiter et F. Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, vol. 2, New-York: John Wiley & sons, Inc, 904 p. (1986)
- [8] F. Bentiss, *Thèse HDR*, Univ. Lille 1, France, (2006)
- [9] P. Boummersbach, *Thèse de Doctorat*, INSA de Lyon, France, (2005)
- [10] M. Lebrini, *Thèse de Doctorat*, Univ. Lille1, France, (2005)
- [11] J. Bard et R.Faulkner "Electrochimie", Edition Masson, Paris, P101, (1983)
- [12] V. Levich, *Physicochem hydrodynamics*, prentice hall, New Jersey, (1962)
- [13] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta.*, 19, 355 (1974)
- [14] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by FRA*, Solartron Schlumberger, Paris, 1 (1980)
- [15] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, (1954)
- [16] M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 4, 1 (1970)
- [17] D. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 370 (1952)
- [18] L. Pospisil et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 22, 227 (1969)
- [19] H. Moreira et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 353 (1971)
- [20] G. Brug, A. Van Den Eeden, M. Sluters- Rehbach et J. Sluyters,. *J. Electroanal. Chem.*, 176, 275 (1984)
- [21] C. Hsu et F. Mansfeld, *Corrosion*, 57, 747 (2001)
- [22] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 761 (1983)
- [23] W. Mulder, J. Sluyters, T. Pajkossy et L. Nyikos. *J. Electroanal. Chem.*, 285, 103 (1990)
- [24] C. Schiller et W. Strunz, *Electrochimica Acta*, 46, 3619 (2001)
- [25] C. Kim, S. Pyun et J. Kim. *Electrochimica Acta*, 48, 3455 (2003)
- [26] J. Jorcin, M. Orazem, N. Pébère et B. Tribillet. *Electrochimica Acta*, 51, 1473 (2006)
- [27] K. ES-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Shrirri et H. Takenouti. *Electrochim. Acta*, 49, 2771 (2004)
- [28] H. Takenouti, B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 123. ISBN 2-88074-543-8, (2004)
- [29] K. Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, *Br. Corros. J.*, 15(1), 20 (1980)
- [30] L. Diguet. *Thèse de Doctorat*. Paris : Université Paris VI, (1996)

Chapitre IV

Dispositif De Mesures et Conditions Opératoires

Sommaire

IV. 1	Introduction.....	71
IV. 2	Dispositif de mesures.....	71
IV. 2. 1	Electrodes et préparation.....	71
IV. 2 .1. 1	Electrode de travail (W.E).....	71
IV. 2. 1. 2	Electrode de référence (R.E).....	73
IV. 2. 1. 3	Contre électrode (C.E).....	74
IV. 2. 2	Solutions corrosives utilisées.....	75
IV. 2. 3	Chaîne de mesures électrochimiques.....	76
IV. 2. 4	Mesures gravimétriques.....	77
IV. 3	Conditions Opératoires.....	77
	Références Bibliographiques.....	78

IV. 1 Introduction

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de certains acides aminés sur la corrosion d'un acier au carbone. Les milieux corrosifs sont constitués d'une solution de NaCl à 3% en poids et d'acide sulfurique H_2SO_4 1mol.L^{-1} .

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 substances biodégradables contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

IV. 2 Dispositifs de mesures

IV. 2. 1 Electrodes et préparation

IV. 2. 1. 1 Electrode de travail (W.E)

Les mesures électrochimiques sont réalisées au moyen de l'électrode à disque tournant (EDT). L'électrode à disque tournant est une méthode hydrodynamique assurant le transfert convectif des réactifs et des produits de la solution vers l'électrode. Les vitesses de transfert de masse à l'électrode sont beaucoup plus grandes que celles résultant de la diffusion naturelle. L'intérêt de l'utilisation de l' EDT réside dans le fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision. De plus, elle permet la caractérisation des processus électrochimiques (mécanismes et cinétique) aux électrodes puisque les équations hydrodynamiques ont pu être résolues de manière rigoureuse.

Levich ^[1] a établi une formule donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective :

$$i_{Levich} = 0.620 \sqrt{\frac{2\pi}{60}} nF [O_2] D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega_r^{1/2} \quad (\text{IV. 1})$$

où :

i_{Levich} : densité de courant ($A\text{ cm}^{-2}$),

n : nombre d'électrons de la réaction d'électrode,

F : constant de Faraday (96485 C mol^{-1}),

$[O_2]$: concentration en dioxygène dissous dans la solution (mol cm^{-3}),

D : coefficient de diffusion du dioxygène dissous dans l'électrolyte ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$),

ν : viscosité cinématique ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$),

Ω_r : vitesse de rotation (tr min^{-1}).

Lorsque la vitesse de la réaction électrochimique n'est pas gouvernée seulement par le transport de matière, mais qu'elle est également limitée par une réaction dont la cinétique est lente, l'expression du courant devient :

$$\frac{1}{i - i_0} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{Levich}} = \frac{1}{i_k} + B^{-1} \Omega_r^{-1/2} \quad (\text{IV. 2})$$

$$B = 0.620 \sqrt{\frac{2\pi}{60}} nF [O_2] D^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (\text{IV. 3})$$

avec :

i : densité de courant total ($A \text{ cm}^{-2}$)

i_0 : densité de courant résiduel ($A \text{ cm}^{-2}$)

i_k : densité de courant cinétique ($A \text{ cm}^{-2}$)

i_{Levich} : densité de courant limite de diffusion ($A \text{ cm}^{-2}$) décrit dans l'équation de Levich.

La surface de travail est la section droite d'un cylindre d'acier au carbone (XC18) de 10mm de diamètre. Le tableau IV.1 présente la composition chimique de l'acier étudié.

Eléments chimiques	C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	P	V	S	Fe
% (masse)	0.16 - 0.22	< 0.4	0.4 - 0.7	< 0.4	< 0.10	0.15 - 0.35	< 0.035	--	< 0.035	balance

Tableau IV. 1 Composition chimique de l'acier au carbone nuance XC18.

Pour éviter les effets de crevasse et d'arête dus à l'infiltration de l'électrolyte par capillarité entre le métal et le matériau d'enrobage et éviter le développement de la corrosion sur le bord de l'échantillon, la surface latérale de l'échantillon est tout d'abord isolée par cataphorèse (la partie à protéger est trempée dans une peinture isolante). L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxy ne laissant au contact de l'électrolyte que la section droite. L'électrode ainsi réalisée constitue un embout compatible avec l'électrode tournante RADIOMETER, type EDI 101. La vitesse de rotation est contrôlée par une unité d'asservissement type CONTROVIT (CTV 101 T).

Avant son introduction dans la cellule, l'électrode de travail passe par plusieurs étapes à savoir : polissage sur papiers abrasifs de grade 600 à 1200, rinçage à l'éthanol sous ultrasons, rinçage à l'eau distillée et enfin séchage à l'air

IV. 2. 1. 2 Electrode de référence (R.E)

Une électrode de référence au calomel saturée (ECS), donnée par la figure IV.1, de marque RADIOMETER-TACUSSEL, est utilisée pour les mesures en milieu NaCl à 3% en poids.

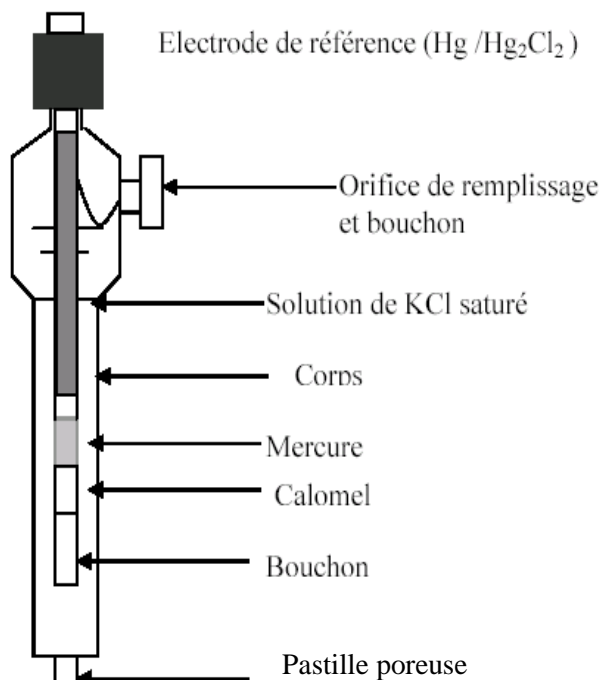


Figure IV. 1 Electrode au Calomel Saturé (ECS)

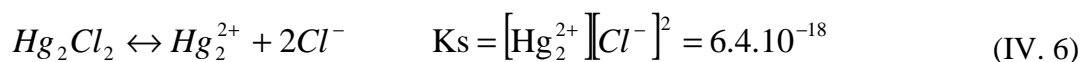
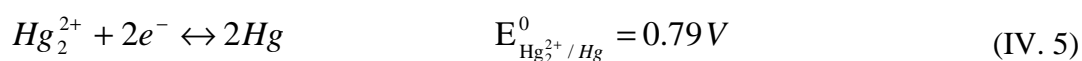
Cette électrode est constituée par la chaîne électrochimique :



Le couple rédox relatif à cette électrode est formé de l'élément mercure au nombre d'oxydation (I) et du même élément au nombre d'oxydation (0): $\text{Hg}(I) / \text{Hg}(0)$. Le potentiel d'équilibre correspond à la réaction d'électrode suivante:



Elle est la combinaison des deux équations suivantes :



La relation de Nernst s'écrit :

$$E_{calomel/ESH} = E_{(Hg(l)/Hg(0))} = E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E_{Hg_2^{2+}/Hg} \quad (IV. 7)$$

$$E_{calomel/ESH} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2} \quad (IV. 8)$$

$$= E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0.059}{2} \log [Hg_2^{2+}] \quad (IV. 9)$$

$$= E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_s}{[Cl^-]^2} \quad (IV. 10)$$

Si on compare les équations (IV. 8) et (IV. 10), on peut calculer $E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0$, donc le potentiel de Nernst de l'électrode au calomel :

$$E_{Hg_2Cl_2}^0 = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{0.059}{2} \log K_s \quad (IV. 11)$$

$$= 0.79 + \frac{0.059}{2} \log(6.4 \cdot 10^{-18}) = 0.283 \text{ V} \quad (IV. 12)$$

$$E_{calomel/ESH} = 0.283 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2} \quad (IV. 13)$$

Lorsque la solution de chlorure de potassium (KCl) est saturée (ECS), le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 25 °C (ESH) est :

$$E_{ECS/ESH} = 0.242 \text{ V}$$

Dans le cas du milieu sulfaté d'acide sulfurique (H_2SO_4 1mol.L⁻¹), une électrode au sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4 (ESS) de marque **RADIOMETER-TACUSSEL** est utilisée. Son potentiel par rapport à une électrode standard à hydrogène est : $E_{ESS/ESH} = 0.658 \text{ V}$

IV. 2. 1. 3 Contre électrode (C.E)

La contre électrode ou l'électrode auxiliaire est une plaque de platine de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ de surface, suffisamment grande par rapport à la surface de l'électrode de travail. Une telle surface présente l'avantage d'être traversée par une très faible densité de courant correspondant à une polarisation minimale. Aussi une surface importante de la contre électrode permet de minimiser les problèmes de positionnement de l'électrode de référence. Dans ce cas, la résistance de la solution électrolytique (R_s) se trouve localisée au voisinage immédiat de l'électrode de travail.

IV. 2. 2 Solutions corrosives utilisées

Deux solutions corrosives ont été utilisées pour quantifier la corrosion et l'inhibition de la corrosion de l'acier XC18. Il s'agit des solutions de **NaCl à 3 %** en poids et de l'acide **H₂SO₄ 1mol.L⁻¹**. Les produits chimiques constituant les milieux corrosifs sont fournis par Merck et Prolabo. Les solutions sont préparées avec une eau distillée.

Pour les tests d'inhibition de la corrosion, nous avons utilisé certains acides aminés, fournis par Merck avec une pureté supérieure à 99 %. Les acides aminés utilisés avec quelques propriétés physiques sont reportés sur le tableau IV. 2

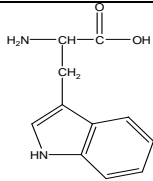
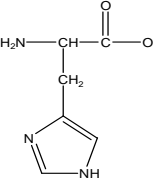
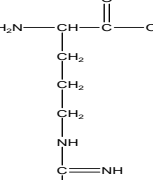
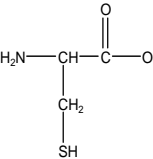
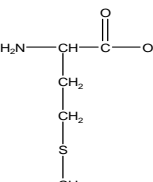
Nom	Abrév.	Masse Molaire (g / mol)	Solubilité dans H ₂ O à 25 °C (g/100g)	pI à 25 °C	Radical "R"	Structure
Tryptophane	Trp	204.23	1.136	5.88	Hétérocyclique azoté avec un seul atome d'azote	
Histidine	His	155.16	4.19	7.64	Hétérocyclique azoté avec deux atomes d'azote	
Arginine	Arg	174.20	15	10.76	Chaîne aliphatique contenant trois atomes d'azote	
Cystéine	Cys	121.15	très soluble	5.02	Chaîne courte aliphatique contenant à l'extrémité un atome du soufre	
Méthionine	Met	149.21	3.381	5.74	Chaîne aliphatique contenant en milieu un atome du soufre	

Tableau IV. 2 Propriétés physiques et Structures des acides aminés utilisés, d'après ^[2].

IV. 2. 3 Chaîne de mesure électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend :

- Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 150 mL. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes ; les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.
- Un Potentiostat/Galvanostat d'ECOCHÉMIE LTD de type AUTOLAB 30.
- Un analyseur de fréquence, intégré au potentiostat /Galvanostat.
- Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données à travers une carte d'interface et grâce au logiciel GPES pour les méthodes stationnaires (méthode de Tafel et méthode de résistance de polarisation linéaire (LRP)) et un logiciel FRA pour la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La cellule électrochimique est reliée au potentiostat/galvanostat, par l'intermédiaire d'un électromètre. L'acquisition des données se fait au moyen des logiciels GPES et FRA, conçu par ECOCHÉMIE LTD.

La figure (IV. 2) présente un schéma simplifié du dispositif de mesure électrochimique utilisé.

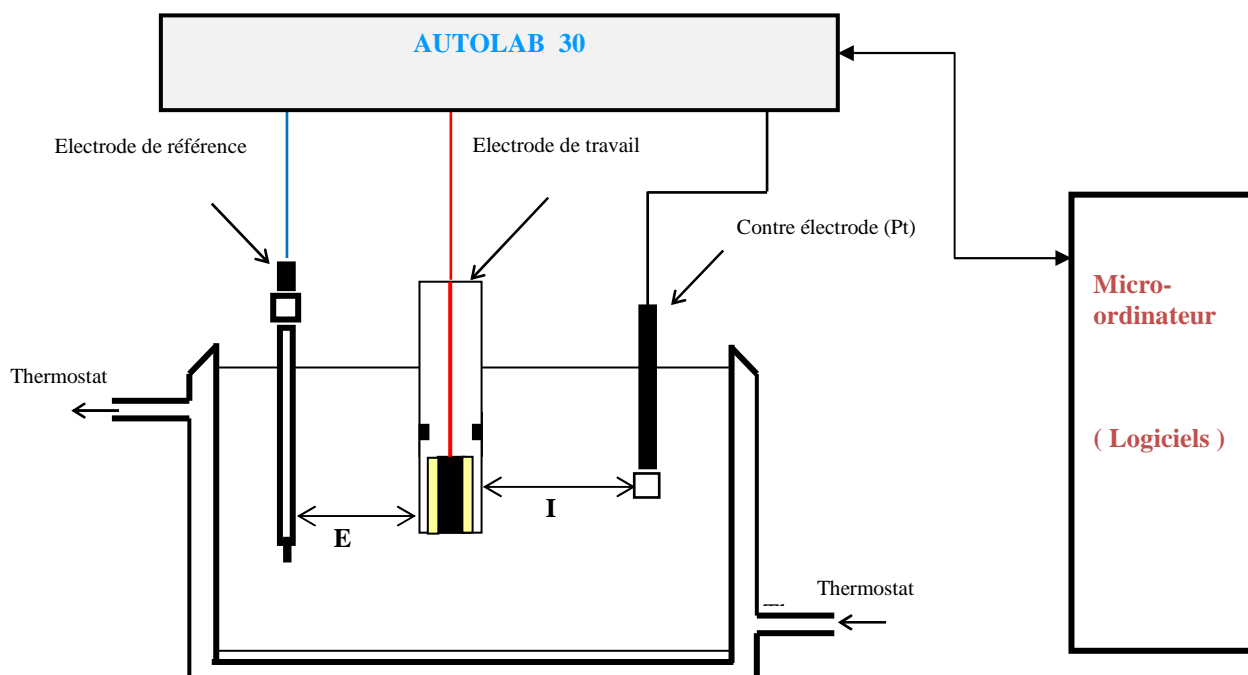


Figure IV. 2 Schéma Simplifié du Dispositif de mesures électrochimiques.

IV. 2. 4 Mesure gravimétrique

Pour les mesures par perte de poids, nous avons préparés des échantillons sous forme d'éprouvettes en acier (XC18) dont le poids moyen est de 3.2 g. Ces échantillons sont immergés dans des milieux corrosifs.

IV. 3 Conditions opératoires

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures, par différentes techniques électrochimiques, dans le milieu NaCl 3% ou dans H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ en absence et en présence des produits inhibiteurs sont résumés dans le tableau IV.3.

Méthodes	Paramètres	Moyen - valeurs
LRP, Tafel et EIS	Agitation	EDT
	Vitesse d'agitation	750 tr/min
	Température	30 °C
	Surface exposée	0.78 cm ²
	Temps de stabilisation du potentiel de corrosion (OCP)	3600 s
	Aération	Naturelle
LRP	E- Ecorr	- 20 mV à + 20 mV
	Vitesse de balayage	0.2 mV/sec.
Tafel	E- Ecorr	- 250 mV à + 250 mV
	Vitesse de balayage	0.5 mV/sec.
EIS	Amplitude de signal	± 5 mV
	Gamme de fréquence	10 ⁴ Hz à 50 mHz
	Nombre de points par décade	10

Tableau IV. 3 Paramètres opératoires relatives aux mesures stationnaires et d'impédance électrochimique.

Références Bibliographiques

- [1] V.G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice-Hall, Inc.: Englewood Cliffs, New Jersey (1962)
- [2] D.Sabourault, A.M.Bourdeaux, *Biochimie, T1*, Bréal, PCEM collection, (1979)

Chapitre V

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC18 par des acides aminés en milieu NaCl 3%

Sommaire

V. 1	Introduction.....	81
V. 2	Etude de la corrosion de l'acier XC18 dans le milieu NaCl 3%.....	81
	V. 2. 1 Comportement de l'électrode à l'abandon.....	81
	V. 2. 1. 1 Analyse de surface de l'électrode de travail.....	83
	V. 2. 1. 1. 1 Microscope électronique à balayage.....	83
	V. 2. 1. 1. 2 Analyse X (EDS).....	84
	V. 2. 2 Application des méthodes stationnaires.....	85
	V. 2. 2. 1 Courbes Intensité Potentiel (i-E).....	85
	V. 2. 2. 2 Influence de la vitesse de rotation.....	86
	V. 2. 2. 2. 1 Verification du critère de LEVICH.....	87

V. 2. 2. 3	Influence du temps d'immersion.....	89
V. 2. 3	Application de la spectroscopie 'impédance électrochimique.....	90
V. 2. 3. 1	Influence de temps d'immersion.....	90
V. 2. 3. 2	Influence de la vitesse de rotation.....	93
V. 3	Etude du pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu NaCl 3%.....	94
V. 3. 1	Pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion.....	95
V. 3. 1. 1	Concentration en inhibiteur de 500 ppm.....	95
V. 3. 1. 2	Concentration en inhibiteur de 1000 ppm.....	100
V. 3. 2	Comportement de l'acier XC18 en présence de l'histidine et de la Cystéine.....	110
V. 3. 2. 1	Courbes de polarisation et effet de l'agitation.....	110
V. 3. 2. 1. 1	Courbes de polarisations cathodique et anodique...	110
V. 3. 2. 1. 2	Influence de la vitesse de rotation	111
V. 3. 2. 2	Spectres d'impédance électrochimique.....	114
V. 3. 2. 3	Etude gravimétrique.....	115
V. 3. 2. 4	Mode d'adsorption.....	116
V. 4	Conclusion.....	117
	Références Bibliographiques.....	119

V. 1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux. Il s'agit de décrire le comportement électrochimique de l'acier XC18 lorsqu'il est en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids, sans et en présence des produits inhibiteurs à base d'acides aminés. Le choix de la concentration de 3% en poids de NaCl est justifié par le fait que l'eau de mer y est sensiblement équivalente.

Il faut noter que l'eau de mer est considérée comme un des plus sévères agents corrosifs naturels.

V. 2 Etude de la corrosion de l'acier XC18 dans le milieu NaCl 3%

Nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de l'interface : acierXC18 /solution de NaCl 3% en présence du dioxygène dissous. Un intérêt particulier est porté à la contribution des phénomènes de diffusion compte tenu du rôle important joué par le dioxygène dissous sur le processus cinétique [1- 6]. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires ainsi que des techniques d'analyse de surface.

V. 2. 1 Comportement de l'électrode à l'abandon

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par le chronopotentiogramme de la figure (V.1). Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion libre de l'électrode de travail XC18 en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids, durant environ 1 heure et sous agitation de 750 tr/min.

On note, sur cette figure, une évolution rapide du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électronégatives durant les vingt premières minutes d'immersion ; ce qui est dû au déroulement simultané à l'interface électrode/ solution de deux réactions [7- 9]. Une réaction de dissolution du fer d'une part et une autre réaction de réduction du dioxygène dissous d'autre part. Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail évolue ensuite vers des potentiels quasi-stationnaires au-delà de 30 minutes d'immersion ($E_{i=0} = - 620 \text{ mV/ECS}$).

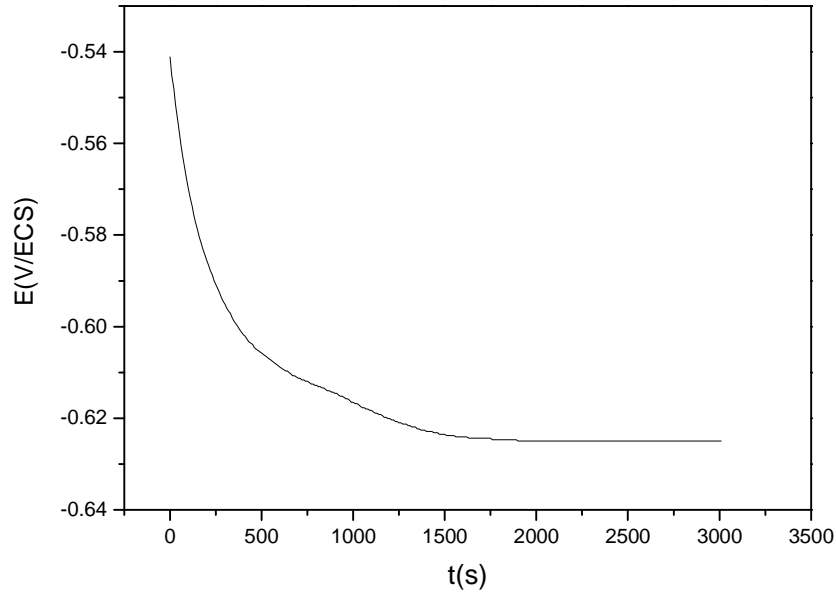


Figure V. 1 Chronopotentiogramme de l'acier XC18 dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids. $\Omega = 750$ tr/min

D'un point de vue thermodynamique, le potentiel d'abandon mesuré devrait se situer entre la tension thermodynamique des deux couples redox impliqués [7- 9] : oxydation du fer (Fe^{2+}/Fe) et réduction du dioxygène dissous (O_2/OH^-).

Le calcul de cette tension montre que :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} \quad (V. 1)$$

où : $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.68$ V/ECS à 25 °C et $a_{Fe^{2+}} \approx 10^{-6}$ M.

On trouve : $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.86$ V/ECS

D'autre part, la tension de réduction du l'oxygène dissous est :

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (V. 2)$$

avec : $E_{O_2/OH^-}^0 = 0.16$ V/ECS, $P_{O_2} = 0.21$ atm. (Pression partielle du dioxygène dans l'air).

On trouve, à température ambiante et à pH proche de la neutralité, que :

$$E_{O_2/OH^-} = 0.61 \text{ V/ECS}$$

Nous constatons que la valeur stable, précédemment mesurée, du potentiel d'abandon de l'acier XC18, en milieu aéré de NaCl à 3% en poids, est située entre les deux tensions thermodynamiques de réduction du dioxygène et celui de l'oxydation du fer.

Par ailleurs, le diagramme E-pH ^[10] relatif au système Fe/Cl/H₂O à 25°C montre que ce potentiel d'abandon est situé dans le domaine de corrosion du matériau.

V. 2. 1. 1 Analyse de surface de l'électrode de travail

V. 2. 1. 1. 1 Microscope électronique à balayage

La figure (V.2) présente la photo MEB de l'état de surface de l'électrode de travail après immersion de 3 heures dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids. (a) : électrode immobile, (b) : électrode sous agitation à 750 tr/min.

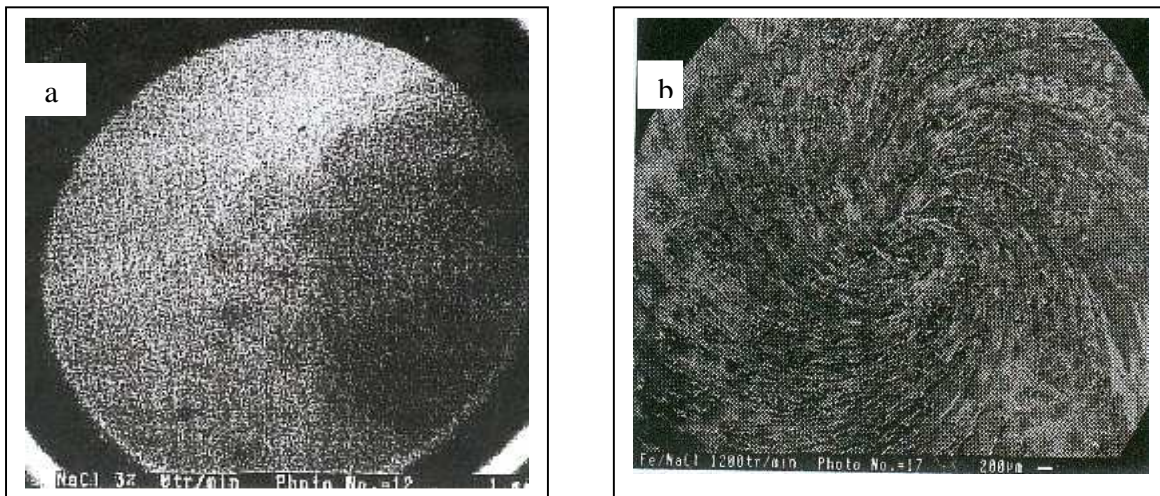


Figure V. 2 Photo-MEB de l'électrode de travail après 3 heures d'immersion dans la solution de NaCl 3%. (a) $\Omega = 0$ tr/min, (b) $\Omega = 750$ tr/min

On note sur la figure (V. 2.a), un phénomène de corrosion généralisée de la surface. En présence d'une agitation de 750 tr/min, les produits de corrosion se présentent sous forme de spirales dues au mouvement rotatif de l'électrode (figure (V. 2.b)). Le mouvement du liquide provoque une

éjection en partie des produits de corrosion du centre de l'électrode vers ses bords. La prolongation du temps d'immersion de l'électrode dans la solution de NaCl 3%, sous une agitation de 750 tr/min, permet d'avoir des quantités importantes en produits de corrosion à la surface du métal, comme le montre la figure (V. 3).

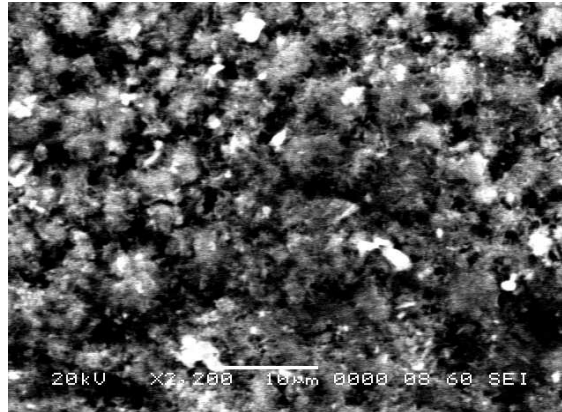


Figure V. 3 Photo-MEB de l'électrode de travail après 24 heures d'immersion dans la solution NaCl à 3% en poids. $\Omega = 750$ tr/mn. Agrandissement 200 fois.

Cette image montre une certaine couche poreuse à la surface du métal. Elle est constituée d'un mélange d'hydroxyde ferrique ou d'hydroxyde de fer à l'état amorphe ou peu cristallisé.

V. 2. 1. 1. 2 Analyse X (EDS)

La figure (V. 4), montre le spectre de micro analyse X des produits de corrosion. On constate sur ce spectre la présence de pics relatifs au fer, à l'oxygène, au carbone et au chlore.

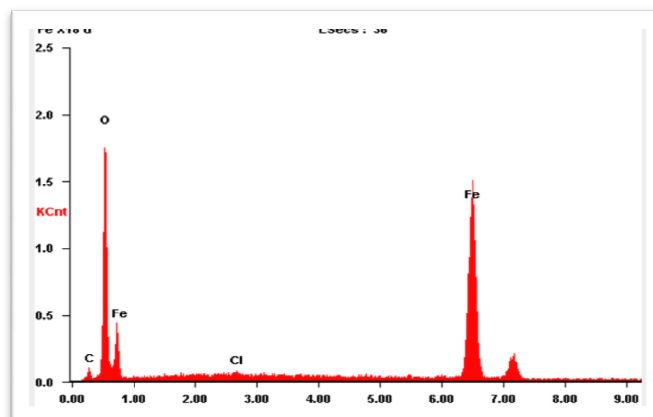


Figure V. 4 Spectre de microanalyse X de l'électrode de travail immobile immergée dans la solution NaCl à 3% en poids.

Le tableau (V. 1) présente les différents pourcentages des éléments de produits de corrosion présents à la surface de l'électrode où *Wt %* et *At %* sont les pourcentages en poids et atomiques des constituants des produits de corrosion.

Eléments	Wt %	At %
C	7.18	15.83
O	34.02	56.29
Cl	0.07	0.05
Fe	58.73	27.84

Tableau V. 1 *Composition en éléments des produits de corrosion.*

Ce tableau montre que les produits de corrosion présentent des proportions importantes en fer et en oxygène et très faible pourcentage en chlore (sous forme de traces).

V. 2. 2 Application des méthodes stationnaires

V. 2. 2. 1 Courbes Intensité Potentiel (i-E)

L'électrode de travail subit d'abord un traitement de surface avant son introduction dans la cellule électrochimique contenant la solution électrolytique. La vitesse de rotation de l'électrode étant fixée à 750 tours par minute, vitesse suffisante pour se situer dans un domaine où un régime laminaire s'établit. On laisse le système, en circuit ouvert, durant une heure, temps nécessaire pour qu'un état stationnaire soit atteint. Après quoi, on polarise cathodiquement l'électrode de travail. La figure (V. 5) présente les courbes de polarisation cathodiques relatives à l'acier XC18 immergé dans un milieu de NaCl 3% naturellement aéré (a) et désoxygéné(b).

L'examen de la courbe (a) de la figure (V. 5), montre une activation progressive de l'électrode avec la polarisation avant d'atteindre un large plateau où la densité de courant demeure sensiblement constante avec l'augmentation du potentiel. Ce palier non rencontré en milieu désoxygéné comme le montre la courbe (b), est attribué à la diffusion et réduction du dioxygène dissous dans la solution corrosive. Il s'agit vraisemblablement du processus décrit par la réaction suivante ^[1 – 6, 8] :

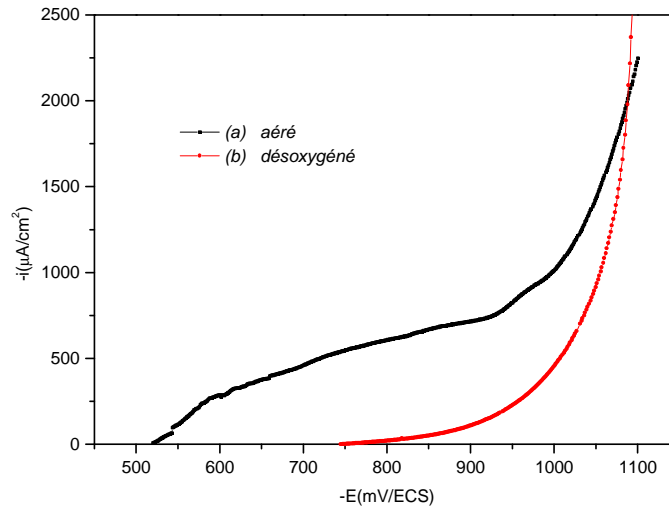


Figure V. 5 Courbes de polarisation cathodiques de l'acier XC18 immergé dans une solution de NaCl 3% : (a) milieu naturellement aéré. (b) milieu désoxygéné. $\Omega = 750$ tr/min.

Il est à noter que cette réaction est contrôlée par un processus diffusionnel. L'activité de l'électrode enregistrée aux fortes surtensions cathodiques, au-delà de -1000 mV/ECS, qui se manifeste par une croissance rapide et continue du courant, correspond à la réaction de réduction de l'eau qui s'accompagne d'un dégagement de l'hydrogène selon la réaction :



V. 2. 2. 2 Influence de la vitesse de rotation

Sur la figure (V. 6), on a reporté les courbes de polarisation cathodiques, obtenues à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail (acier XC18) immergé préalablement pendant une heure dans une solution de NaCl à 3% en poids.

On note, sur cette figure (V. 6), une augmentation de la hauteur du palier de diffusion du dioxygène dissous (I_c^L) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode Ω . La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques confirme le contrôle diffusionnel de la réduction du dioxygène dissous. La hauteur du palier correspond à la densité du courant de corrosion ^[11].

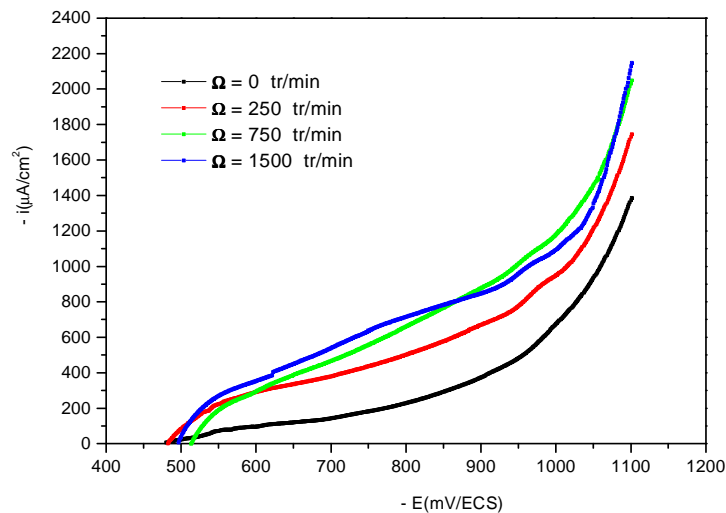


Figure V. 6 Courbes de polarisation cathodiques de l'acierXC18 dans une solution aérée de NaCl 3%. Influence de vitesse de rotation Ω

V. 2. 2. 2. 1 Verification du critère de LEVICH

Pour une meilleure compréhension des processus qui se déroulent à l'interface, nous avons présenté sur le tableau (V. 2) et la figure (V. 7) les valeurs théoriques et expérimentales des densités du courant limite pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Les valeurs données sur ce tableau sont :

- La densité de courant limite de diffusion (i_L) relevé au potentiel - 800 mV/ECS sur les différentes courbes cathodiques de la figure (V. 7).
- La densité de courant limite théorique ($i_{L,T}$), calculée à l'aide de la formule de LEVICH, donnée par la relation (IV. 1) du chapitre précédent.

L'évaluation du courant de diffusion a été effectuée en considérant les valeurs données dans la littérature ^[12, 13], soit :

$$n = 4 ; F = 96490 \text{ C} ; C_{\infty} = 2.10^{-7} \text{ mole.cm}^{-3} ; D = 2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{sec.}^{-1} \text{ et } \nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{sec.}^{-1}$$

Ω (tr/min)	I_L (μ A/cm ²)	i_{LT} (μ A/cm ²)	Nbre de Reynolds $R_e = \Omega r^2/\nu$
0	205.13	0	0
250	371.79	388.62	654.17
750	602.56	673.11	1962.5
1500	717.94	951.92	3925

Tableau V. 2 Comparaison entre les valeurs de (i_{LT}) et (i_L) en fonction de Ω
 r : diamètre du disque ; ν : Viscosité cinématique de la solution.

Ce tableau montre que les valeurs expérimentales obtenues lors d'un tracé potentiodynamique sont faibles par rapport à celles calculées théoriquement (voir aussi la figure V. 7). Ce résultat s'explique vraisemblablement par la formation à E_{Corr} et à son voisinage d'un film superficiel de produit de corrosion. Celui-ci agit comme une barrière de diffusion et entraîne un affaiblissement de l'activité de la surface métallique. En effet, l'application de la relation de LEVICH suppose que la surface de l'électrode est uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque sont actifs et ont une activité équivalente pour réduire le dioxygène dissous ^[14].

D'autre part, la figure (V. 7) montre que le critère de LEVICH est bien vérifié. Ce résultat montre la nature laminaire du régime hydrodynamique pendant l'expérience et le rôle déterminant de la diffusion convective dans l'obtention du courant limite. De plus, on peut noter sur le tableau (V. 2) les valeurs du nombre de Reynolds $R_e < 10^4$, ce qui peut confirmer le régime laminaire établi dans nos conditions opératoires ^[5, 15, 16].

Le fait que pour l'extrapolation à $\Omega = 0$, la droite expérimentale de la figure (V. 7), ne passe pas par l'origine peut s'expliquer par le développement d'une couche de diffusion d'épaisseur variable, liée à la non uniformité à la surface de l'électrode du flux du dioxygène dissous par convection naturelle. Duprat et al ^[5, 17,18] ont noté que le contrôle du processus de corrosion devient mixte (activation + diffusion) pour une vitesse de rotation $\Omega > 1500$ tr/min.

Pour la suite de notre étude, nous avons choisi la vitesse de 750 tr/min, assurant ainsi un contrôle purement diffusionnel et correspondant à un régime laminaire à la surface de l'électrode, cela même en présence de produits de corrosion.

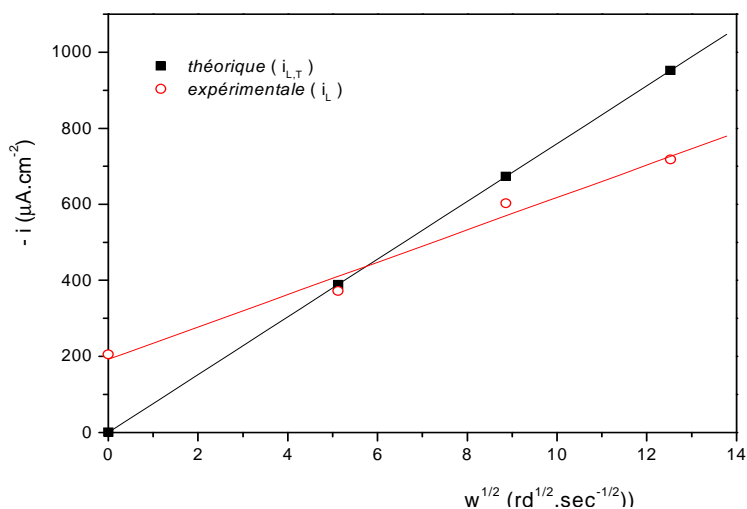


Figure V. 7 Variation de la densité de courant de diffusion avec la vitesse de rotation.
- Vérification du critère de Levich.

V. 2. 2. 3 Influence du temps d'immersion

La figure (V. 8) présente des courbes courant-tension cathodiques pour deux temps d'immersion de l'électrode d'acier XC18 au potentiel de corrosion. La vitesse de rotation de l'électrode étant maintenue à 750 tr/min.

On peut remarquer que lorsque la durée d'immersion augmente, la densité du courant cathodique diminue et par conséquent la hauteur du palier de diffusion du dioxygène dissous diminue. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accumulation des produits de corrosion à la surface de l'électrode formant un film qui ralentirait la réaction de réduction du dioxygène dissous.

Le tableau (V. 3) présente les densités de courants limite calculées au point de polarisation $E = -800\text{mV/ECS}$ respectivement pour une (01) et deux (02) heures d'immersion et celle correspondant au calcul théorique.

$i_{L,1h}$ (µA/cm ²)	$i_{L,2h}$ (µA/cm ²)	i_{LT} (µA/cm ²)
602.56	435.90	673.11

Tableau V. 3 Valeurs de i_L expérimentales et i_{LT} théoriques pour différents temps d'immersion

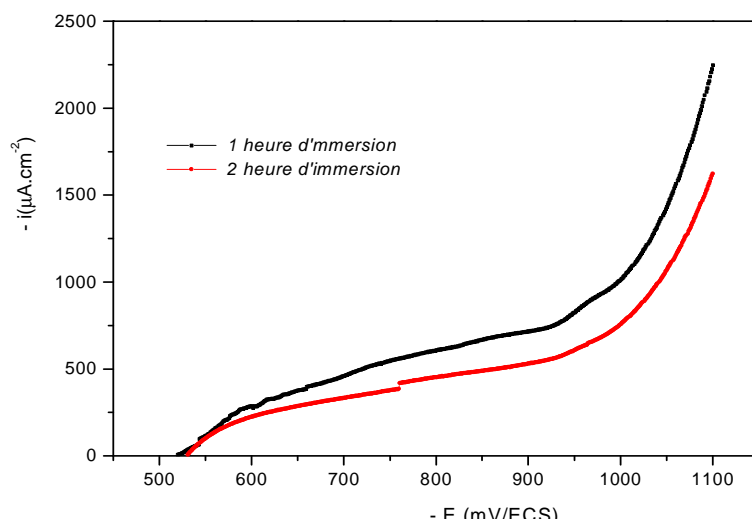


Figure V. 8 Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans une solution de NaCl à 3%, aérée, temps d'immersion 1 et 2 heures; $\Omega = 750$ tr/min

Les résultats du tableau (V. 3), nous permettent de constater que la durée d'immersion de l'acier XC18 en solution aérée de NaCl à 3% en poids se traduit par un ralentissement, en fonction de temps, de la réaction cathodique de réduction du dioxygène ou de processus global de corrosion qui se produit à la surface du métal.

V. 2. 3 Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Après l'étude de la caractéristique courant- tension de l'interface acier XC18 /solution de NaCl à 3% en poids, il s'avère nécessaire de faire une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour mieux caractériser le processus cinétique du système. A cet effet, nous avons enregistré les variations de l'impédance de l'électrode avec les paramètres opératoires reportés dans le tableau (IV. 3). Les influences de la vitesse de rotation de l'électrode et la durée d'immersion sont aussi étudiées.

V. 2. 3. 1 Influence de temps d'immersion

La figure (V. 9) Présente les diagrammes d'impédance, tracés dans le plan de Nyquist (a) et de Bode (b) respectivement, enregistrés pour différents temps d'immersion de l'électrode de travail.

On note sur les diagrammes de Nyquist, la présence des boucles capacitives qui se distinguent par des diamètres augmentant avec le temps d'immersion. Autrement dit, une augmentation de la résistance de polarisation et par conséquent, une diminution de la vitesse de corrosion. Ce résultat est déjà confirmé lors de l'analyse des caractéristiques courant-tension, présentée dans le paragraphe ci-dessus.

Sur les diagrammes de Bode, on observe, à basse fréquence, une deuxième constante de temps caractéristique du phénomène de diffusion. Notons ici, que la première constante de temps est relative aux phénomènes de transfert de charge et à l'adsorption des produits de corrosion.

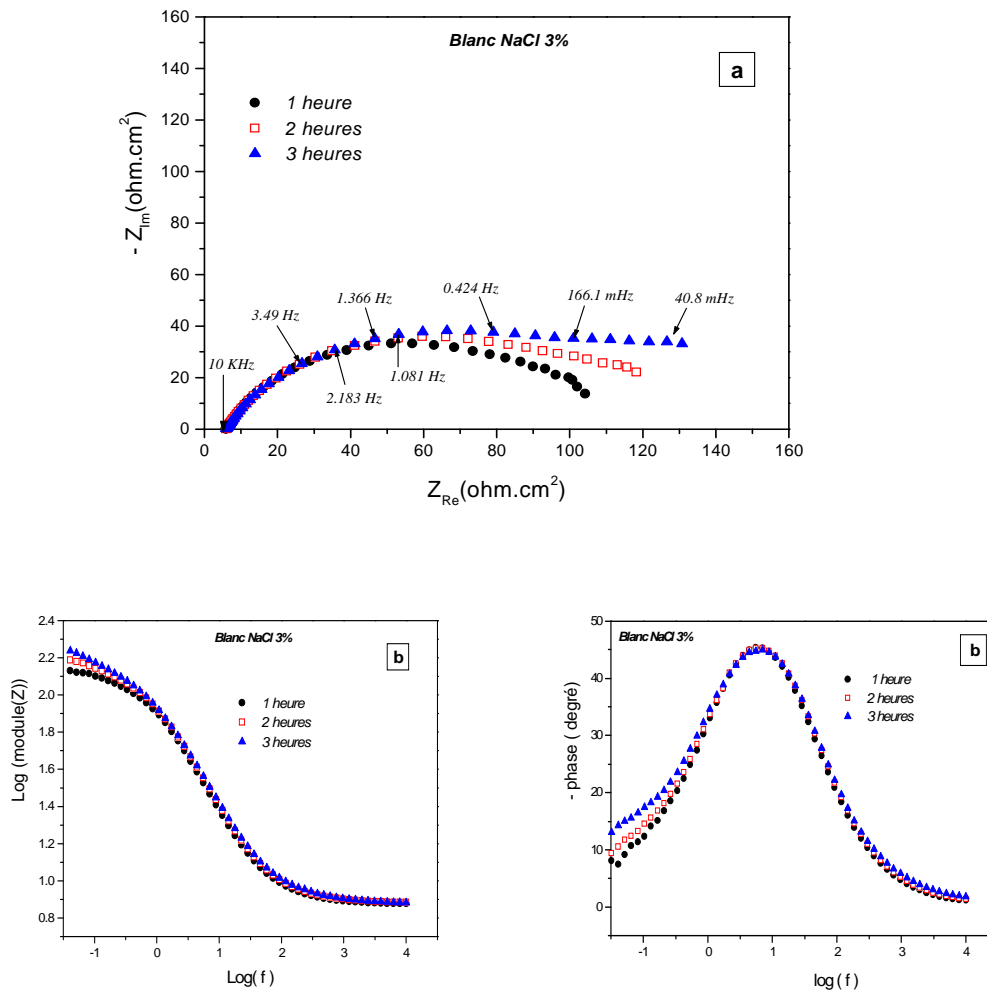


Figure V. 9 Diagrammes d'impédance de l'acier XC18 en contact d'une solution de NaCl à 3%. Influence du temps d'immersion, $\Omega = 750 \text{ tr/min}$
 (a) diagrammes de Nyquist ; (b) diagrammes de Bode

Par ailleurs, le logiciel de mesures d'impédance utilisé dans le cadre de ce travail permet de calculer l'impédance de l'électrode. Ceci nous a permis, en effet, pour l'interprétation et l'exploitation de ces résultats, de proposer un modèle de comportement de l'interface à l'aide du circuit électrique équivalent présenté sur la figure (V. 10).

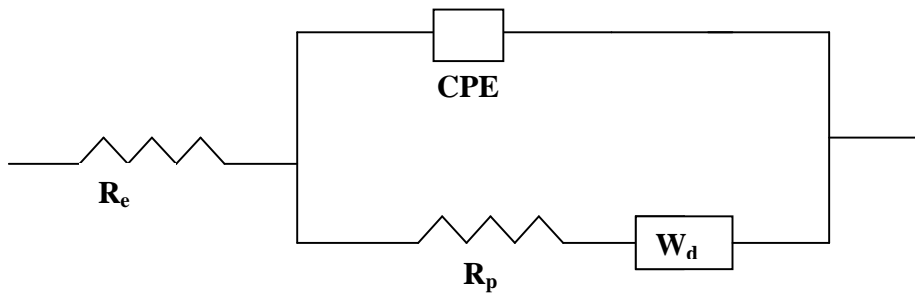


Figure V. 10 Modèle de circuit électrique équivalent relatif au système :
Acier XC18/ solution de NaCl à 3%. $\Omega = 750$ tr/min

Il faut noter que ce circuit équivalent génère des courbes d'impédances identiques à celles obtenues par les mesures expérimentales. Aussi, ce modèle fait intervenir certains paramètres électriques, à savoir : une résistance de l'électrolyte (R_e), une composante appelée élément de phase constant (CPE), une résistance de polarisation (R_p) et une impédance relative à la diffusion ou impédance de Warburg (W).

Le facteur d'aplatissement des boucles capacitives est inclus dans la CPE. Ce facteur est généralement lié à l'état de surface métallique et son hétérogénéité.

Le logiciel de mesure d'impédance utilisé, nous a permis d'effectuer une évaluation numérique des paramètres intervenants dans le schéma du circuit électrique équivalent et qui se résument dans le tableau (V.4) ci-dessous :

Temps d'immersion	R_e (Ohm.cm ²)	CPE (μ F.cm ²)	n	R_p (Ohm.cm ²)	W_d (Ohm.cm ²)
1heure	7.54	286	0.75	123.20	0.123
2heure	7.64	249	0.74	145.46	0.071
3heure	7.58	202	0.71	162.24	0.069

Tableau V. 4 Evaluation numérique des paramètres du schéma électrique équivalent de l'interface étudiée. Influence du temps d'immersion.

L'analyse des paramètres présentés dans le tableau (V.4) révèle une corrélation directe entre le temps d'immersion et la taille de la boucle capacitive. En effet, on observe une diminution de la capacité de la double couche d'une part et l'augmentation de la résistance de polarisation d'autre part. Ceci est vraisemblablement dû à l'augmentation de l'épaisseur du film constitué par les produits de corrosion. Ce film peut aussi être responsable du ralentissement de la vitesse de transfert de charge.

Par ailleurs, il faut noter que l'évolution de ces paramètres traduit le ralentissement du processus cinétique qui se produirait à travers la couche de produit de corrosion, ce qui va dans le même sens du résultat déduit lors de l'étude de la caractéristique courant-tension. L'augmentation de R_p peut être expliquée par la différence de la cinétique de la réduction du dioxygène dissous à la surface nue du fer et sur l'oxyde.

V. 2. 3. 2 Influence de la vitesse de rotation

La figure (V. 11) présente les diagrammes d'impédance pour un temps d'immersion de 2 heures au potentiel de corrosion pour différentes vitesses de rotation de l'électrode d'acier XC18 en contact de la solution de NaCl à 3% en poids.

On observe sur cette figure une diminution du diamètre des arcs capacitifs lorsque la vitesse de rotation de l'électrode (Ω) augmente. Ce phénomène traduit une activation du processus de corrosion de l'acier.

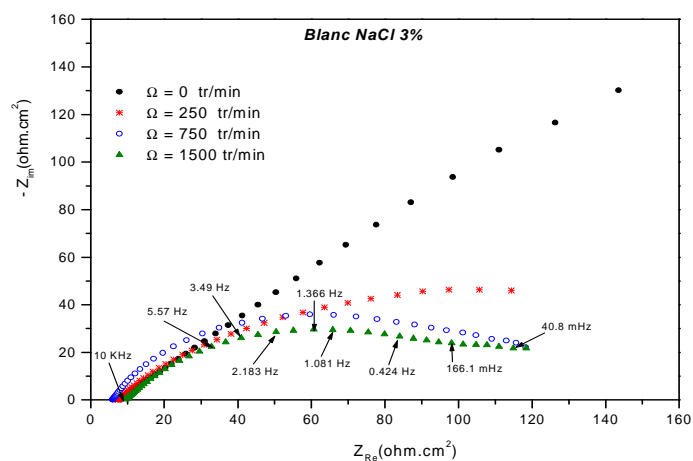


Figure V. 11 L'influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail sur la corrosion de l'acier XC18 en milieu NaCl à 3% pour un temps d'immersion $t = 2$ heures

L'analyse des diagrammes de la figure (V. 11), nous amène à attribuer la boucle « basses fréquences » à un processus de relaxation de transport de matière. En effet, ce transport de matière s'effectue par diffusion à travers la couche de produit de corrosion (couche poreuse) formée sur la surface du métal.

Le tableau V. 5 présente les paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédance de la figure (V 11).

Ω (tr /min)	$R_e(\Omega.cm^2)$	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	n	$R_p(\Omega.cm^2)$	$W_d(\Omega.cm^2)$
250	9.51	272.9	0.62	178.3	0.047
750	7.64	249	0.74	145.46	0.071
1500	12.21	65.8	0.65	130.6	0.074

Tableau V. 5 *Variation des paramètres cinétiques en fonction de la vitesse de rotation.*
Temps d'immersion = 2 heures.

On note sur ce tableau que R_p évolue en sens inverse de la vitesse de rotation de l'électrode. En effet, on peut imaginer que les produits de corrosion qui se forment à la surface de l'électrode, s'éliminent plus facilement lorsque l'agitation de la solution devient vigoureuse. Ceci favorise le processus de dissolution de l'acier.

V. 3 Etude du pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu NaCl 3%

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats de l'étude du comportement électrochimique de l'acier XC18 lorsqu'il est en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids naturellement aérée, en présence de substances susceptibles d'inhiber la réaction de corrosion. Les inhibiteurs, utilisés dans le cadre de cette étude, sont des acides aminés dont les propriétés physiques sont reportées dans le tableau (IV. 2) du chapitre précédent.

Dans une première étape, une série de tests a été effectuée sur l'acier XC18 en milieu NaCl à 3% en poids avec addition de différents acides aminés. Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'électrode sont enregistrés pour deux concentrations différentes en inhibiteurs, soit 500 et 1000 ppm et pour des temps d'immersion de 1, 2 et 3 heures.

V. 3. 1 Pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion

V. 3. 1. 1 Concentration en inhibiteur de 500 ppm

Les figures (V. 12 a et b), (V. 13 a et b), (V. 14 a et b), (V. 15 a et b) et (V. 16 a et b) présentent, en fonction du temps d'immersion, les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode relatifs aux cinq acides aminés, pour une concentration de 500 ppm en inhibiteur.

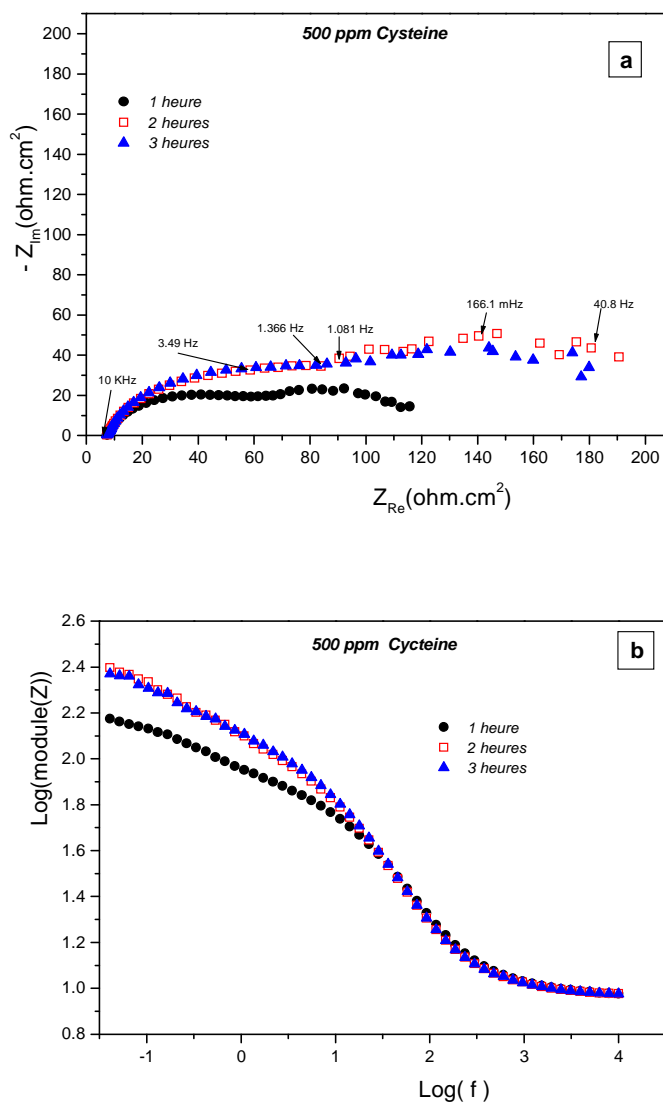


Figure V. 12 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Cystéine] = 500 ppm; $\Omega = 750 \text{ tr/min}$. Influence du temps d'immersion
 (a) : Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

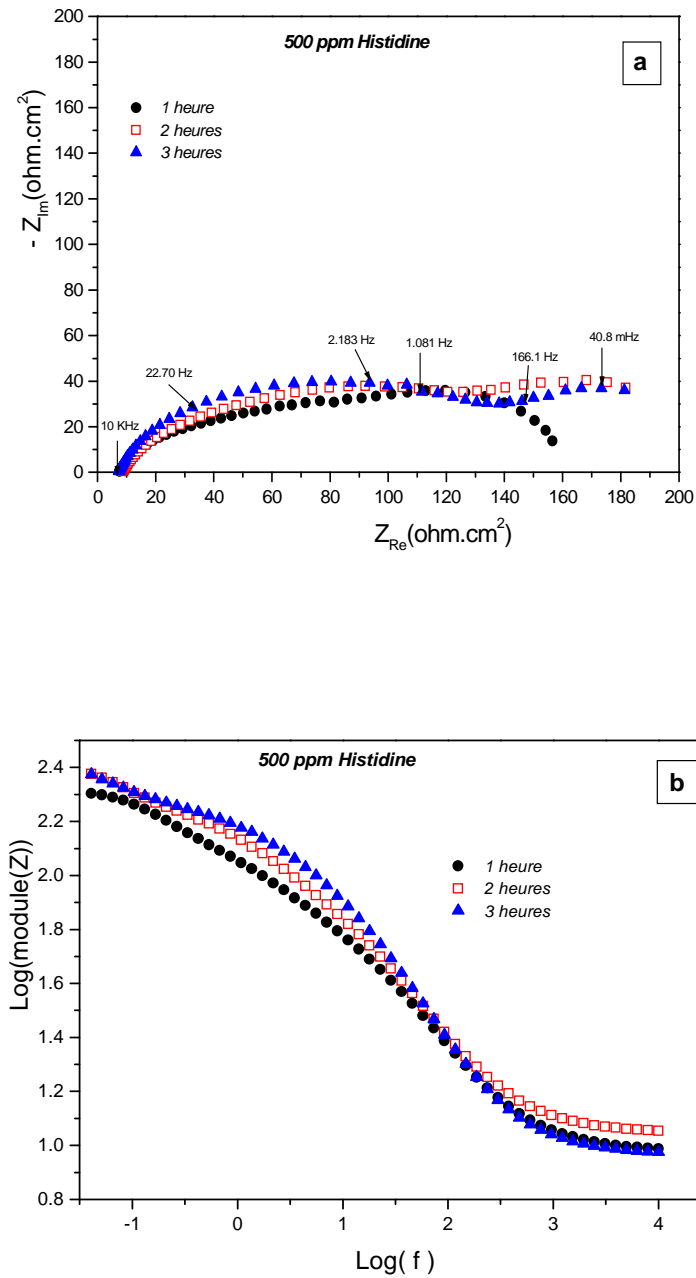


Figure V. 13 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Histidine] = 500 ppm; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

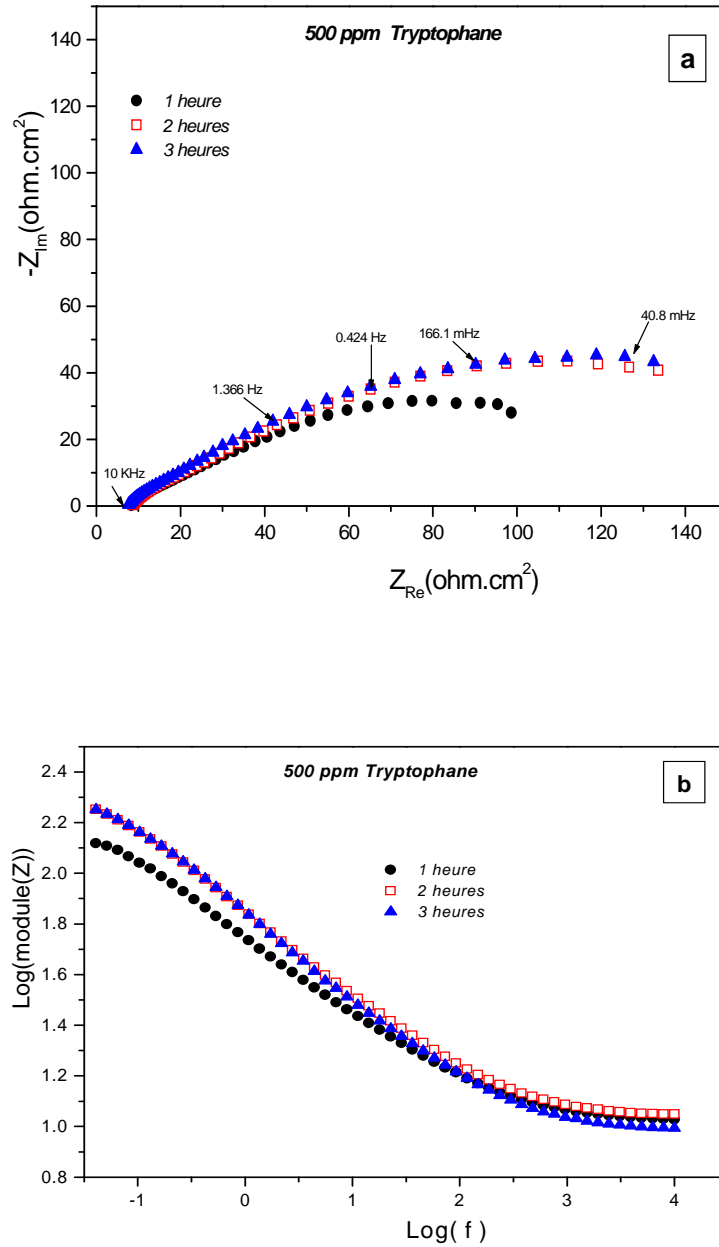


Figure V. 14 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Tryptophane] = 500 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion
 (a) :Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

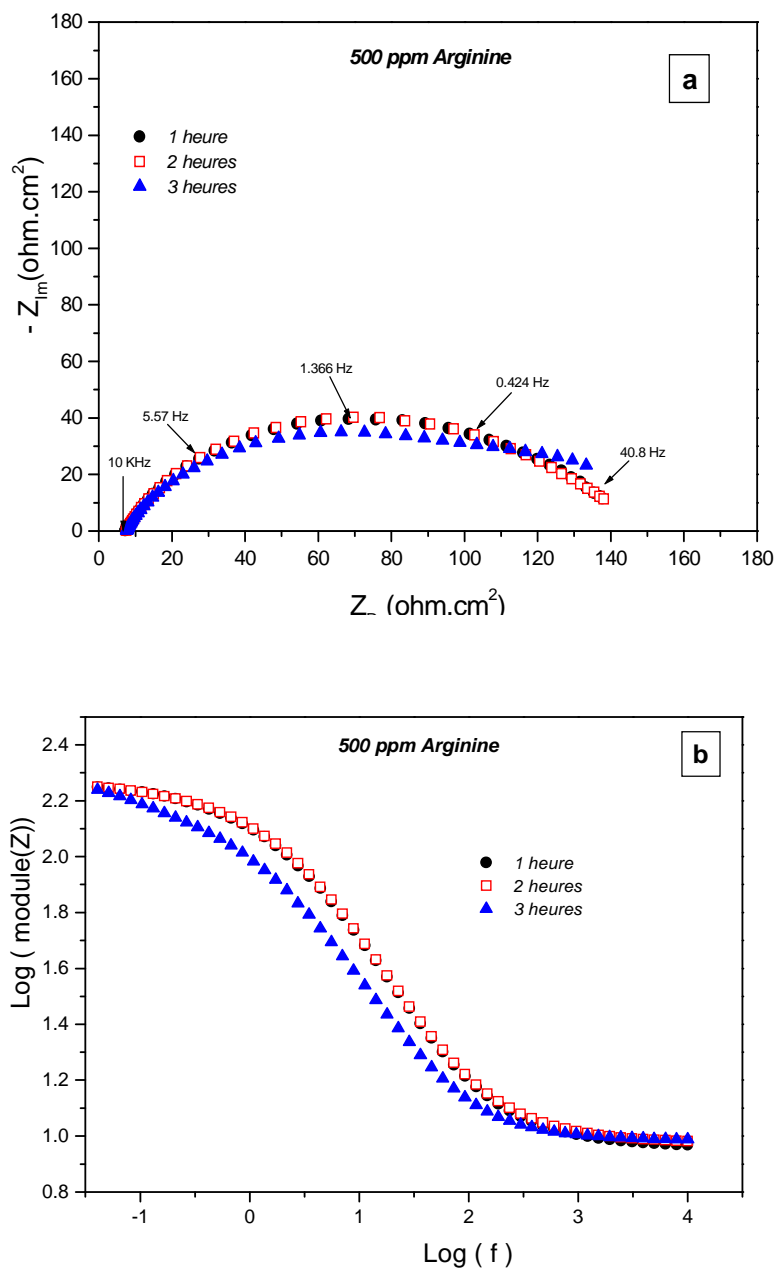


Figure V. 15 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Arginine] = 500 ppm ; $\Omega = 750 \text{ tr/min}$. Influence du temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

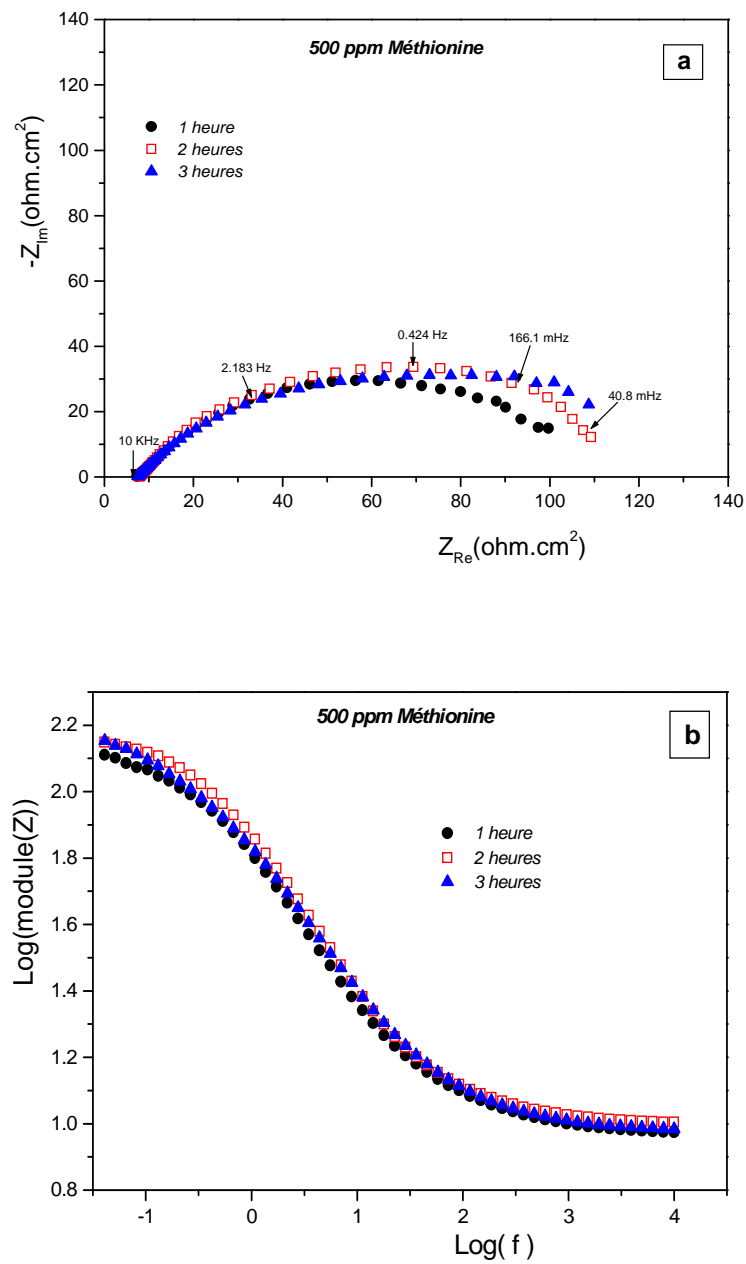


Figure V. 16 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Méthionine] = 500 ppm; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

V.3.1.2. Concentration en inhibiteur de 1000 ppm

Les figures (V. 17 a et b), (V. 18 a et b), (V. 19 a et b), (V. 20 a et b) et (V. 21 a et b) présentent, en fonction du temps d'immersion, les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode relatifs aux cinq acides aminés testés, pour une concentration de 1000 ppm en inhibiteur.

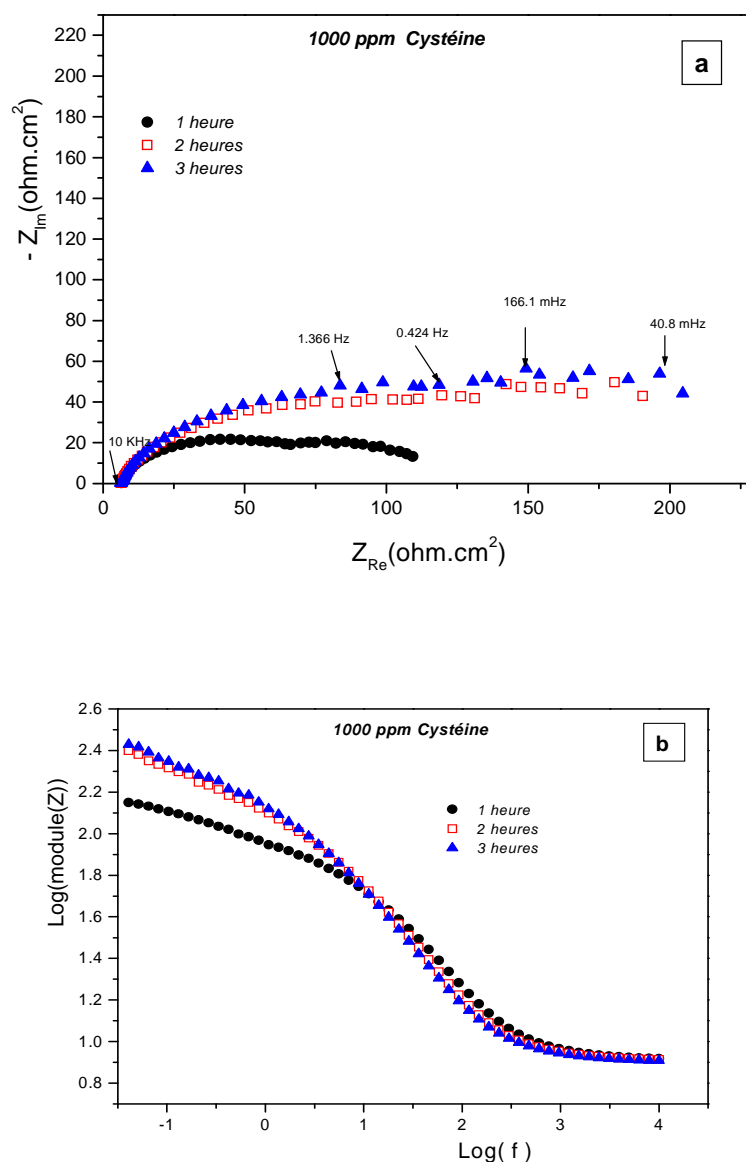


Figure V. 17 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
[Cystéine] = 1000 ppm; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion
(a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

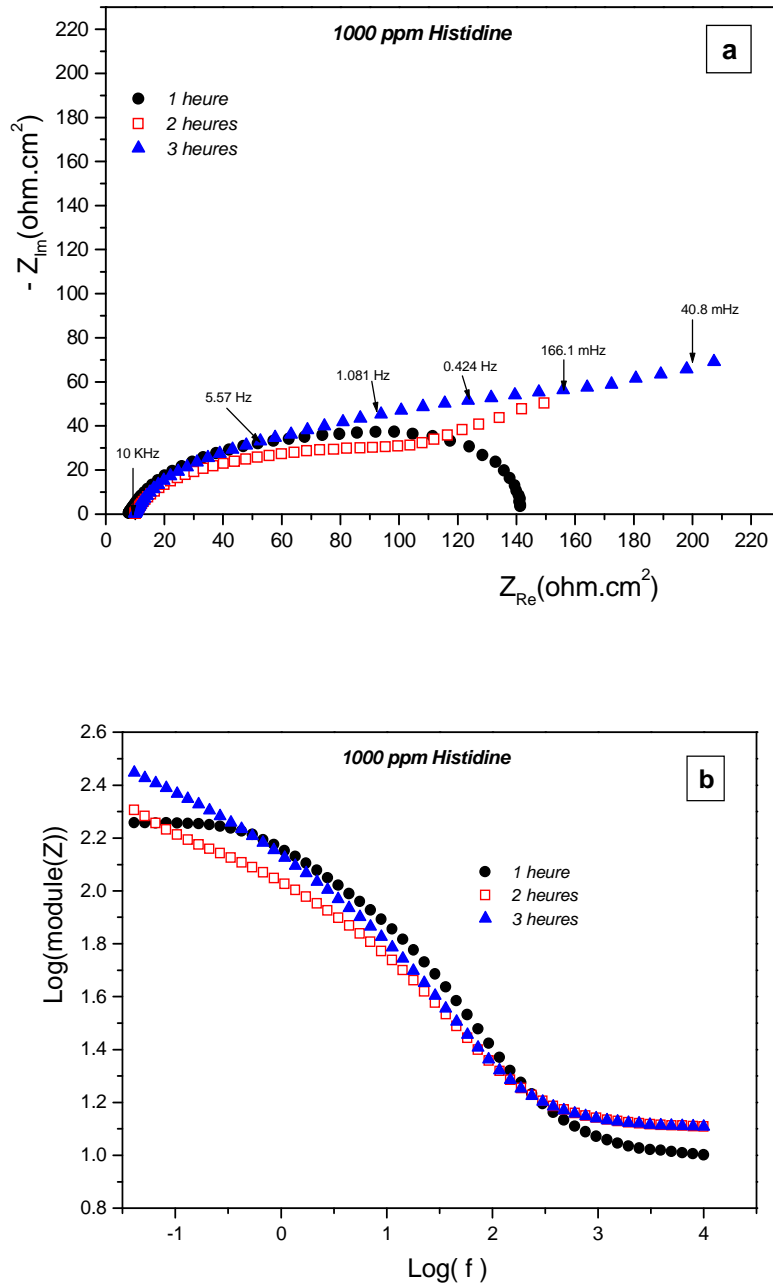


Figure V. 18 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Histidine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

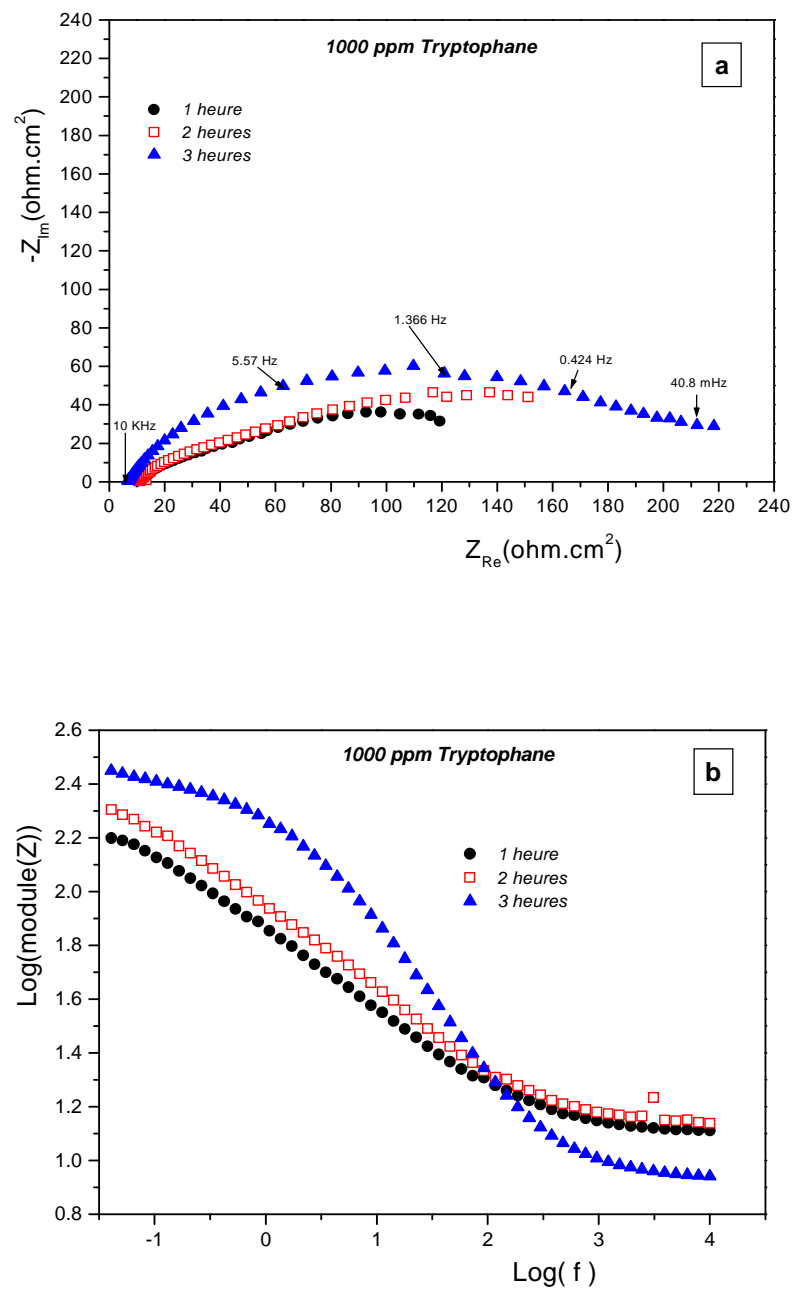


Figure V. 19 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;

[Tryptophane] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion

(a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

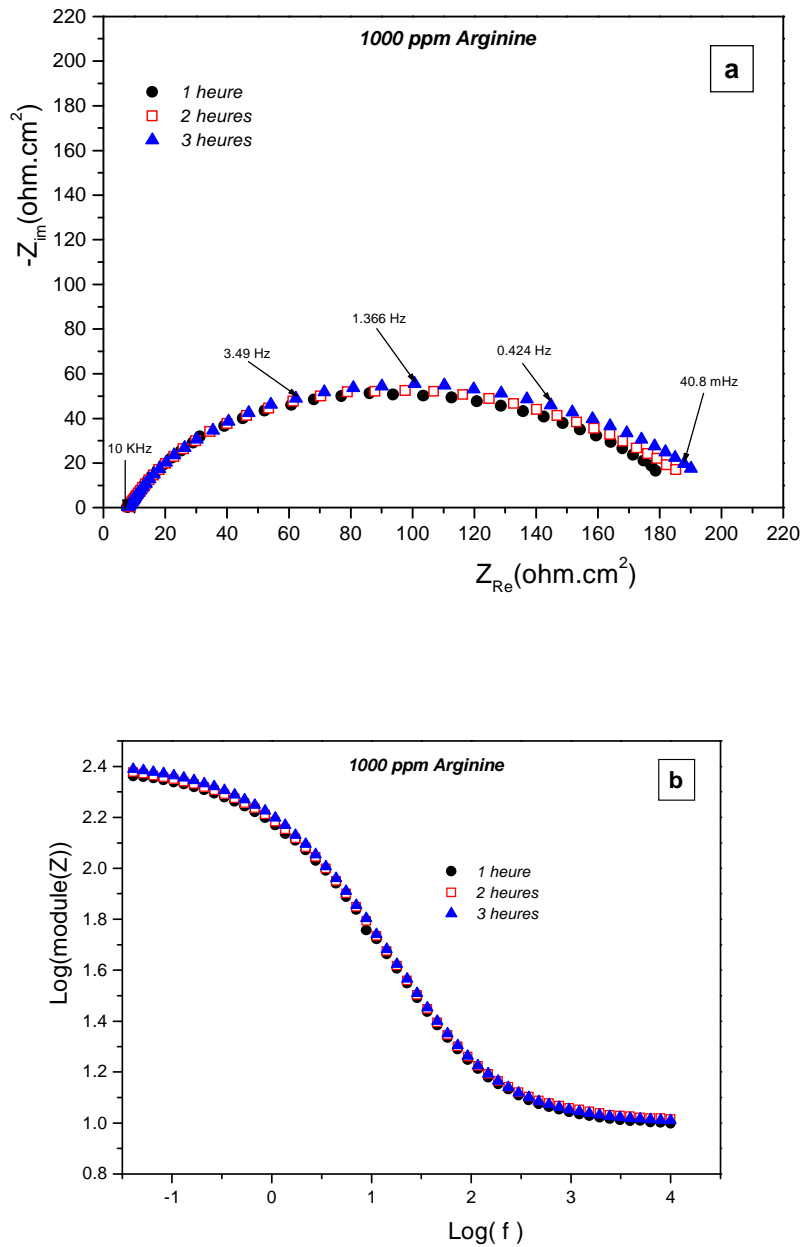


Figure V. 20 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Arginine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

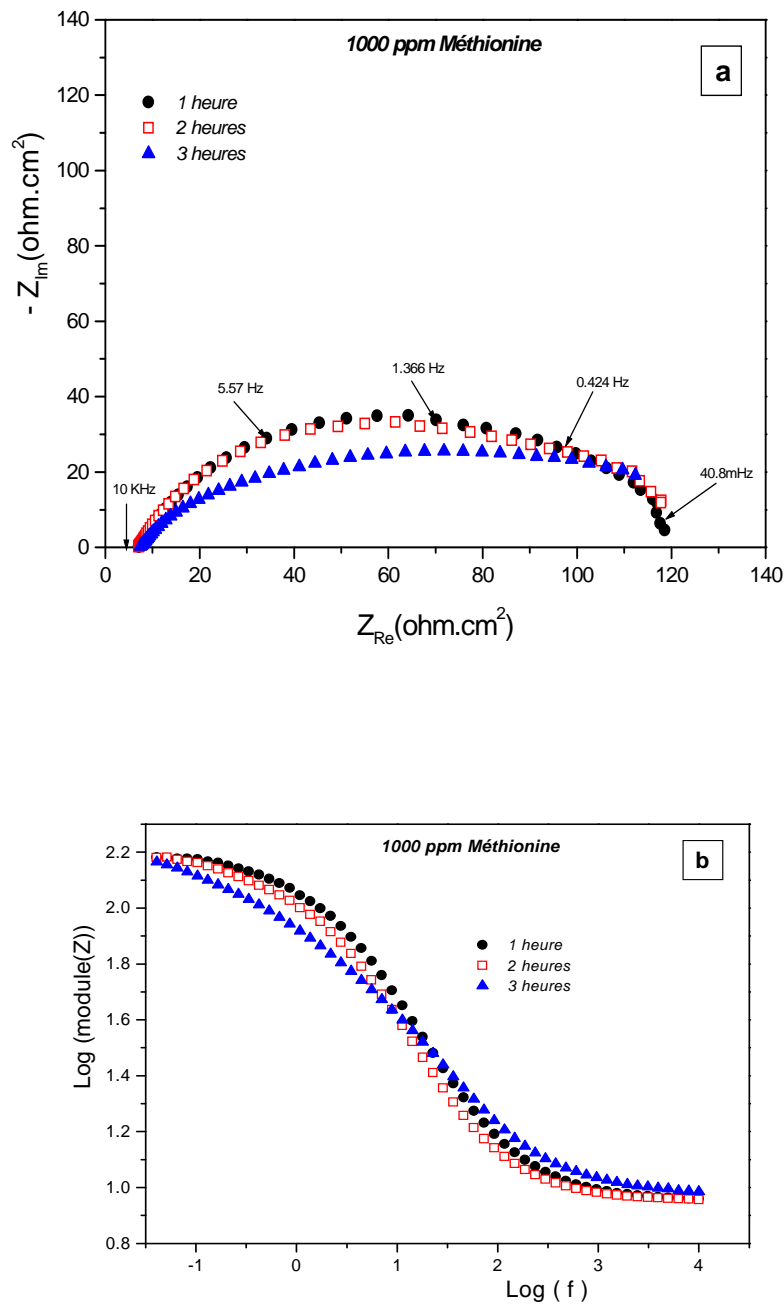


Figure V. 21 Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl à 3% ;
 [Méthionine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion
 (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode

L'examen des diagrammes d'impédance révèle un comportement inhibiteur des différents acides aminés utilisés. Aussi, nous remarquons, dans le plan de Nyquist, un effet capacitif pour l'ensemble des substances utilisées. Les boucles capacitives ainsi obtenues sont plus au moins aplatis avec l'apparition d'une deuxième boucle capacitive à basse fréquence.

On note aussi que les diagrammes correspondant à chaque inhibiteur présentent la même allure indépendamment du temps d'immersion. De plus, on constate d'après ces diagrammes que la résistance de polarisation croît avec le temps d'immersion pour tous les inhibiteurs utilisés, excepté la méthionine.

On porte sur les tableaux (V. 6, V. 7 et V. 8) les différents paramètres déduits à partir des diagrammes d'impédance pour différents temps d'immersion. Nous avons aussi porté sur ces tableaux les valeurs de l'efficacité d'inhibition IE (%) calculées par la relation suivante [19]:

$$IE(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_{p(inh)}} \right] * 100 \quad (V. 5)$$

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

D'après ces tableaux, on note une légère augmentation de la résistance de la solution avec l'adjonction de l'inhibiteur (substance organique) dans la solution. Ceci peut correspondre à une légère diminution de la conductivité de l'électrolyte.

Si on considère le potentiel de corrosion libre de l'acier en contact des différentes solutions, on remarque que E_{corr} évolue, d'une manière générale, vers des valeurs plus électropositives (inhibiteurs anodiques) sauf pour l'histidine où on note un déplacement vers des valeurs plus électronégatives (inhibiteur cathodique).

En ce qui concerne la résistance de polarisation, l'examen des valeurs de R_p reportées dans ces tableaux indique que cette dernière augmente avec le temps d'immersion pour tous les acides aminés y compris l'essai à blanc de la solution de NaCl à 3% en poids. Ceci caractérise un comportement inhibiteur de tous les acides aminés utilisés, excepté de la méthionine.

Les valeurs de R_p correspondant à la méthionine, après un temps d'immersion de 2 heures, sont inférieures à celles de la solution sans inhibiteur.

- **Temps d'immersion : 1 heure**

Solution Corrosive	[inhibiteur] (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	R_e (Ohm.cm²)	R_p (Ohm.cm²)	IE(%)
Blanc NaCl 3%	0	-616	07.54	123.20	--
L - Cystéine	500	-615	09.09	154.88	20.45
	1000	-515	08.31	147.25	16.44
L- Histidine	500	-659	09.12	199.52	38.25
	1000	-637	09.54	186.21	33.83
L - Tryptophane	500	-565	10.27	131.82	06.54
	1000	-554	11.09	158.48	22.26
L - Arginine	500	-581	08.31	183.52	32.86
	1000	-552	09.77	234.44	47.44
L-Méthionine	500	-552	08.28	130.82	05.82
	1000	-530	09.54	151.35	18.60

Tableau V. 6 Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE(%),

$\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 1 heure

- **Temps d'immersion : 2 heures**

Solution Corrosive	[inhibiteur] (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	R_e (Ohm.cm²)	R_p (Ohm.cm²)	IE(%)
Blanc NaCl 3%	0	-634	07.64	145.46	--
L - Cystéine	500	-634	09.39	251.18	42.08
	1000	-537	08.25	263.02	44.69
L- Histidine	500	-665	09.46	244.25	40.44
	1000	-659	11.58	208.93	30.37
L - Tryptophane	500	-611	10.04	187.46	22.40
	1000	-589	10.58	208.92	30.37
L - Arginine	500	-585	08.39	186.23	21.89
	1000	-551	10.05	239.88	39.36
L-Méthionine	500	-594	08.33	144.54	- 0.64 < 0
	1000	-551	09.54	153.10	04.95

Tableau V. 7 Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE (%).

$\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 2 heures

• **Temps d'immersion : 3 heures**

Solution Corrosive	[inhibiteur] (ppm)	E_{corr} (mV/ECS)	R_e (Ohm.cm²)	R_p (Ohm.cm²)	IE(%)
Blanc NaCl 3%	0	-647	07.58	162.24	--
L - Cystéine	500	-632	09.14	255.47	36.49
	1000	-543	08.12	281.83	42.43
L- Histidine	500	-665	09.07	249.51	34.97
	1000	-683	10.95	288.40	43.74
L - Tryptophane	500	-638	10.05	189.94	14.58
	1000	-638	08.32	281.83	42.43
L - Arginine	500	-660	08.42	188.67	14.01
	1000	-547	10.02	248.31	34.66
L-Méthionine	500	-636	08.36	147.91	-9.68 < 0
	1000	-648	09.77	154.88	-4.75 < 0

Tableau V. 8 Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE(%), $\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 3 heures.

Si on observe les valeurs calculées de l'efficacité **IE(%)** de ces inhibiteurs, notons que les taux obtenus pour la cystéine, le tryptophane et l'histidine augmentent d'abord durant les deux premières heures d'immersion, ensuite **IE(%)** diminue au bout de trois heures. Ce phénomène est probablement dû à un processus de désorption de l'inhibiteur. Pour l'arginine, la meilleure efficacité est obtenue après 1 heure d'immersion. Par contre, la méthionine, les résultats obtenus ne présentent pas un intérêt dans ce milieu du moins à cette concentration. On note ici, que ce produit perd ses propriétés inhibitrices en faveur de l'activation de la corrosion au bout d'une heure d'immersion. Pour le tryptophane, plus la concentration est importante plus l'efficacité est meilleure pour tous les temps d'immersion.

D'une manière globale, on remarque que l'efficacité inhibitrice de la cystéine et de l'histidine atteint des valeurs maximales au bout de deux heures de maintien dans l'environnement agressif. Au-delà, les résultats montrent une diminution de leur efficacité. Ceci est peut être dû à un processus de désorption de la molécule et/ou un processus de corrosion localisée de la surface à travers la couche poreuse de produits de corrosion.

D'autre part, les propriétés inhibitrices relatives aux acides aminés utilisés dans le cadre de ce travail peuvent trouver leur origine dans la structure même de ces molécules. En effet, si on considère l'histidine dont la structure moléculaire est reportée sur la figure (V. 22), cet acide aminé se distingue par le fait qu'il possède des atomes d'azote dans sa chaîne latérale. De ce fait, cela confère à l'histidine un caractère basique ainsi qu'une charge électrique positive.

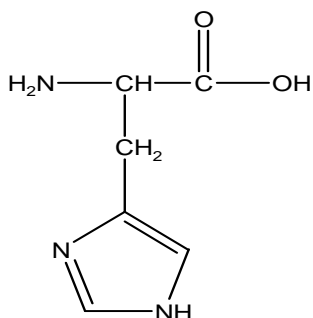


Figure V. 22 Structure développée de l'Histidine

Ces deux propriétés pourraient être à l'origine des taux d'inhibition observés pour cette molécule. D'autre part, le milieu NaCl 3% est riche en ions chlorure qui s'adsorbent préférentiellement sur la surface de l'acier ^[20] et créent ainsi une charge négative qui devient susceptible d'attirer l'inhibiteur sous sa forme cationique et faciliter son adsorption ^[13, 21, 22, 23].

Si on considère la cystéine, la présence du groupement, $\text{CH}_2 - \text{S} - \text{H}$ comme le montre la figure (V. 23), dans la chaîne latérale, lui confère quelques propriétés des thiols ($\text{R} - \text{S} - \text{H}$). Parmi ces dernières citant en particulier l'effet électronique donneur ^[21], faisant de lui une base molle selon la théorie des acides et des bases de Pearson ^[24]. Ce caractère permet à la cystéine d'avoir des complexes superficiels selon la théorie de la chélation proposés par différents auteurs ^[17,18]. De ce fait, un processus de complexation peut être à l'origine des taux d'inhibition observés.

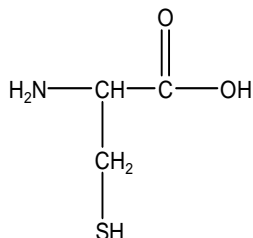


Figure V. 23 Structure développée de la Cystéine

Si on reprend les diagrammes d'impédance présentés ci-dessus, nous avons noté que dans le cas de l'arginine ces derniers présentaient une seule boucle capacitive correspondant au phénomène de transfert de charge. Ceci indique que l'arginine ne s'adsorbe pas sur la surface du métal. Le petit écart présenté au niveau de valeurs de la résistance de transfert de charge R_t (R_p) en présence de 1000 ppm d'arginine par rapport aux valeurs données sans inhibiteur peut être expliqué par le déplacement du pH du milieu avec l'adjonction de l'inhibiteur basique (arginine), amenant le métal dans une zone où la corrosion est ralenti, comme le prédit le diagramme de Pourbaix ^[10].

Par ailleurs l'atome de soufre que porte la méthionine dans sa chaîne latérale est moyennement nucléophile mais pas du tout basique. Cela rend ce dernier peu polaire et peu réactif et par conséquent, l'effet inhibiteur donné par la méthionine est pratiquement nul.

• **Circuit électrique équivalent**

Après l'exposé des résultats expérimentaux, nous tenterons dans les paragraphes suivants de présenter une approche pour décrire le comportement de l'interface métal / inhibiteur / NaCl 3%, par un schéma de circuit électrique équivalent.

L'ajustement des diagrammes d'impédance électrochimique nous a permis de proposer un circuit électrique équivalent (figure V.24) qui correspond bien à l'interface électrochimique étudiée.

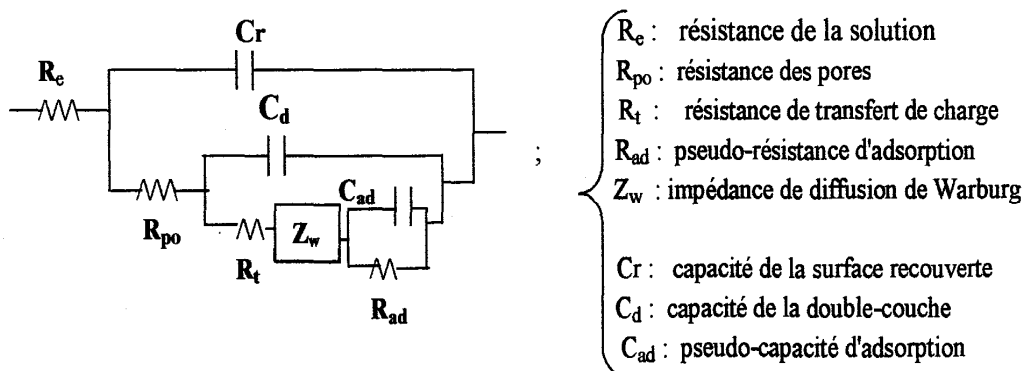


Figure V. 24 Circuit électrique équivalent de l'interface : acierXC18 au contact de NaCl 3 % en présence de différents inhibiteurs à base d'acides aminés.

V. 3. 2 Comportement de l'acier XC18 en présence de l'histidine et de la cystéine

Les résultats exposés dans le paragraphe précédent, montrent que parmi la série d'acides aminés testés, seuls la cystéine et l'histidine présentent un effet inhibiteur relativement intéressant après une durée d'immersion de 2 heures.

Notons que pour ces deux inhibiteurs la concentration optimale est voisine de 500 ppm. De ce fait, la suite de la caractérisation électrochimique est consacrée au comportement de l'acier XC18 en contact de solution de NaCl 3%, en présence de ces deux produits inhibiteurs. L'étude est ainsi réalisée par différentes techniques électrochimiques, à savoir : l'analyse de la caractéristique courant tension, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la gravimétrie. L'influence des conditions hydrodynamiques est aussi examinée grâce à l'électrode à disque tournant.

V. 3. 2. 1 Courbes de polarisation et effet de l'agitation

V. 3. 2. 1. 1 Courbes de polarisations cathodique et anodique

Les courbes de polarisations sont enregistrées en partant du potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s, vers le domaine cathodique et aussi vers le domaine anodique.

Notons ici, que l'électrode de travail est préalablement immergée dans la solution corrosive durant 2 heures en absence et en présence des produits inhibiteurs.

La figure (V. 25) présente les caractéristiques courant-tension en direction *cathodique* enregistrées avec et sans inhibiteurs. On peut noter sur cette figure que l'addition de 500 ppm de la cystéine ou de l'histidine dans le milieu corrosif se traduit par une diminution de la densité de courant, plus particulièrement en présence de l'histidine. Autrement dit, cette diminution correspond à la diminution de la vitesse de corrosion.

Notons sur cette figure que le palier de diffusion propre au dioxygène dissous est visible avec l'ajout de chacun des inhibiteurs.

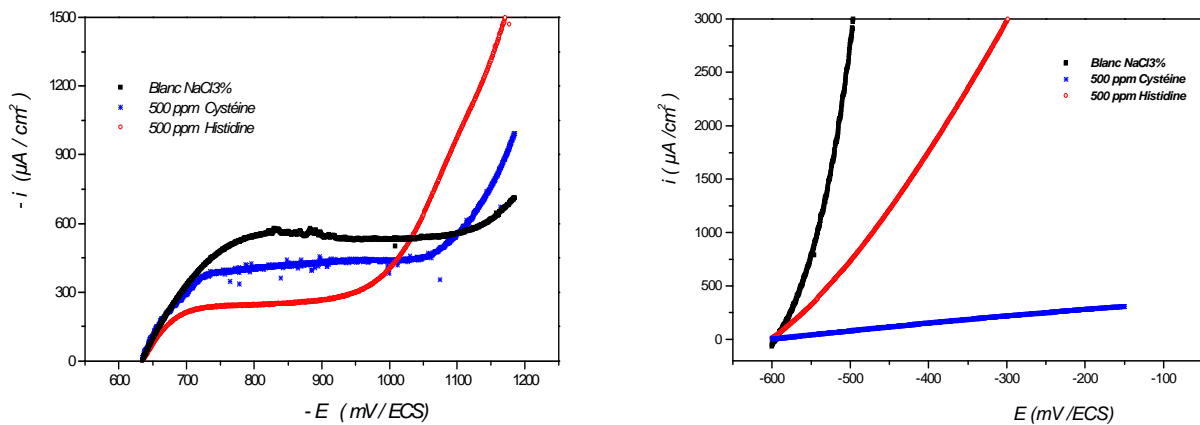


Figure V. 25 et 26 Courbes de polarisation *cathodiques* (25) et *anodique* (26) de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3% en absence et en présence 500 ppm de cystéine et de l'histidine. $\Omega = 750 \text{ tr/min}$; temps d'immersion = 2 heures

Les courbes potentiodynamiques dans le domaine *anodique* (figure V.26), en absence et en présence des inhibiteurs, montrent une diminution notable du courant anodique après l'ajout de 500 ppm des produits inhibiteurs surtout pour la cystéine où le courant reste pratiquement constant dans un large domaine de potentiel anodique. Ceci pourrait correspondre à la forte adsorption de la cystéine sur les sites anodiques de la surface métallique tout en bloquant la dissolution du métal.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, qu'en absence de l'inhibiteur, le contrôle cinétique est de type diffusionnel et que la densité de courant de corrosion est égale à la densité de courant limite de diffusion. Lorsqu'on ajoute dans le milieu 500 ppm en inhibiteur, le contrôle devient mixte ; la densité de courant de corrosion est alors déterminée par extrapolation au potentiel de corrosion de la droite de Tafel corrigée de la diffusion.

V. 3. 2. 1. 2 Influence de la vitesse de rotation (Ω)

L'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue du film d'inhibiteur est incontournable. En effet, c'est un paramètre principal qui conditionne le transport de matière à l'interface. De plus, l'hydrodynamique est responsable des contraintes de cisaillement, plus on moins importantes, suivant l'écoulement de la solution au niveau de la surface active.

En général, la vitesse de rotation influe défavorablement sur les performances d'un inhibiteur de corrosion notamment lorsque des régimes turbulents sont atteints. Pour notre part, nous avons réalisé cette étude en régime laminaire ($Re \ll 10^4$).

La figure (V. 27) présente la caractéristique courant tension en direction cathodique de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3% en présence de 500 ppm en histidine. L'enregistrement des courbes s'effectue après 2 heures d'immersion pour différentes vitesses de rotation de l'EDT.

Notons que l'histidine a déjà montré des propriétés intéressantes dans le sens cathodique.

L'effet des conditions hydrodynamiques, figure (V. 27), se traduit de manière claire sur le palier de diffusion du dioxygène dissous. En effet, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, la densité de courant de diffusion augmente également. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation du transport de masse du dioxygène dissous vers l'interface. Autrement dit, l'augmentation de la vitesse de rotation est défavorable pour l'action inhibitrice de l'histidine.

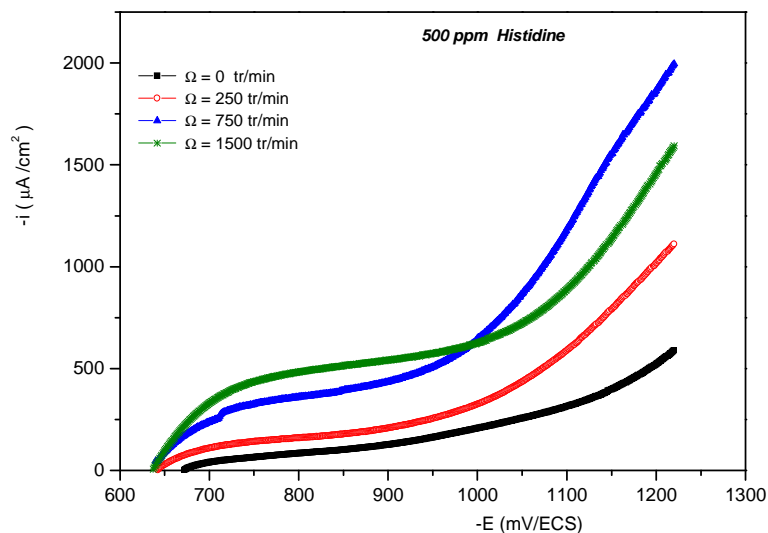


Figure V. 27 Caractéristiques courant-tension cathodiques de l'acier dans une solution de NaCl 3%; [Histidine] = 500 ppm. Influence de Ω

Critère de LEVICH

La figure (V. 28), présente les variations de la densité de courant limite de diffusion i_L relevé à -800 mV/ECS en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode plongée dans la solution de NaCl 3%, en absence et en présence de 500 ppm d'histidine. L'examen de cette figure, montre que la droite présente un écart par rapport à la droite déterminée à partir de l'équation de Levich ($I = K \Omega \omega^{1/2}$). Cela peut être expliqué par le fait que le processus cathodique n'est pas contrôlé par la diffusion pure. Un autre processus (adsorption, réaction chimique, diffusion à travers une couche poreuse) est couplé avec la diffusion. Aussi, on remarque un affaiblissement de la pente de la droite de Levich, en présence de l'inhibiteur. Ceci peut être lié à une diminution de la surface active du métal.

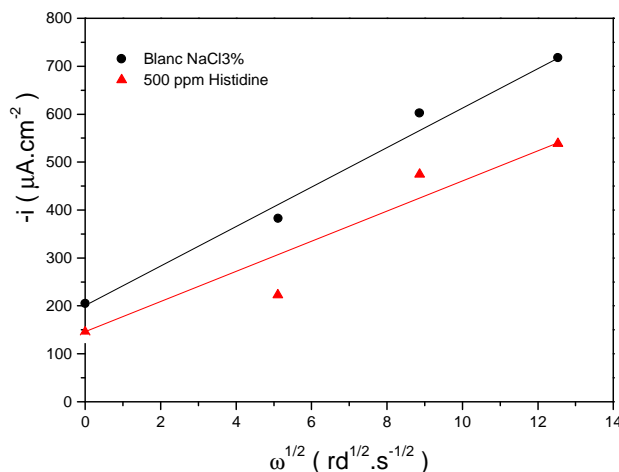


Figure V. 28 Tracés de Levich de l'acier XC18 dans une solution de NaCl à 3%, en absence et présence de 500ppm de l'histidine.

- **Critère de Koutchy-Levich**

La figure (V. 29) présente la variation de l'inverse de la densité de courant $1/i_L$ en fonction de l'inverse de la vitesse de rotation de l'électrode $1/\omega^{1/2}$. On peut remarquer que l'ordonnée à l'origine est non nulle ; ce qui correspond à l'existence d'une composante non diffusionnelle du courant. Ce qui nous laisse prévoir un blocage de la surface et/ou une diminution de la vitesse de réaction sur les sites actifs.

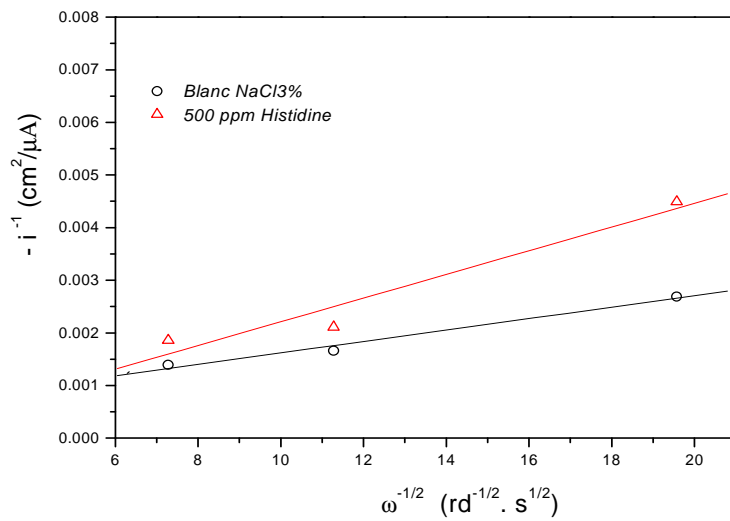


Figure V. 29 Tracés de Koutchy-Levich de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3%, en absence et en présence de 500 ppm de l'histidine

V. 3. 2. 2 Spectres d'impédance électrochimique

La figure (V. 30) présente les diagrammes d'impédances enregistrés sur une électrode d'acier XC18 en contact d'une solution de NaCl 3% en présence de 500 ppm d'histidine et pour un temps d'immersion de 2 heures. Cette figure met en évidence l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail sur le processus cinétique

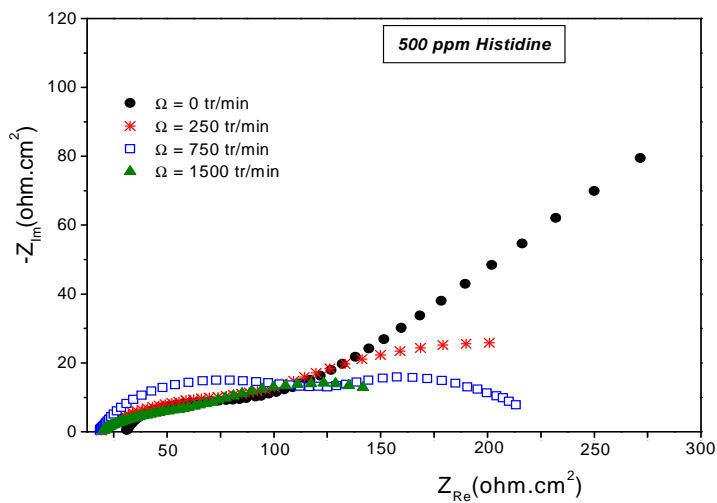


Figure V. 30 Diagrammes de Nyquist de l'acier XC18 dans NaCl 3%; [histidine]=500 ppm ; t = 2h. Influence de Ω .

On constate sur ces diagrammes la contribution des conditions hydrodynamiques. En effet, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, une diminution du diamètre des boucles capacitives ou diminution de la résistance de polarisation (R_p) est observée. Ceci traduit une activation du processus électrochimique. Autrement dit, l'augmentation de Ω favorise le processus de corrosion.

V. 3. 2. 3 Etude gravimétrique

Pour les mesures de perte de poids, des éprouvettes sous forme de petites plaques rectangulaires d'acier au carbone sont utilisées. Ces dernières, ayant un poids moyen de 3.21g sont préalablement polis avec du papier abrasif ensuite rincées avec de l'eau distillée puis dégraissées avec l'acétone sous ultra sons et enfin séchées et pesées.

Les échantillons ainsi préparés sont immergés pendant *20 jours* dans des solutions de NaCl 3%, en absence et en présence de 500 ppm des produits inhibiteurs à base de cystéine et de l'histidine. Après la durée d'immersion, les éprouvettes sont retirées du milieu, lavées avec de l'eau distillée et séchées dans l'étuve. L'efficacité d'inhibition est évaluée par l'équation suivante [25] :

$$IE \% = \left[1 - \frac{\Delta P_{inh}}{\Delta P_{corr}} \right] * 100 \quad (V. 6)$$

avec :

ΔP_{corr} : perte de poids dans le milieu corrosif en absence d'inhibiteur, en mg/cm^2

ΔP_{inh} : perte de poids dans le milieu corrosif en présence d'inhibiteur, en mg/cm^2

Les valeurs de la perte en métal (ΔP) et l'efficacité d'inhibition de corrosion ($IE\%$), en absence et en présence des deux produits inhibiteurs (l'histidine et la cystéine) sont reportées dans le tableau (V. 9) :

Electrolyte	[inhibiteur](ppm)	ΔP (mg/cm^2)	Efficacité ($IE\%$)
Blanc NaCl 3%	0	625	--
NaCl 3% + Cystéine	500	260	58.4
NaCl 3% + Histidine	500	315	49.6

Tableau V. 9 Perte de poids et efficacité d'inhibition de l'histidine et de la cystéine, après 20 jours d'immersion de l'acier XC18 dans la solution NaCl 3%

Ce tableau montre que la perte de poids présentée dans le cas de la solution sans inhibiteur est importante. L'addition des inhibiteurs a provoqué une diminution de la dissolution du métal. Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues en présence des deux acides aminés montrent une protection plus au moins importante de la surface du métal. Notons que ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par les mesures d'impédance électrochimiques (après 2 heures d'immersion).

V. 3. 2. 4 Mode d'adsorption

Plusieurs modes d'adsorption peuvent être envisagés pour expliquer les relations entre la structure de la molécule et les propriétés inhibitrices qui ont lieu à la surface du métal.

La figure (V. 31), suggère que l'adsorption superficielle de la cystéine à la surface du métal se fait à travers les doublets électroniques non-liants de l'atome de soufre (S) ou par la charge négative de l'atome d'oxygène (O⁻) ou aussi à travers la charge positive des groupements d'ammonium. De plus, la formation des liaisons électrostatiques par pont d'hydrogène entre les molécules d'inhibiteurs apporte vraisemblablement une certaine stabilité au film inhibiteur.

Il faut signaler aussi que les ions de chlorure contribuent à la stabilité du film en neutralisant partiellement les groupements d'ammonium quaternaires de la molécule.

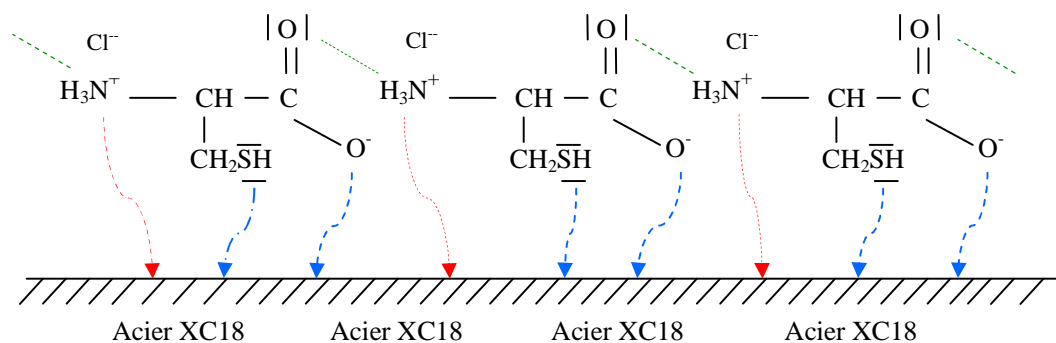


Figure V. 31 Schéma simplifié de l'adsorption de la cystéine à la surface de l'acier XC18 en milieu NaCl 3%

La figure (V. 32), propose le mode probable de l'action inhibitrice de l'histidine sur la surface métallique. L'adsorption de l'histidine peut avoir lieu grâce aux électrons π des doubles liaisons du cycle hétéroatomique. La charge négative que porte l'atome d'oxygène du groupement carboxyle et la charge positive que porte le groupement ammonium, peuvent aussi contribuer à l'adsorption.

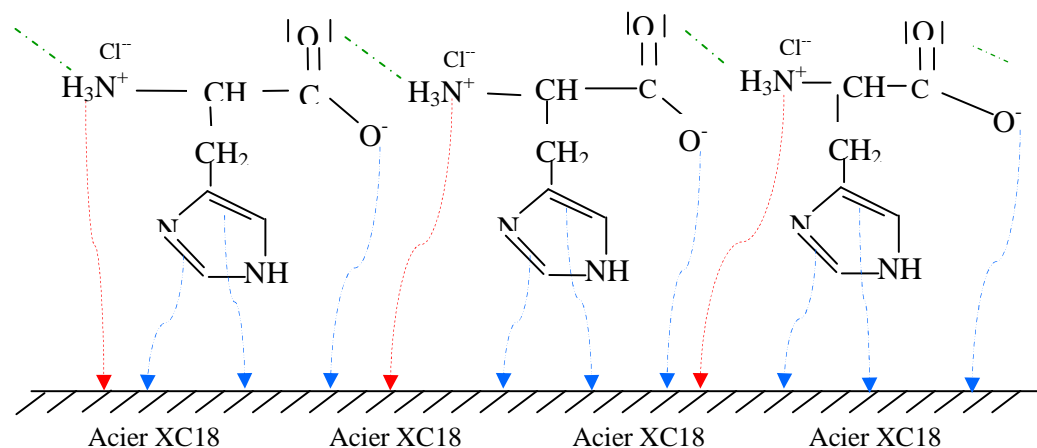


Figure V. 32 Schéma simplifié de l'adsorption de l'histidine à la surface de l'acier XC18 en milieu NaCl 3%.

V. 4 Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion d'un acier au carbone, type XC18 en milieu NaCl à 3% en poids, montrent que le phénomène de corrosion est gouverné par le transport de matière, particulièrement la diffusion du dioxygène dissous comme l'a indiqué les courbes de polarisation cathodiques obtenues en milieu aéré et en milieu désaéré.

La caractéristique courant-tension, a montré que l'augmentation du temps d'immersion fait diminuer la hauteur du palier de diffusion qui correspond au courant de corrosion et qui peut être expliqué par la formation d'une couche de produit de corrosion à la surface du métal. Aussi, nous avons noté qu'avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, la hauteur de ce palier augmente, ce qui favorise la dissolution de l'acier.

La variation de la densité du courant de diffusion avec la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode, nous a permis de constater que le lieu géométrique des points expérimentaux est une

droite ne passant pas par l'origine. Ce résultat peut être expliqué par la formation, à E_{Corr} et à son voisinage, d'un film superficiel de produits de corrosion. Celui-ci agit comme une barrière de diffusion et entraîne un affaiblissement de l'activité de la surface.

Avec les spectres d'impédance électrochimique, nous avons noté sur les diagrammes de Nyquist, l'apparition de deux boucles capacitives qui se distinguent au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. De plus, les diamètres des deux boucles augmentent avec le temps d'immersion et par conséquent une évolution de la résistance de polarisation est observée.

Certains auteurs [26, 27] expliquent que le transport du dioxygène dissous du sein de la solution vers la surface d'électrode, intervient non seulement en phase liquide par diffusion convective, mais aussi par diffusion moléculaire à travers la couche de produit de corrosion.

Après l'ajout des inhibiteurs, une certaine réduction de la vitesse de corrosion est observée en fonction du temps d'immersion. Deux acides aminés en l'occurrence, la cystéine et l'histidine ont donné une meilleure efficacité d'inhibition par rapport aux autres acides aminés testés. Les courbes de polarisation dans le sens cathodique et dans le sens anodique ont montré une action cathodique de l'histidine et une certaine action anodique de la cystéine. Nous avons noté qu'en présence de ces deux inhibiteurs, le phénomène de diffusion du dioxygène est toujours omniprésent.

Les mesures gravimétriques quant à elles, ont montré que l'ajout de chacun des deux inhibiteurs provoque une diminution de la vitesse de dissolution du métal. Les valeurs d'efficacité d'inhibition données par ces mesures montrent une protection plus au moins importante de la surface du métal et qui sont en accord avec les valeurs obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le mode d'adsorption de ces deux inhibiteurs, suggère que la fixation des molécules à la surface du métal se fait à l'aide des doublets électroniques non liants des hétéroatomes (soufre) dans le cas de la cystéine ou à travers les électrons π des doubles liaisons des hétérocycles dans le cas de l'histidine.

La charge négative que porte l'atome d'oxygène du groupement carboxyle et la charge positive que porte l'atome d'azote du groupement ammonium, peuvent aussi contribuer à l'adsorption de ces deux produits inhibiteurs.

Références Bibliographiques

- [1] T. Shibata, G. Okamoto, A. Murao et T. Tsuchida *Trans. Iron and steel Inst. Japan* 9,239 (1969)
- [2] J. Pagetti et J. Talbot . *Corros. Sci.*, 11, 65 (1971)
- [3] R.D. Armstrong, A. Coates. *J. Electroanal. Chem.*, 50, 303 (1974)
- [4] D.D. Mac Donald, B.C. Syrett, S.S. Wing. *Corrosion*, 35, 367 (1979)
- [5] M. Duprat. *Thèse de doctorat*, INP -Toulouse (1981)
- [6] A. Bonnel. *Thèse Docteur - Ingénieur*, INP - Toulouse (1981)
- [7] M. Roche. *Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers, T.1*, Edit Technip. Paris (1978)
- [8] T. Thi Tuyet Mai. *Thèse de doctorat*, Grenoble (1990)
- [9] *Corrosion Handbook* . Ed. H. Uhlig and sponsored by Electrochemical Society, ING. New York (1948)
- [10] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Editions Gauthier. Villars (1963)
- [11] F. Moran. *Thèse de doctorat 3ème cycle*, INP -Toulouse (1984)
- [12] R. C. Weast "*Hand book of chemistry and physics*". 57 Edit. CRC press (1976)
- [13] B. E. Conway "*Electrochemical data* " Elsevier Publishing Company. Amsterdam(1952)
- [14] D.A. Franck-Kamenetsky "Diffusion and heat exchange in chem. Kinetics" Princeton Univ. Press (1955)
- [15] V.G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice-Hall, Inc.: Englewood Cliffs, New Jersey (1962)
- [16] B. T Ellison and I. Cornet *J. Electrochem. Soc.*, 118, 68 (1971)
- [17] M. Duprat, N. Bui, F. Dabosi. *J. Appl. Electrochem.* , 8, 455 (1978)
- [18] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Keddam et B. Tribollet . *J.Electrochem. Soc.* 130, 753 (1983)
- [19] İ. Dehri , M. Özcan, *Mater. Chem. Phys.*, 98, 316 (2006)
- [20] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* , 45, 33 (2003)
- [21] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée. *Corros. Sci.* , 42, 703 (2000)
- [22] A. S. Fouda, H. A. Moustafa, F. Eltaib, G. Y. Elwady. *Corros. Sci.*, 47, 1988 (2005)
- [23] D. A. Frank, Kamenetsky. *Diffusion and heat exchange in chem. kinetic*. Princeton univ. press (1995)
- [24] F. B. Crowork, W. W. Frenie, P. A. Andrezzi. *Corrosion*, 45, 1007 (1989)
- [25] Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, *Prog. Org. Coat.* 50 , 144 (2004)
- [26] F. Mansfeld, K. Oldham. *Corros. Sci.*, 11, 787 (1971)
- [27] C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam and J.C. Lestrade. *J. Electroanal. Chem.*, 28, 57 (1970)

Chapitre VI

Inhibition de la corrosion de l'acier par des acides aminés en milieu H_2SO_4 , 1mol. L^{-1}

Sommaire

VI. 1	Pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu H_2SO_4, 1mol.L^{-1}	121
VI. 2	Mode d'action et isothermes d'adsorption	130
VI. 2. 1	Mode d'action.....	130
VI. 2. 2	Isothermes d'adsorption.....	132
VI. 3	Comportement en présence de la cystéine	136
VI. 3. 1	Effet de la concentration.....	136
VI. 3. 2	Isothermes d'adsorption.....	138
	• Isotherme de Langmuir.....	138
	• Isotherme de Flory-Huggins.....	139
	• Isotherme de Frumkin.....	141
VI. 3. 3	Mécanisme d'action de la cystéine.....	142
VI. 4	Conclusion	143
	Références Bibliographiques	145

VI. 1 Pouvoir inhibiteur des acides aminés en milieu H₂SO₄, 1mol. L⁻¹

Nous présentons, dans les paragraphes suivants, les résultats obtenus lors de l'évaluation de l'effet inhibiteur de cinq acides aminés, en l'occurrence : L- Cystéine, L- Histidine, L- Arginine, L- Tryptophane, et L-Méthionine ; lorsqu'ils sont introduits dans une solution d'acide sulfurique 1 molaire au contact d'un acier XC 18. Nous avons cherché à déterminer le mode d'adsorption de ces acides aminés et leur comportement vis-à-vis de la corrosion de cet acier doux en milieu acide concentré. Un but important de l'étude menée dans le cadre de cette thèse était de caractériser le pouvoir inhibiteur de certaines molécules non toxiques et biodégradables vis-à-vis de la corrosion de l'acier lorsqu'il est en contact d'un milieu acide naturellement aéré.

Le comportement de l'interface acier XC18 / solution a été étudié par différentes techniques électrochimiques telles que la résistance de polarisation (R_p), les courbes potentiodynamiques (tracé de Tafel (MT)) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Cependant, les résultats présentés dans ce chapitre concernent l'analyse de l'interface par spectroscopie d'impédance électrochimique vu que cette technique est puissante et bien adaptée pour la caractérisation électrochimique ^[1,2].

Les structures des espèces chimiques (acides aminés) utilisées dans le cadre de cette étude ainsi que les conditions opératoires de caractérisation électrochimique sont présentées sur les tableaux IV. 2 et IV. 3 du Chapitre IV.

Les figures VI. 1, VI. 2, VI. 3, VI. 4 et VI. 5 présentent les diagrammes d'impédance enregistrés, dans les deux plans (Nyquist et Bode) pour les cinq acides aminés testés. A cet effet, les concentrations retenues pour cette étude sont fixées à 25, 50 et 100 ppm. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés après une immersion d'une heure en circuit ouvert.

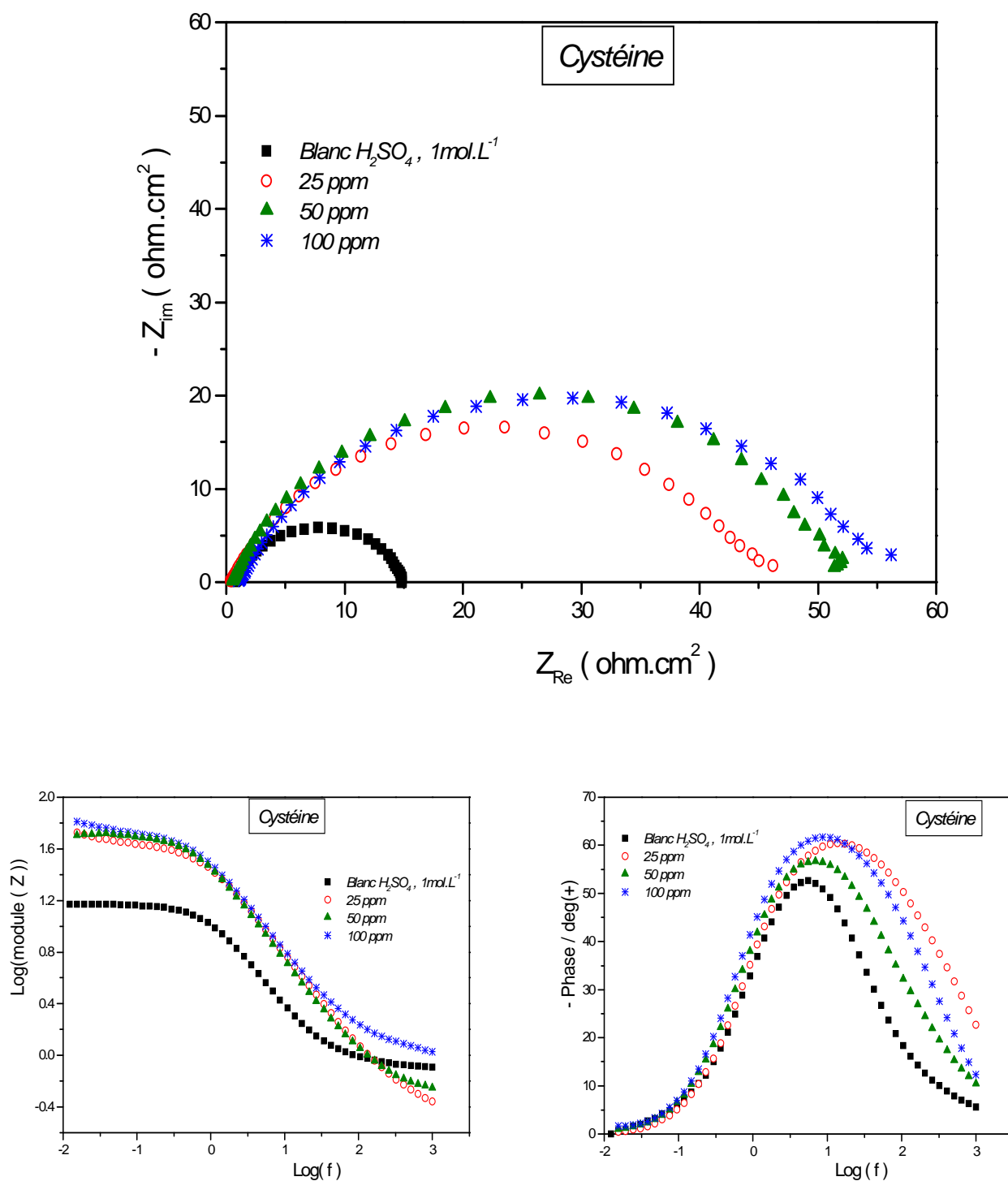


Figure VI. 1 Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4 1mol.L^{-1} ; [Cystéine] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750 \text{ tr/min}$; $T = 30^\circ\text{C}$.

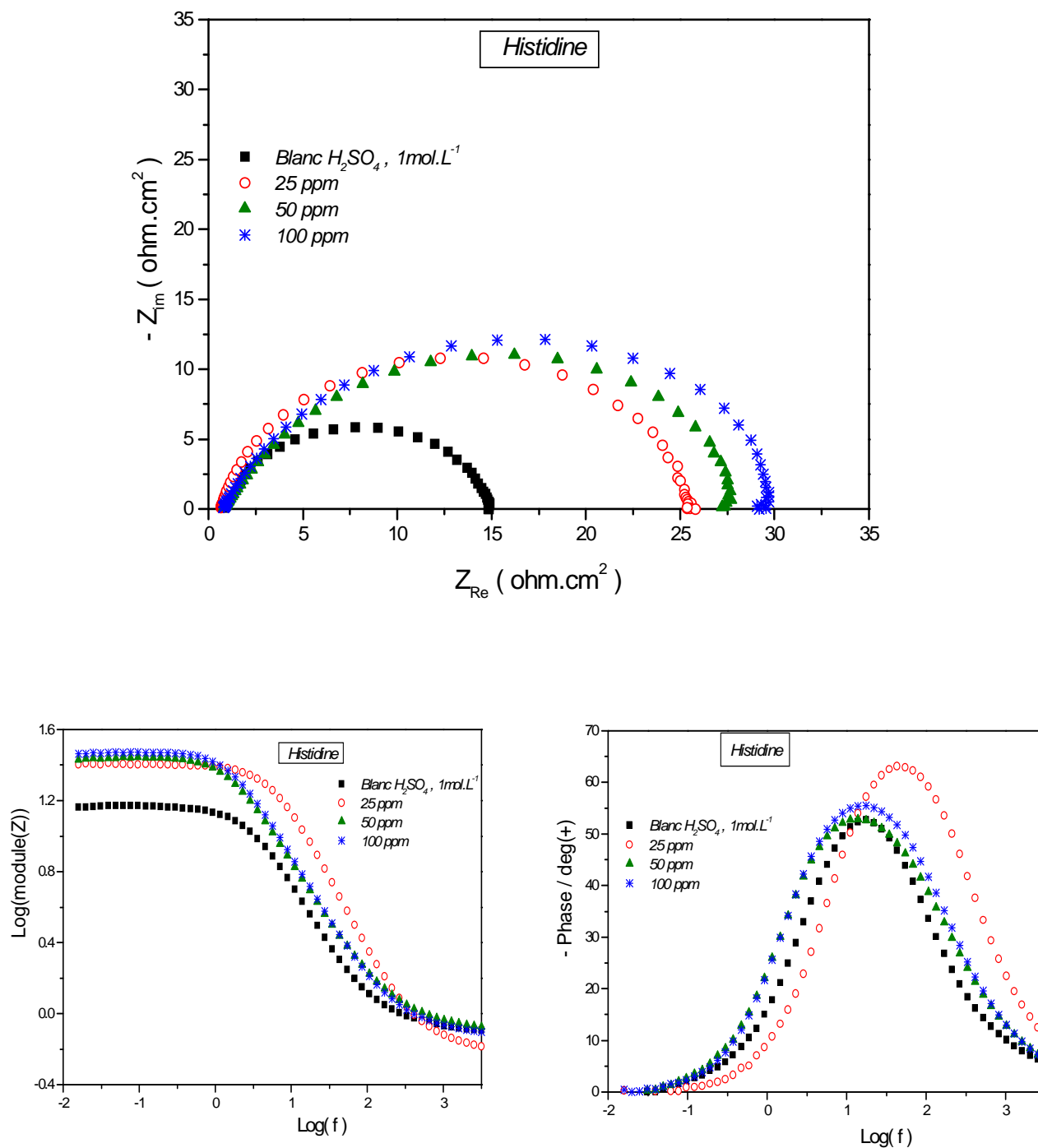


Figure VI. 2 Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; [Histidine] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750$ tr/min; $T = 30^\circ\text{C}$.

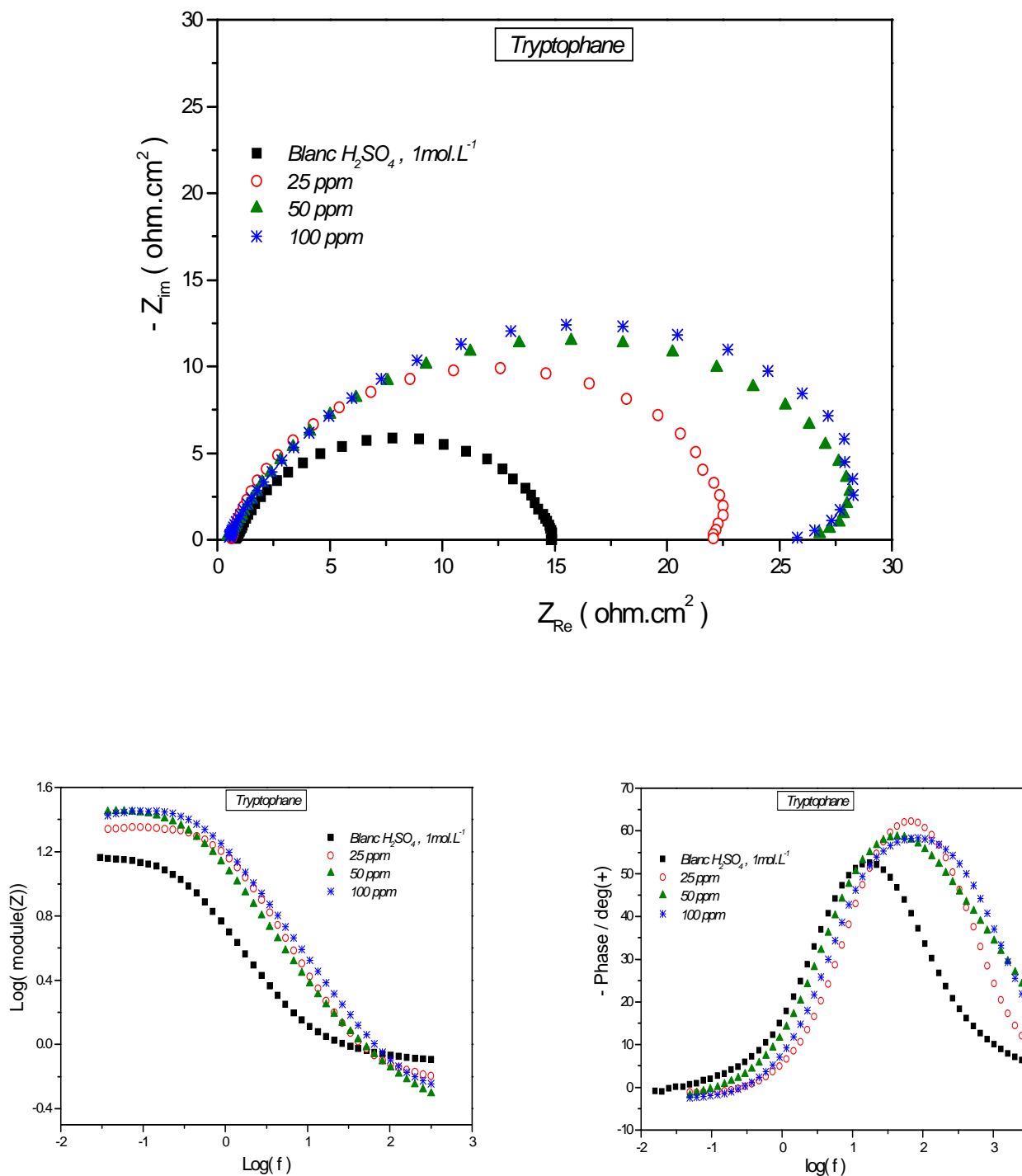


Figure VI. 3 Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC dans H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; [Tryptophane] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750$ tr/min; $T = 30^\circ\text{C}$.

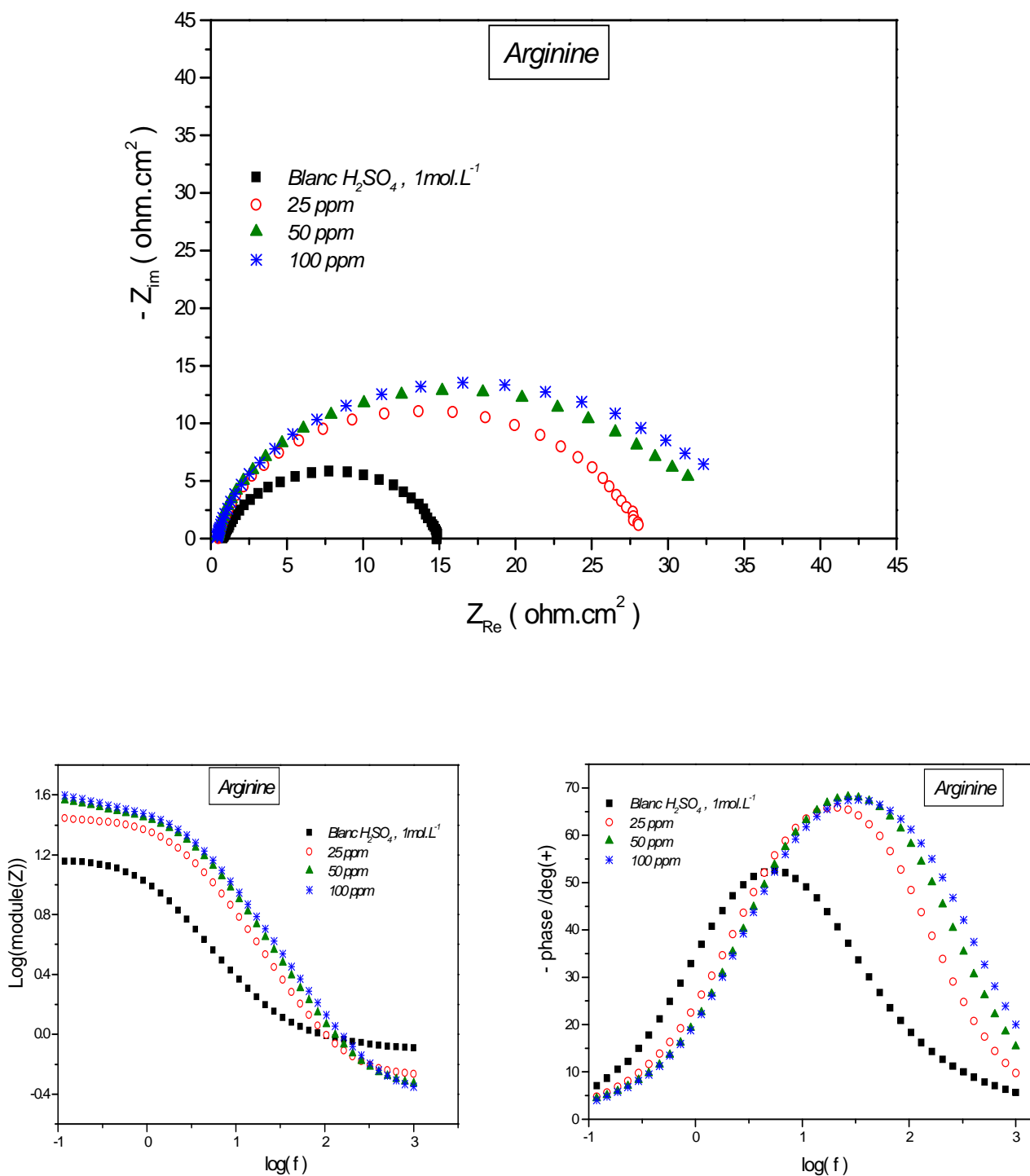


Figure VI. 4 Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4 1mol.L^{-1} ; [Arginine] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750$ tr/min; $T = 30^\circ\text{C}$.

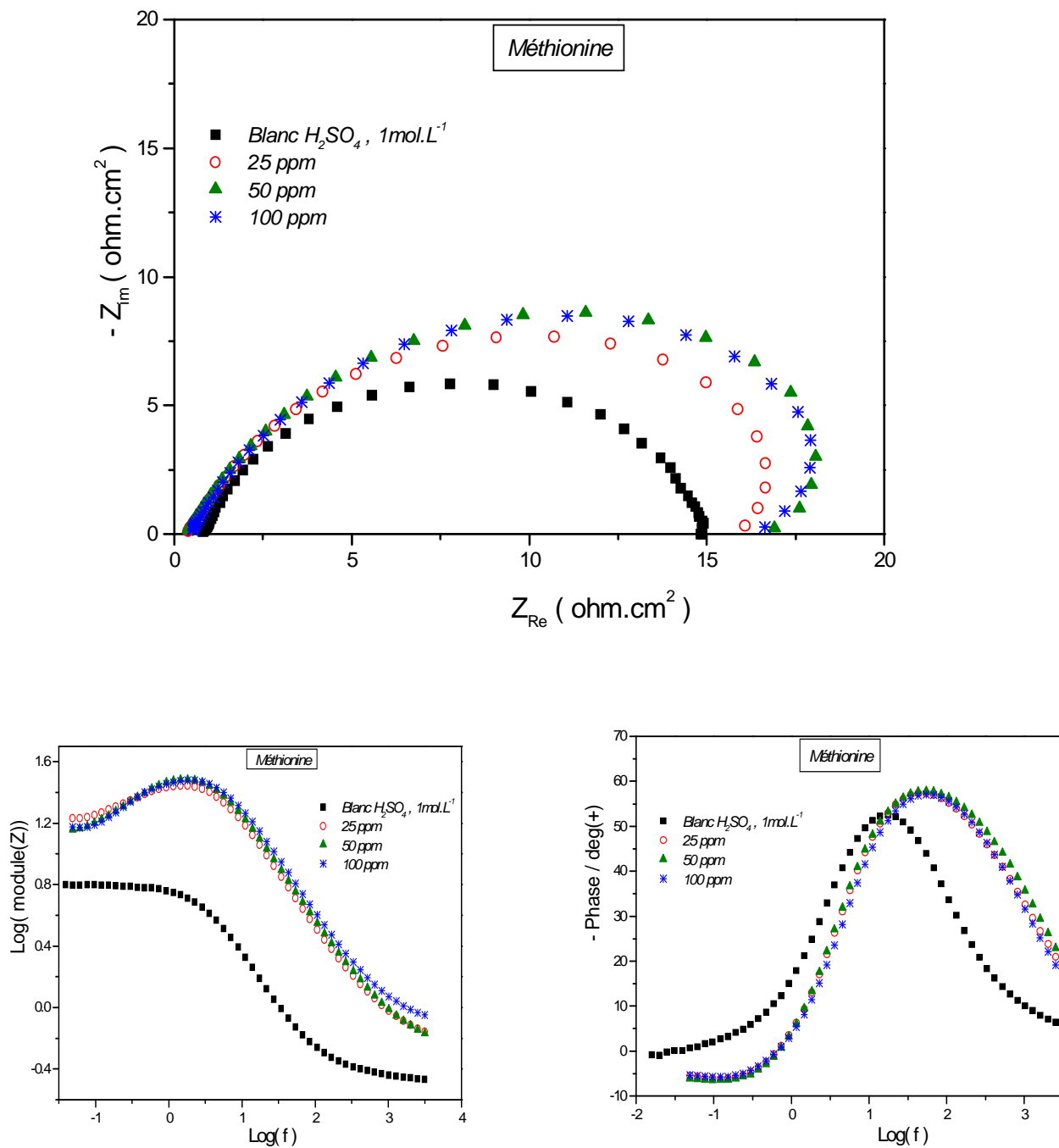


Figure VI. 5 Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; [Méthionine] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750 \text{tr/min}$; $T = 30^\circ\text{C}$.

Les figures VI. 1, VI. 2, VI. 3, VI. 4 et VI. 5 montrent, dans le plan de Nyquist, des demi cercles plus ou moins aplatis, suivis à basse fréquence par de très petites boucles inductives, caractéristiques des milieux sulfuriques où un phénomène de relaxation d'intermédiaires adsorbés a lieu^[3], simultanément avec l'adsorption des anions^[4] tels que les ions sulfate (SO_4^{2-}).

Le phénomène d'aplatissement est toujours constaté avec ou sans inhibiteur. L'hétérogénéité de la surface du métal, d'après Growcock et al^[5], peut être responsable de ce phénomène. Aussi, l'effet inhibiteur des acides aminés peut être attribué à l'augmentation du diamètre des boucles capacitives en fonction de l'accroissement progressif de la concentration.

Les diagrammes d'impédances dans le plan de Bode, présentent une allure d'une seule constante de temps, indiquant la prédominance du phénomène d'activation dans le processus électrochimique.

Le circuit électrique équivalent de type ($R_s [R_p (Q_{dl})]$), présenté sur la figure VI.6, s'adapte bien avec nos résultats expérimentaux.

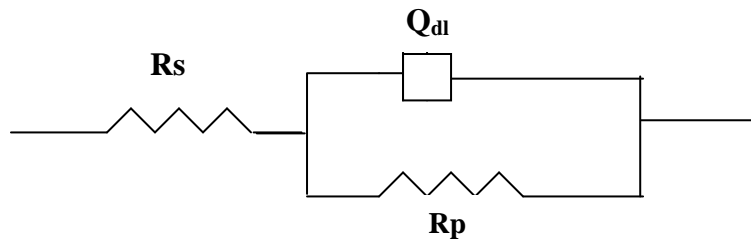


Figure VI. 6 *Circuit électrique équivalent de l'acier XC18 / H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; en absence et en présence des acides aminés. $\Omega = 750$ tr/min.*

Dans le circuit électrique équivalent, on a utilisé Q_{dl} ou l'élément de phase constante (CPE) à la place de la capacité de double couche électrique (C_{dl}). Cette composante électrique peut être calculée à l'aide de la relation^[6] suivante:

$$Q_{dl} = \frac{C}{(j.w)^\alpha} \quad (\text{VI. 1})$$

où C est une constante qui dépend de la spécificité du système analysé, j est une unité de la partie imaginaire ($\sqrt{-1}$), w la fréquence angulaire et α est un coefficient qui varie entre 0 et 1.

La signification physique de la CPE a été discutée par plusieurs auteurs et elle peut être utilisée pour compenser la non homogénéité de la surface métallique^[6, 7]. Aussi, la CPE tient

compte, en plus de la capacité de double couche électrique (C_{dl}), de la capacité de la couche adsorbée (C_{ads}) ainsi que des différents processus faradiques qui ont lieu à travers les défauts du film ou à travers ses pores [8].

Le tableau VI. 1, présente les grandeurs physiques évaluées à partir des diagrammes d'impédance ainsi que l'efficacité (**IE%**) d'inhibition des acides aminés testés en fonction de la concentration.

Solution	[Inhib] (ppm)	E_{corr} (mV/ESS)	Rs (Ohm.cm ²)	Rp (Ohm.cm ²)	Q_{dl} (μF/cm ²)	n	IE(%)
Blanc : H ₂ SO ₄ , 1mol.L ⁻¹	0	-918	0.78	14.9	710.37	0.89	---
L- Cystéine	25	-904	1.05	45.06	368.05	0.81	66.9
	50	-902	1.23	53.40	356.15	0.82	72.09
	100	-892	1.08	55.30	344.30	0.83	73.05
L- Histidine	25	-924	0.93	25.74	627.48	0.91	42.12
	50	-921	1.19	28.56	647.70	0.87	47.83
	100	-933	1.38	30.45	619.20	0.90	51.06
L-Tryptophane	25	-912	0.79	23.08	411.84	0.93	35.44
	50	-917	0.79	28.46	406.50	0.86	47.64
	100	-904	0.89	29.41	402.75	0.91	49.33
L- Arginine	25	-925	0.91	28.10	347.7	0.85	46.97
	50	-931	1.10	35.07	268.45	0.80	57.50
	100	-920	0.93	37.20	271.93	0.82	59.94
L-Méthionine	25	-903	0.81	16.60	533.22	0.91	10.24
	50	-897	0.83	18.43	574.24	0.95	19.15
	100	-903	0.79	17.90	527.52	0.95	16.75

Tableau VI. 1 Paramètres Physiques extraits des diagrammes d'impédance et efficacité d'inhibition, avec 25, 50 et 100 ppm en acides aminés; $\Omega = 750$ tr/min.

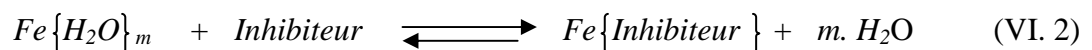
L'analyse des résultats présentés dans le tableau VI. 1, montre que :

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}), mesuré en circuit ouvert (OCP), n'est pas fortement modifié après l'ajout des produits inhibiteurs. Il se déplace légèrement vers les valeurs anodiques dans le cas de la cystéine, tryptophane et méthionine. Par contre un léger déplacement cathodique est observé dans les cas de l'arginine et l'histidine.

De manière globale, on peut estimer une action inhibitrice mixte pour l'ensemble des acides aminés testés.

- La résistance de la solution (R_s) est très faible dans le cas de la solution à blanc d'H₂SO₄, 1mol.L⁻¹. Ceci indique la forte conductivité électrique de la solution corrosive. Après l'addition des inhibiteurs, les valeurs de R_s augmentent très légèrement. Ce cas est généralement observé quand on ajoute une substance organique dans une solution électrolytique aqueuse.
- La résistance de polarisation (R_p) augmente en fonction de la concentration des substances inhibitrices. Ceci revient au renforcement de la résistance de transfert de charge du métal et caractérise un comportement inhibiteur, relativement variable en efficacités, pour les acides aminés utilisés.
- Les valeurs de Q_{dl} chutent suite à l'effet inhibiteur des acides aminés. Ceci est vraisemblablement dû à l'action de blocage de la surface active ^[6] du métal exercée par les produits inhibiteurs.

Ces résultats peuvent être expliqués, encore, par l'élimination des molécules de (H₂O), de la surface métallique et l'adsorption simultanée de l'inhibiteur ^[5], selon à la réaction ci-dessous :



- Le facteur de correction de la capacité de double couche électrique (n), varie entre 0,8 et 0,95. Ces valeurs indiquent ^[9] la dominance du transfert de charge sur les autres processus électrochimiques. Il est à noter que ce facteur de correction, appelé aussi facteur d'aplatissement des demi cercles de Nyquist, est fonction de l'état de surface métallique et de son hétérogénéité ^[6,7, 9].

- Les valeurs de l'efficacité d'inhibition (*IE%*), comme le montre le tableau VI.1, augmentent en fonction de la concentration des produits inhibiteurs. Un classement en fonction de cette efficacité peut être obtenu comme suit :

L- Cystéine > L- Arginine > L-Histidine > L-Tryptophane > L-Méthionine.

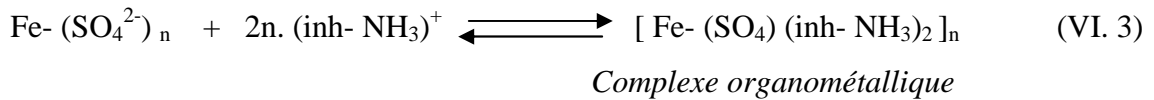
VI. 2 Mode d'action et isothermes d'adsorption

VI. 2. 1 Mode d'action

Le mode d'action de l'inhibiteur en milieu acide peut être interprété en tenant compte des relations entre sa structure moléculaire et ses propriétés inhibitrices. Dans ce sens, plusieurs mécanismes ^[10, 11] peuvent être envisagés:

- Le produit inhibiteur fait une sorte d'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.
- La fixation sur la surface du métal se fait à travers des liaisons par l'intermédiaire d'électrons des doublets libres ou doublets π de la molécule inhibitrice ainsi que la formation possible des complexes organométalliques à la surface.
- L'adsorption se fait par l'extrémité hydrophile, alors que la partie hydrophobe s'oriente vers la solution électrolytique.
- L'inhibiteur agit en formant une couche adsorbée à la surface du métal dont l'épaisseur ne dépasse pas une couche mono moléculaire qui bloque la décharge des ions H^+ et la dissolution du métal.

Dans notre cas, la charge de la surface métallique (acier XC18) en milieu H₂SO₄ est positive (+) ^[12], une adsorption spécifique des ions SO_4^{2-} , crée un excès de charges négatives (-), ce qui favorise l'adsorption des cations organiques ^[13]. Cette adsorption par l'intermédiaire des cations ammonium quaternaire ($-- NH_3^+$) a pour conséquence la formation d'un complexe organométallique à la surface de l'acier XC18, comme le montre la réaction suivante :



Par ailleurs, la présence des groupements donneurs d'électrons (S, O, N) ainsi que les électrons des liaisons π des chaînes hétérocycliques présents dans les molécules d'acides aminés induit une haute densité électronique [14]. Ceci peut conduire à une conjugaison et facilite donc leur adsorption sur la surface métallique tout en formant un film bloquant qui empêche le processus de dissolution du fer. Le reste de la molécule, s'oriente vers la solution tout en jouant le rôle d'écran stérique contre la diffusion des ions hostiles qui proviennent du milieu corrosif vers la surface du métal.

Sur la figure VI. 7, nous avons tenté d'établir une représentation schématique simplifiée, de l'action inhibitrice (adsorption) d'acides aminés à la surface de l'acier XC18.

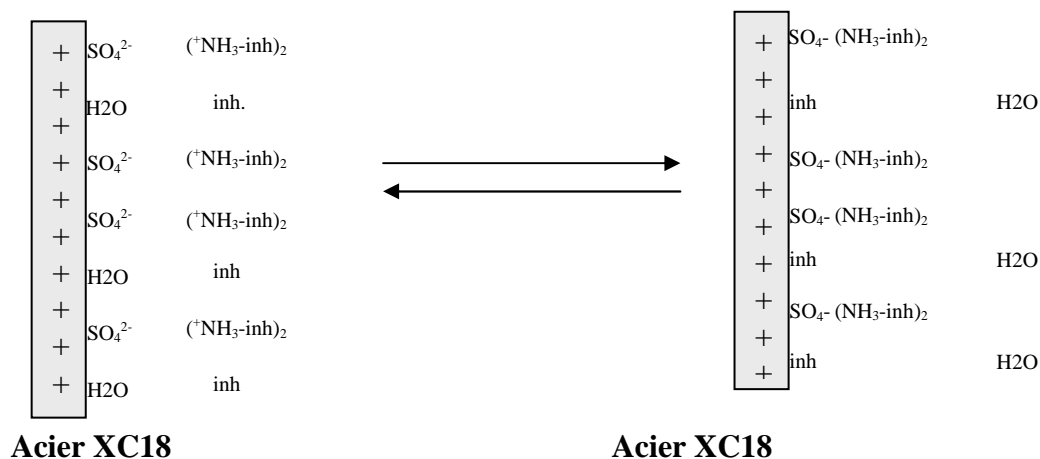


Figure VI. 7. Représentation schématique de l'action inhibitrice d'acides aminés à la surface de l'acier XC18 en contact d'une solution d'acide H₂SO₄ 1mol.L⁻¹.

L'examen des structures moléculaires de ces acides aminés, figure VI. 8, permet d'expliquer l'action inhibitrice de ces molécules. Cette action est favorisée par l'établissement de liaisons de type « donneur accepteur » entre les orbitales « d » non saturées du fer et les doublets d'électrons libres des atomes du soufre, d'azote et les électrons π des hétérocycles.

Dans le cas de la méthionine, par exemple, l'atome de soufre moyennement nucléophile, se retrouve bloqué par le radical méthyle. Cela rend la molécule peu polaire et peu réactive ce qui peut justifier le faible taux d'inhibition obtenu avec la méthionine.

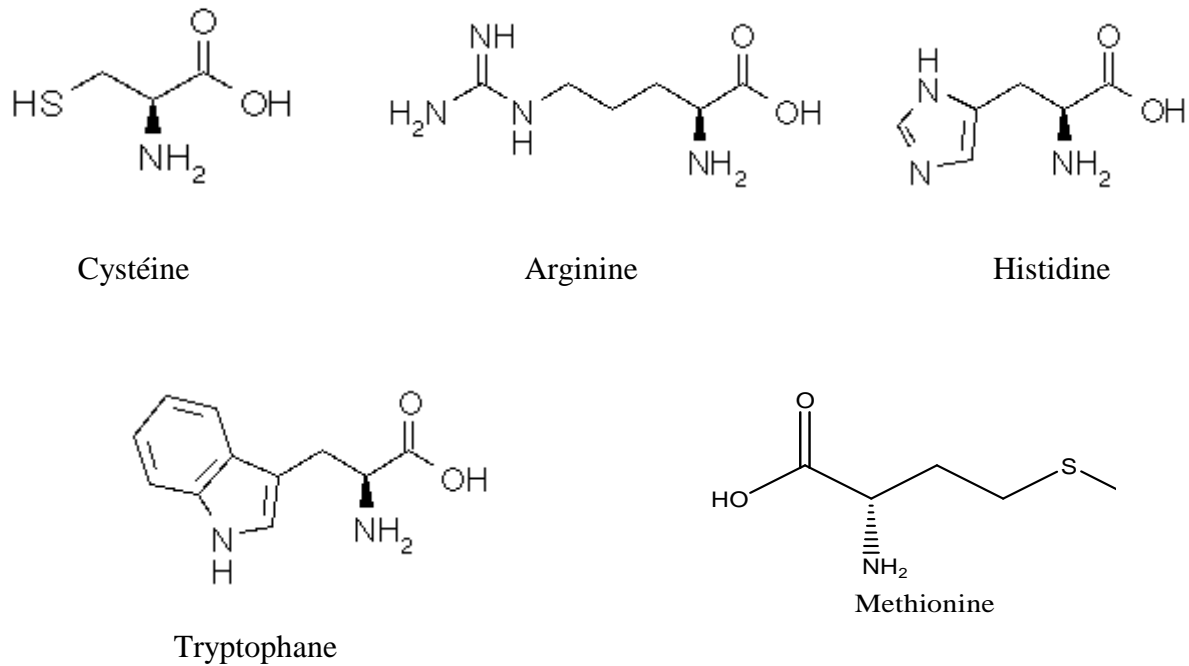


Figure VI. 8. Structures développées des acides aminés utilisées

VI. 2. 2 Isothermes d'adsorption

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs.

Après le test de différents modèles d'isothermes d'adsorption, tels que Temkin, Flory – Huggins, Langmuir et Frumkin, nous avons trouvé que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec le modèle d'adsorption de Langmuir qui s'écrit de la manière suivante ^[15] :

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{eq}} \quad (\text{VI. 4})$$

où K_{eq} : constante d'équilibre d'adsorption, C : concentration en mol. L⁻¹

θ : Taux de recouvrement, calculé par la formule suivante :

$$\theta = \frac{IE(\%)}{100} \quad (\text{VI. 5})$$

Les valeurs de concentrations exprimées en mol. L⁻¹ et celles de θ calculées, sont données dans le tableau VI. 2.

Inhibiteur	C (ppm)	IE (%)	Masse Molaire (g. mol ⁻¹)	C. 10³ (mol. L ⁻¹)	θ
L- Cystéine	25	66.9	121.15	0.2063	0.6690
	50	72.09		0.4127	0.7209
	100	73.05		0.8254	0.7305
L- Histidine	25	42.12	155.16	0.1611	0.4212
	50	47.83		0.3222	0.4783
	100	51.06		0.6445	0.5106
L-Tryptophane	25	35.44	204.23	0.1224	0.3544
	50	47.64		0.2448	0.4764
	100	49.33		0.4896	0.4933
L- Arginine	25	46.97	174.20	0.1435	0.4697
	50	57.50		0.2870	0.5750
	100	59.94		0.5740	0.5994
L-Méthionine	25	10.24	149.21	0.1675	0.1024
	50	19.15		0.3351	0.1915
	100	16.75		0.6702	0.1675

Tableau VI. 2. Concentrations en mol/L et valeurs de θ relatives aux acides aminés utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier XC18 / H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ ; Ω = 750 tr/min.

Si on porte $\frac{C}{\theta}$ en fonction de C, figure VI. 9, on obtient des droites dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{K_{eq}}$.

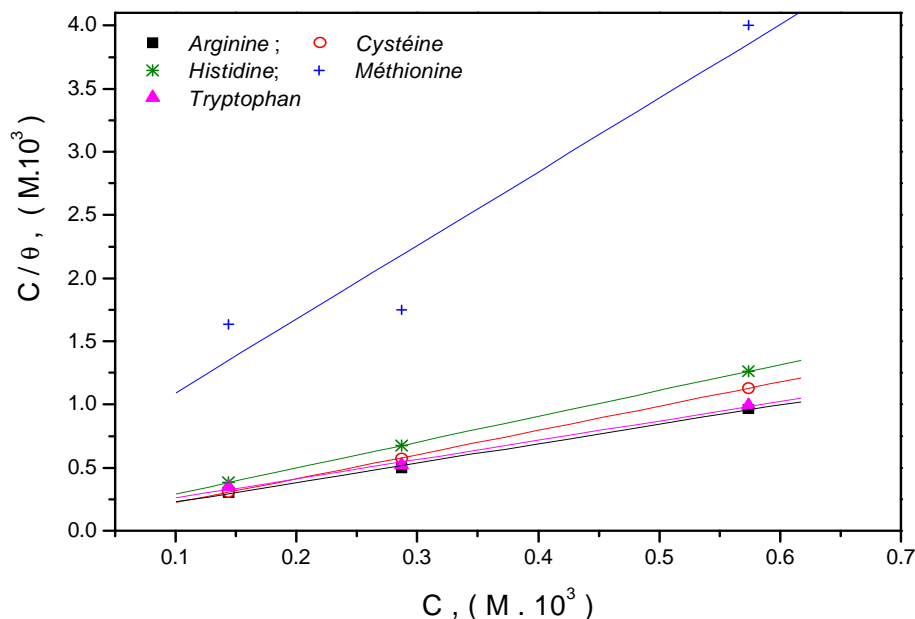


Figure VI. 9. Variation de C/θ en fonction de C relative à l'adsorption des acides aminés sur l'acier XC18 en milieu d'acide H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; $\Omega = 750$ tr/min. $T = 30^\circ\text{C}$

Les paramètres thermodynamiques, déterminés graphiquement à partir de la figure VI.9, sont donnés dans le tableau VI. 3.

<i>Inhibiteur</i>	<i>Pente</i>	K_{eq}	ΔG_{ads}^0 (kJ.mol^{-1})
Cystéine	1.33	33.76	- 18.97
Histidine	1.82	11.34	- 16.23
Tryptophane	1.79	09.43	- 15.76
Arginine	1.54	13.54	- 16.67
Méthionine	4.99	1.96	- 11.81

Tableau VI. 3 Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des acides aminés sur l'acier XC18 en milieu d' H_2SO_4 , 1mol.L^{-1}

Les valeurs des pentes qui diffèrent de l'unité, comme prédites par Langmuir, seraient dues probablement à la présence des ions SO_4^{2-} . Le composé formé ($FeSO_4$), relativement soluble,

adhère fortement à la surface de l'acier, ce qui entraîne comme conséquence que peu de molécules d'inhibiteurs seraient adsorbées directement [16].

L'enthalpie libre standard d'adsorption est calculée à partir de la valeur de la constante K_{eq} , en utilisant l'équation [17] suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln(55.5 K_{eq}) \quad (\text{VI. 6})$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température en degré Kelvin.

A partir des valeurs de ΔG°_{ads} , nous pouvons proposer le mécanisme d'adsorption responsable de l'action de l'inhibiteur [18, 19]. Ainsi, Babic et al [18] ont proposé un mécanisme basé sur la chimisorption de la thiourea sur le fer pour une valeur de ΔG°_{ads} égale à - 39 kJ.mol⁻¹.

Le type d'adsorption, physique ou chimique, dépend non seulement des valeurs de ΔG°_{ads} , mais aussi de la structure chimique de l'inhibiteur, de l'état de surface du métal, de la composition chimique de la solution, de la température, du régime d'écoulement du fluide et du potentiel électrochimique au sein de l'interface solution- métal [20].

Bilgic et al [21] constatent que si la valeur de ΔG°_{ads} est de l'ordre de - 40 kJ/mol, cela implique une charge partagée ou un transfert de charge qui se passe entre les molécules adsorbées et la surface du métal pour former une liaison forte de type coordinat (chimisorption).

Dans notre cas, on remarque que l'énergie libre d'adsorption est supérieure à - 20 kJ.mol⁻¹. Ceci indique la spontanéité de l'adsorption des acides aminés qui conduit à la formation d'un film inhibiteur à la surface du métal. D'après la littérature [17, 22-24] et en comparaison avec nos valeurs de ΔG°_{ads} , on estime que la nature des liaisons entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du métal est de type physique.

Selon B.G.Ateya [15], la valeur importante de la pente, obtenue dans le cas de la méthionine, peut être expliquée par l'existence d'interactions répulsives entre les molécules adsorbées de cet inhibiteur. Ces interactions favorisent l'instabilité du film protecteur et justifient les faibles valeurs de l'efficacité d'inhibition de la méthionine.

D'autre part, une certaine corrélation entre l'efficacité d'inhibition (IE (%)) et l'énergie d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être établie. Autrement dit, Plus l'efficacité est grande, plus la valeur absolue de l'énergie d'adsorption est importante.

Les valeurs des pentes des droites de Langmuir qui diffèrent de l'unité, montrent que ce modèle n'est pas l'unique ; d'autres modèles peuvent être vérifiés. Cette différence de l'unité peut être attribuée aux interactions entre les espèces adsorbées à la surface du métal [25-27] et

par conséquent la chaleur d'adsorption change en fonction de l'augmentation du taux de recouvrement [28]. Ces facteurs ne sont pas prévus dans le modèle de Langmuir.

VI. 3 Comportement en présence de la cystéine

Les résultats exposés, ci-dessus, montrent que la cystéine a un effet inhibiteur intéressant, dans les conditions opératoires utilisées ici, par rapport aux autres acides aminés testés. De ce fait, la gamme de concentration de ce produit inhibiteur sera étalée en vue d'obtenir une meilleure efficacité d'inhibition et une approche sera donnée sur le mode d'adsorption de cette molécule.

VI.3.1 Effet de la concentration

La figure (VI. 10) présente les diagrammes d'impédances, dans le plan de Nyquist, enregistrés sur une électrode d'acier XC18 en contact d'une solution d'acide H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} en présence de 25, 50, 100, 200, 300, 500 et 1000 ppm de la cystéine. Cette figure met en évidence l'influence de la concentration sur le processus cinétique.

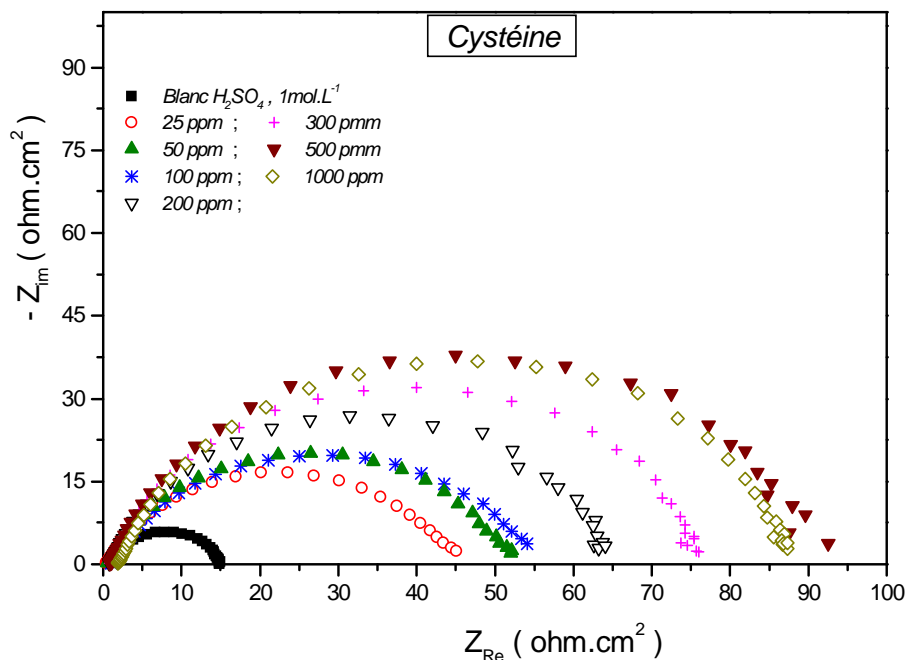


Figure VI.10 Diagrammes d'impédance de l'acier XC18 dans H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ;
 [Cystéine]= 25, 50, 100, 200, 300, 500 et 1000 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ\text{C}$. ;

On constate sur ces diagrammes que le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur indiquant ainsi une protection de la surface métallique.

La dispersion des points, observée aux basses fréquences, est caractéristique du milieu sulfurique où un phénomène de relaxation d'intermédiaires adsorbés a lieu ^[3], simultanément avec l'adsorption des anions SO₄²⁻ ^[4].

Le phénomène d'aplatissement des arcs de demi cercle capacitif est toujours observé sans et en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

Le potentiel de corrosion mesuré (E_{corr}) et les paramètres électriques estimés à partir des diagrammes d'impédance (figure VI. 10) ainsi que les valeurs calculées de l'efficacité d'inhibition (IE%) en fonction de la concentration de la cystéine, sont regroupés dans le tableau VI. 4 :

[Cysteine] (ppm)	E _{corr} (mV/ESS)	R _s (Ohm.cm ²)	R _p (Ohm.cm ²)	Q _{dl} (μF/cm ²)	n	IE(%)
0	- 918	0.78	14.9	710.37	0.89	---
25	- 904	1.05	45.06	468.05	0.81	66.9
50	- 902	1.23	53.40	456.15	0.82	72.09
100	- 892	1.08	55.30	344.30	0.83	73.05
200	- 889	1.35	65.3	418.40	0.88	77.20
300	- 883	1.56	76.2	425.60	0.90	80.44
500	- 882	1.68	93.5	445.50	0.89	84.06
1000	- 893	2.07	88.03	416.20	0.90	83.07

Tableau VI. 4 Paramètres électriques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition de la cystéine; Ω = 750 tr/min.

Il faut signaler que les données d'impédance de l'électrode d'acier au carbone XC18 dans l'acide H₂SO₄, 1mol. L⁻¹, contenant différentes concentrations de cystéine ont été analysées en utilisant le même circuit électrique équivalent de type (R_s [R_p (Q_{dl})] de la figure VI. 6.

Ce circuit qui s'adapte bien avec nos données expérimentales, tient compte du transfert de charge et de l'adsorption à la surface métallique.

Le tableau VI. 4, montre que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers les valeurs anodiques. Cela suppose une action mixte à tendance anodique de la cystéine. D'autre part, la résistance de la solution (R_s) augmente légèrement en fonction de la concentration. Ce cas est

généralement observé quand on ajoute une substance organique à une solution électrolytique aqueuse. Par contre, la résistance de polarisation augmente de manière appréciable en fonction de la concentration et simultanément, on note une chute sur les valeurs de la capacitance (Q_{dl}). Ceci indique un comportement inhibiteur intéressant de la Cystéine.

Le facteur de correction (n) ou d'aplatissement des demi-cercles, varie entre 0,8 et 0,90 dans le tableau VI. 4. Ces valeurs indiquent ^[2] la dominance du transfert de charge dans le processus électrochimique.

Le tableau VI. 4 montre aussi que dans nos conditions opératoires, une valeur maximale de l'ordre 84.06%, en efficacité d'inhibition, est obtenue pour une concentration de 500 mg/L. Au delà de cette concentration, les résultats en terme d'efficacité sont limités.

VI. 3. 2 Les isothermes d'adsorption

La figure VI. 11 présente la courbe du taux de recouvrement (θ) en fonction de la concentration (C) de l'inhibiteur. Ce résultat indique que le processus d'inhibition répond mieux à une isotherme d'adsorption de type I, caractérisée par la formation d'une monocouche adsorbée physiquement ou chimiquement ^[29, 30].

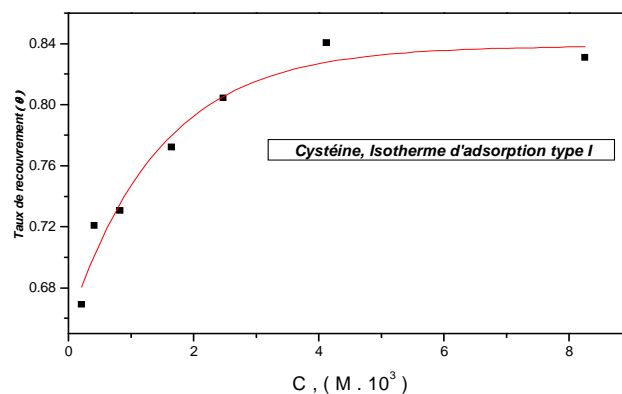


Figure VI. 11 Vérification de l'isotherme de type I, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 , $1mol.L^{-1}$; $\Omega = 750$ tr/min.

- **Isotherme de Langmuir**

L'application du modèle de Langmuir ^[15, 17] dont l'équation (VI. 4) donnée ci-dessus, nous permet de tracer la courbe de la figure VI.12

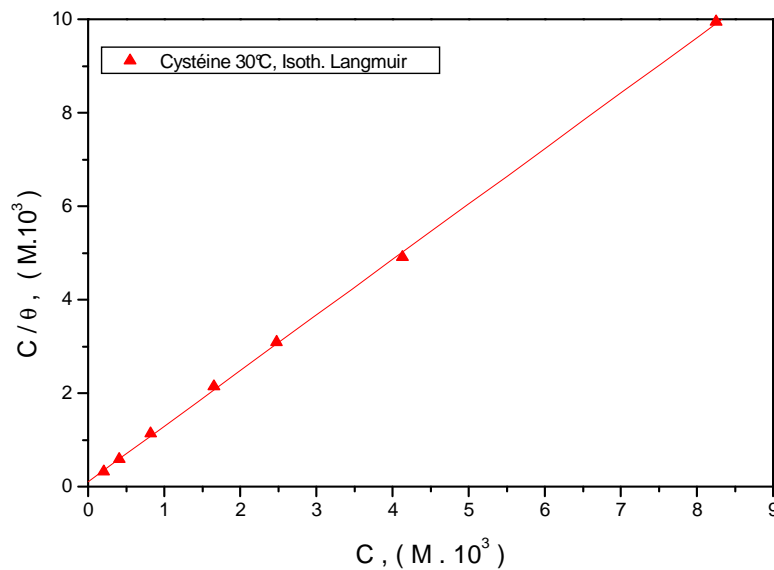


Figure VI. 12 Vérification de l'isotherme de Langmuir, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} ; $\Omega = 750$ tr/min

Notons que le lieu géométrique des points est une droite de pente = 1.18. La constante $K_{eq} = 9.36$. Cependant, la valeur estimée de ΔG°_{ads} à partir de la constante K_{eq} est de $-15,74$ kJ.mole^{-1} . Cette valeur, supérieure à -40 kJ.mole^{-1} , indique aussi que l'adsorption est de nature physique [31].

La valeur de la pente qui diffère un peu 1 est une indication de l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées [25-27]. Aussi, Le changement dans la valeur de l'énergie d'adsorption de la cystéine en fonction du taux de recouvrement est dû, selon Oguzie [27], aux interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, le modèle de Langmuir se montre limité et moins rigoureux. Le recours à d'autres modèles d'isothermes d'adsorption est alors envisagé.

• Isotherme de Flory- Huggins

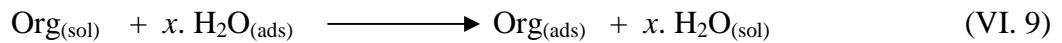
Après le test du modèle de Langmuir, il s'avère que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec le modèle de Flory –Huggins dont l'équation [17, 32, 33] d'isotherme d'adsorption est donnée par la relation suivante:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^x} = K_{eq} \cdot C \quad (\text{VI. 7})$$

ou sous la forme :

$$\ln \frac{\theta}{C} = \ln K_{eq} + x \cdot \ln(1 - \theta) \tag{VI. 8}$$

avec K_{eq} : la constante d'équilibre d'adsorption et x appelé facteur de forme [8,15]. Ce facteur (x), représente le nombre de molécules d'eau substituées ou remplacées par des molécules d'inhibiteur au niveau de la surface métallique [8, 15, 17,20, 33, 34], selon l'équation suivante :



Si la valeur de x est supérieure à 1, cela indique que chaque molécule d'inhibiteur adsorbée occupe plus d'un site actif de la surface du métal [35]. Pour l'isotherme de Langmuir, la valeur de x est supposée [15] égale à 1.

Si on porte $\ln \frac{\theta}{C}$ en fonction de $\ln(1 - \theta)$, on obtient une droite (figure VI. 13), de pente x et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_{eq})$.

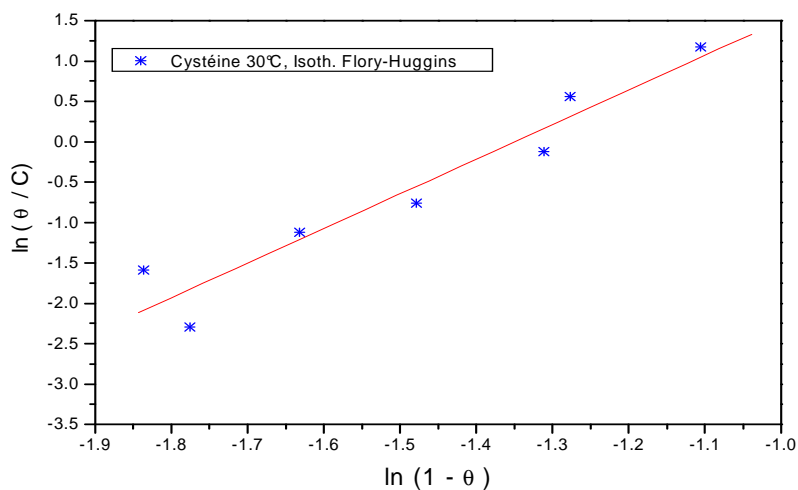


Figure VI. 13 Vérification de l'isotherme de Flory- Huggins, relative à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H₂SO₄ 1mol.L⁻¹ ; Ω = 750 tr/min

La figure VI. 13 nous donne des valeurs de $x = 4.28$ et de $\ln(K_{eq}) = 5.78$. Toutefois, l'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}°) est estimée à $- 24.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur de l'énergie qui demeure supérieure à $- 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$, indique la nature physique [19] de l'adsorption.

La valeur de $x \approx 4$, nous laisse penser que chaque molécule de cystéine peut substituer quatre (4) molécules d'eau à la surface de l'acier XC18, conformément à l'équation suivante :



D'autre part, le modèle de Flory- Huggins tient compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées. Ces interactions peuvent être évaluées par l'équation d'isotherme d'adsorption de Frumkin

• **Isotherme de Frumkin**

Pour le modèle de Frumkin, l'équation d'isotherme s'écrit [15, 22, 36] de la manière :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \cdot e^{-a\theta} = K_{eq} \cdot C \tag{VI. 11}$$

ou sous la forme :

$$\ln \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \ln K_{eq} + a \theta \tag{VI. 12}$$

a : est un paramètre représentatif des interactions latérales. Ce paramètre est supposé nul dans modèle de Langmuir.

Si on porte $\ln(\frac{\theta}{C(1-\theta)})$ en fonction de θ , on obtient une droite (figure VI. 14) de pente « a » et d'une ordonnée à l'origine égale à $\ln K_{eq}$

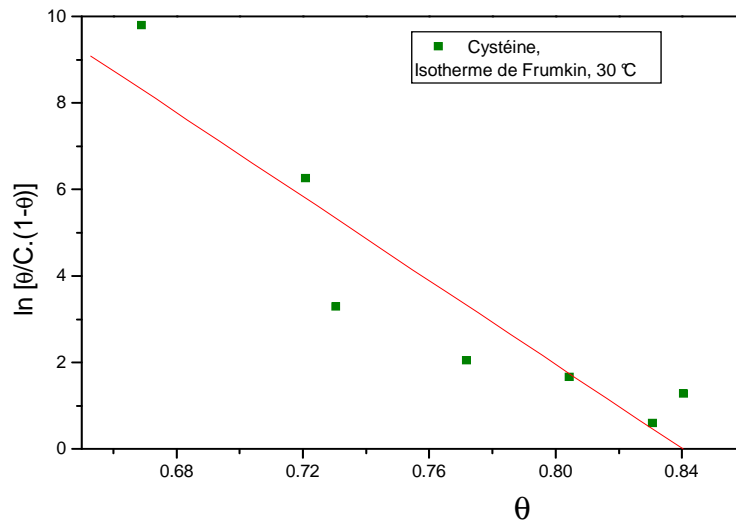


Figure VI. 14 Vérification de l'isotherme de Frumkin, relative à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 $1mol.L^{-1}$; $\Omega = 750$ tr/min

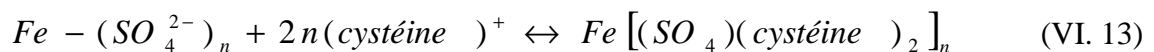
La droite de la figure VI. 14, nous permet de déduire $a = 48.44$. Cette valeur indique des interactions importantes entre les molécules adsorbées.

Notons que l'adsorption des molécules de cystéine peut être favorisée par l'établissement des interactions électrostatiques et attractives de type « hydrogène » [37] entre les doublets d'électrons libres des atomes d'oxygène et les hydrogènes de la fonction NH₃⁺, ceci peut conduire à une fraction de surface recouverte importante avec formation d'un film protecteur très stable [23, 38]. Aussi, les interactions latérales ne sont importantes que lorsque les molécules sont adsorbées verticalement [15]. Ces interactions sont négligeables pour une adsorption horizontale.

Par ailleurs, le facteur (*x*), qui peut être calculé à partir des considérations des modèles moléculaires [15], nous renseigne sur l'aire qu'occupe une molécule d'inhibiteur adsorbée. Dans ce cas, l'aire occupée par une molécule de cystéine adsorbée verticalement est estimée à 48Å². Soit environ quatre (4) fois l'aire occupée par une molécule d'eau adsorbée verticalement. Notons qu'une molécule d'eau adsorbée occupe environ 12Å².

VI. 3. 3 Mécanisme d'action de la cystéine

Le comportement de cet inhibiteur, dans le milieu acide, peut être interprété en tenant compte des relations entre sa structure moléculaire et ses propriétés inhibitrices. De ce fait, plusieurs mécanismes peuvent être considérés. Etant donné que la charge de la surface du métal est positive (+) [12], dans le milieu sulfurique, une adsorption spécifique des ions SO₄²⁻ crée un excès de charges négatives (-), qui favorise l'adsorption de la cystéine sous sa forme protonnée [13, 39]. Ce phénomène peut être traduit par la réaction suivante :



où (cystéine)⁺ est la forme protonnée de la cystéine (figure VI.15).

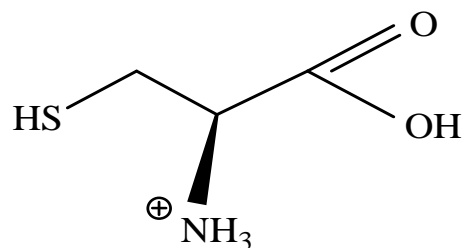


Figure VI. 15 *Forme protonnée de la Cystéine*

L'élimination des molécules d'eau (H₂O), de la surface métallique, facilite l'adsorption directe des molécules de cystéine. Les doublets non liants des atomes de soufre (S) et de

l'oxygène (O) contribue à la formation des liaisons entre le métal et les molécules de l'inhibiteur tout en formant un film bloquant qui empêche la dissolution du métal. Cette adsorption est renforcée par des interactions latérales de type « hydrogène » entre les molécules adsorbées.

Le schéma de la figure VI. 16, illustre le mode d'action de la cystéine sur la surface de l'acier XC18.

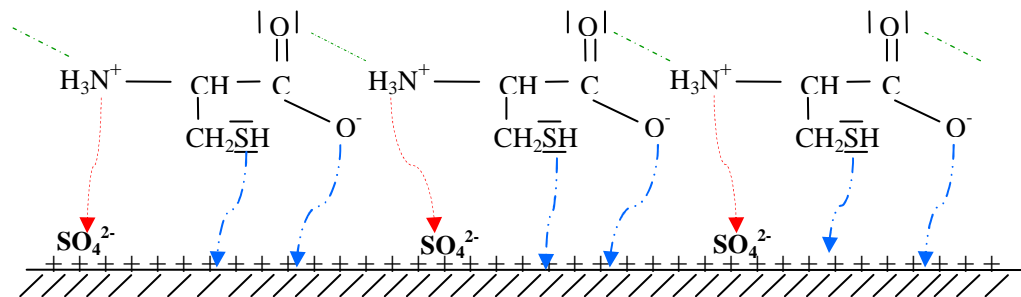


Figure VI. 16 Schéma simplifié du mode d'action de la cystéine sur la surface de l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} .

VI. 4 Conclusion

- Cette étude a montré que les acides aminés possèdent un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} , sous une agitation de 750 tr/min.
- Le processus d'inhibition est basé sur une adsorption spontanée de ces acides aminés, qui consiste en un remplacement des molécules d'eau et adsorption simultanée des molécules d'inhibiteurs.
- Un modèle de circuit électrique équivalent de type $(R_s [R_p (Q_{dl})])$, s'adapte bien pour l'étude de la corrosion de l'acier XC18 en milieu H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} et pour quantifier l'effet inhibiteur des acides aminés. Ce circuit électrique montre que le phénomène de transfert de charge ou d'activation est dominant par rapport aux autres processus électrochimiques.
- Parmi les cinq acides aminés testés, la cystéine est le meilleur produit inhibiteur. Pour une concentration de 500 ppm, l'efficacité d'inhibition dépasse 84 %.
- L'application des modèles d'isothermes de Langmuir, de Flory-Huggins et de Frumkin sur l'adsorption de la cystéine, indique une nature physique et spontanée de l'adsorption.

- Le mode d'action de la cystéine sur la surface de l'acier consiste tout d'abord à l'élimination de l'eau de la surface où une molécule de ce produit substitue quatre molécules d'eau, ensuite formation des liaisons directes entre le produit et le métal ou par l'intermédiaire des ions sulfate.

Il faut noter que les molécules de cystéine s'adsorbent verticalement sur la surface de l'acier avec des interactions latérales jugées importantes. Ces interactions électrostatiques de types hydrogène, favorisent l'adsorption ou le processus d'inhibition et conduisent à la formation d'un film protecteur plus stable.

Références Bibliographiques

- [1] M.E. Orazem et B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Chap. 23, p.459, John wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2008)
- [2] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by FRA*, Solartron Schlumberger, Paris, 1 (1980)
- [3] J.O'M Bokris, A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Vol.2, plenum press, New York, (1997)
- [4] M.S. Morad. *Corros. Sci.*, 42, 1307 (2000)
- [5] B. Growcock et J.Jasinski. *Oil Fied Chemistry*, Chaps.36, *Am. Chem.Soc.*, (1989)
- [6] İ. Dehri , M. Özcan, *Mater. Chem. Phys.* 98, 316 (2006)
- [7] S. Havriliak, S.J. *Havriliak, Dielectric and mechanical relaxation in materials*, Hanser publischer, (1977)
- [8] G. Morreti, F. Guidi,, G. Grion, *Corros. Sci.* 46, 387 (2004)
- [9] K. Juttner, *Electrochem.Acta.* 35(10), 1501 (1990)
- [10] C. Fiaud, *Technique de l'ingénieur*, M160, (1990)
- [11] K. Doblhofer et K. Maksymiuk, *Electrochimica Acta.*,39, 2, 217 (1994)
- [12] A. Popova et al, *Corros. Sci.* 45, 33 (2003)
- [13] S. A. Abd El- Maksoud, *J.Electroanal. chem*, 562, 321 (2004)
- [14] Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, *Prog. Org. Coat.* 50, 144 (2004)
- [15] B.G. Ateya, B.E. El Anadouli , F.M. El Nizamy, *Corros. Sci.*,24, 509 (1984)
- [16] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.*, 42, 127 (2000)
- [17] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete. *App. Surf. Sci.* 252, 2894 (2006)
- [18] R. Babic, S. Brinic, Z. Grubac, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.* 26, 443 (1996)
- [19] R. K. Gavalli et S. Rjeswari, *Anti- corr. Math and Mat.* 45, 333 (1998)
- [20] O.L. Riggs Jr, in : C.C.Nathan(ed), *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston TX, P.7 (1973)
- [21] S. Bilgic, A.A Aksut, *Br. Corros. J.* 28 (1) , 59 (1993)
- [22] M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 49, 225 (2004)
- [23] S. Martinez, I. Stern, *J App. Electrochem*, 31, 973 (2001)
- [24] J.D. Talai, D.K. Gandhi, *Corros. Sci.*, 23, 1315 (1983)
- [25] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha, A.I. Onuchukwu, *Mater. Chem. Phys.* 89, 305 (2004)
- [26] C. Chakrabarty, M.M. Singh, P.N.S. Yadav, C.V. Agarwal, *Trans. SAEST* 18, 15 (1983)
- [27] E.E. Oguzie, Y.Li, F.H.Wang, , *J. Colloi. Interf. Sci.*, 310, 90 (2007)
- [28] E.E. Oguzie, B.N. Okolue, E.E. Ebenso, G.N. Onuoha, *Mater.. Chem. Phys.* 87, 394 (2004)
- [29] K. Benchekroune, F.dalard, J.J.Rameau et A El-Ghazali, *New J..Chem*, 26, 153 (2002)
- [30] S. Ed. Chitour, *Chimie des Surfaces- introduction à la catalyse*, O.P.Univ., Alger, (1981)
- [31] A. Waheed Badawy, Khaled M. Ismail, Ahlam M. Fathi, *Electrochimica Acta*, 51, 4182 (2006)
- [32] H.P.Dhar, B.E.Conway and K.M.Jushi, *Electrochim.Acta*, 18, 789 (1973)
- [33] E.E. Oguzie, C.Unaegbu, C.N.Ogukwe, B.N.Okolue, , *Mater.. Chem.Phys.*, 84, 363 (2004)
- [34] J.O'M Bokhris, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111, 736 (1964)
- [35] S.S. Abd El Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khalid, *Mater Chem. Phys.*, 70, 270 (2001)
- [36] S. El Issami, L. Bazzi, M. Hilali, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 27(4), 63 (2002)
- [37] S. Kertit. *Thèse de doctorat*, Maroc, (1993)
- [38] Z. Szlarska- Smialowska, *Corros. Sci*, 18, 557 (1978)
- [39] K.M. Ismail, *Electrochim. Acta.* 52, 7811 (2007)

***Conclusion générale
&
Perspectives***

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement inhibiteur de certaines substances biodégradables à base d'acides aminés, en l'occurrence : l'arginine, la méthionine, le tryptophane, l'histidine et la cystéine, vis-à-vis de la corrosion d'un acier XC18 au contact des milieux aqueux de NaCl à 3% en poids et d'acide H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} .

Dans une première partie, un certain nombre de concepts théoriques, nécessaires à cette étude, a été présenté et portant sur la connaissance de la corrosion et l'inhibition en milieux neutres et acides, les modes d'actions des inhibiteurs, l'utilisation des substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs et de caractérisation des surfaces métalliques.

Dans la seconde partie, nous avons d'abord présenté le dispositif expérimental et les conditions opératoires adoptés pour mener cette étude. Ensuite, on a procédé à l'étude de l'effet inhibiteur des acides aminés dans les deux solutions corrosives.

Dans cette démarche expérimentale, nous avons mis en œuvre, dans les conditions d'un contrôle du transport de matière par l'utilisation d'une électrode à disque tournant (EDT), une technique électrochimique transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique) et des techniques électrochimiques stationnaires (courbes de polarisations).

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier XC18 en milieu NaCl à 3% en poids, montrent que le phénomène de corrosion est gouverné par le transport de matière, particulièrement la diffusion de l'oxygène dissous comme l'a indiqué les courbes de polarisation cathodiques obtenues en milieu aéré et en milieu désaéré.

L'analyse de la caractéristique courant-tension, a montré que l'augmentation du temps d'immersion fait diminuer la hauteur du palier de diffusion qui correspond au courant de corrosion et qui peut être expliqué par formation d'une couche de produit de corrosion à la surface du métal.

Aussi, nous avons noté qu'avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, la hauteur de ce palier augmente, ce qui favorise la dissolution du métal.

La variation de la densité du courant de diffusion avec la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode, nous a permis de constater que le lieu géométrique des points expérimentaux est une droite ne passant pas par l'origine. Ce résultat peut être expliqué par la formation, à E_{CORR} et à son voisinage, d'un film superficiel de produits de corrosion. Celui-ci agit comme une barrière à la diffusion et entraîne un affaiblissement de l'activité de la surface.

Avec les spectres d'impédances électrochimiques, nous avons noté sur les diagrammes de Nyquist, l'apparition de deux boucles capacitives qui se distinguent au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente. De plus, les diamètres des deux boucles augmentent avec le

temps d'immersion et par conséquent une évolution de la résistance de polarisation est remarquable.

Notons ici, que le transport de l'oxygène dissous du sein de la solution vers la surface d'électrode, intervient non seulement en phase liquide par diffusion convective, mais aussi par diffusion moléculaire à travers la couche de produit de corrosion.

Après l'ajout des inhibiteurs à base d'acides aminés, une certaine réduction de la vitesse de corrosion est observée en fonction du temps d'immersion. Deux acides aminés à base de la cystéine et de l'histidine ont donné une meilleure efficacité d'inhibition par rapport autres acides aminés testés.

Les courbes de polarisation ont montré une action cathodique de l'histidine et une certaine action anodique de la cystéine.

Nous avons noté qu'en présence de ces deux inhibiteurs, le phénomène de diffusion de l'oxygène est toujours omni-présent.

Les mesures gravimétriques, ont montré que l'ajout de chacun des deux inhibiteurs provoque une diminution de la vitesse de dissolution du métal. Les valeurs d'efficacité d'inhibition obtenues montrent une protection plus au moins importante de la surface du métal et qui sont en accord avec les valeurs obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le mode d'adsorption de ces deux inhibiteurs, suggère que la fixation des molécules inhibitrices à la surface métallique se fait à l'aide des doublets électroniques non-liants des hétéroatomes (soufre et l'oxygène) ou les électrons- π des doubles liaisons des hétérocycles.

En milieu d'acide H_2SO_4 , 1mol.L^{-1} , un modèle de circuit électrique équivalent de type $(R_s[R_p(Q_{dl})])$, s'adapte bien pour l'étude de la corrosion de l'acier XC18 et pour quantifier l'effet inhibiteur des acides aminés. Ce circuit électrique montre que le phénomène du transfert de charge ou d'activation est dominant par rapport aux autres processus électrochimiques.

Aussi, l'étude a montré que la cystéine est le meilleur produit inhibiteur par rapport aux autres acides aminés testés. Une concentration de 500 ppm a donné une efficacité d'inhibition qui dépasse 84 %.

L'application des modèles d'isothermes de Langmuir, de Flory-Huggins et de Frumkin sur l'adsorption de la cystéine, a permis d'estimer la valeur de l'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}^0), et de qualifier une nature physique et spontanée de l'adsorption.

Le mode d'action de la cystéine sur la surface de l'acier suggère une élimination préalable de l'eau de la surface où une molécule de ce produit substitue quatre molécules d'eau, ensuite

formation des liaisons directes entre le produit et le métal ou par l'intermédiaire des ions sulfatés.

Il est à noter que les molécules de cystéine s'adsorbent verticalement sur la surface de l'acier avec des interactions latérales jugées importantes. Ces interactions électrostatiques de types hydrogène, favorisent l'adsorption et conduisent à la formation d'un film protecteur plus stable.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- Elargissement de l'étude aux autres acides aminés naturels.
- Amélioration du taux de protection par l'ajout de certains ions et étude de l'effet synergétique.
- Etude de la stabilité des molécules inhibitrices en fonction de la température et en fonction des temps d'immersion.

Indexe

N°	Intitulé	Page
Figure I. 1	Classement des inhibiteurs de corrosion ^[11] .	11
Figure I. 2	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide, d'après ^[10] .	13
Figure I. 3	Composés hétérocycliques, proposés par Zucchi et al ^[69]	28
Figure I. 4	Dérivés de la pyridazines, suggérées par Hammouti et al ^[70]	28
Figure I. 5	Dérivé de triazole, proposé par Bentiss et al ^[74]	29
Figure I. 6	Composés de triazoles substitués par des acides gras, suggérés par Quraishi et al ^[75]	29
Figure I. 7	Quelques composés hétérocycliques, suggérés par E. Stupnisek- Lisac et al ^[76]	30
Figure II. 1	Structure de base d'un acide aminé, d'après ^[81] .	39
Figure II. 2	Structures développées et classification des vingt acides aminés naturels	41
Figure III. 1	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel, pour un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure	58
Figure III. 2	Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure. ($I_{corr} = I_L$)	58
Figure III. 3	Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle mixte activation-diffusion. ($I_{corr} < I_L$)	59
Figure III. 4	Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation	60
Figure III. 5	Circuit électrique équivalent et diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'une interface électrode-solution.	62
Figure III. 6	Inhomogénéités de surface métallique	63
Figure III. 7	Influence de l'adsorption sur le diagramme d'impédance (tracé de Nyquist)	64
Figure III. 8	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur ^[9] .	64
Figure III. 9	Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface	65
Figure III. 10	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/ électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface ^[9] .	65

Figure III. 11	<i>Schéma de l'interface électrode/électrolyte, avec la présence d'un film inhibiteur poreux</i>	67
Figure IV. 1	<i>Electrode au Calomel Saturé (ECS)</i>	73
Figure IV. 2	<i>Schéma simplifié du dispositif de mesure électrochimique</i>	76
Figure V. 1	<i>Chronopotentiogramme de l'acier XC18 dans une solution aérée de NaCl 3%. $\Omega = 750$ tr/min</i>	82
Figure V. 2	<i>Photo-MEB de l'électrode de travail après 3 heures d'immersion dans la solution de NaCl 3%. (a) 0 tr/min, (b) 750 tr/min</i>	83
Figure V. 3	<i>Photo-MEB de l'électrode de travail après 24 heures d'immersion dans la solution NaCl 3%, à $\Omega = 750$ tr/mn. Agrandissement 200 fois.</i>	84
Figure V. 4	<i>Spectre de microanalyse X de l'électrode de travail immobile immergé dans la solution NaCl 3%</i>	84
Figure V. 5	<i>Courbes de polarisation cathodiques de l'acier XC18 immergé dans une solution de NaCl 3% : (a) milieu naturellement aéré. (b) milieu désoxygéné. $\Omega = 750$ tr/min.</i>	86
Figure V. 6	<i>Courbes de polarisation cathodiques de l'acierXC18 dans une solution aérée de NaCl 3%. Influence de vitesse de rotation Ω</i>	87
Figure V. 7	<i>Variation de la densité de courant de diffusion avec la vitesse de rotation.- Vérification du critère de Levich</i>	89
Figure V. 8	<i>Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans une solution de NaCl 3%, aérée, temps d'immersion 1 et 2 heures; $\Omega = 750$ tr/min</i>	90
Figure V. 9	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier XC18 en contact d'une solution de NaCl à 3%. Influence du temps d'immersion, $\Omega = 750$ tr/min (a) diagrammes de Nyquist ; (b) diagrammes de Bode</i>	91
Figure V. 10	<i>Modèle de circuit électrique équivalent relatif au système : acier XC18/ solution de NaCl 3%. $\Omega = 750$ tr/min</i>	92
Figure V. 11	<i>L'influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail sur la corrosion de l'acier XC18 en milieu NaCl 3% pour un temps d'immersion $t = 2$ heures</i>	93
Figure V. 12	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Cystéine] = 500 ppm; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	95
Figure V. 13	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Histidine] = 500 ppm; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	96

Figure V. 14	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Tryptophane] = 500 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	97
Figure V. 15	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Arginine] = 500 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence du temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	98
Figure V. 16	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Méthionine] = 500 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	99
Figure V. 17	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Cystéine] = 1000 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	100
Figure V. 18	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Histidine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	101
Figure V. 19	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Tryptophane] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	102
Figure V. 20	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Arginine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	103
Figure V. 21	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans NaCl 3% ; [Méthionine] = 1000ppm ; $\Omega = 750$ tr/min. Influence de temps d'immersion. (a): Plan de Nyquist, (b): Plan de Bode</i>	104
Figure V. 22	<i>Structure développée de l'Histidine</i>	108
Figure V. 23	<i>Structure développée de la Cystéine</i>	108
Figure V. 24	<i>Circuit électrique équivalent de l'interface : acierXC18 au contact de NaCl 3 % en présence de différents inhibiteurs à base d'acides aminés</i>	109
Figure V. 25	<i>Courbes de polarisation cathodiques de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3% en absence et en présence 500 ppm de la cystéine et de l'histidine. $\Omega = 750$ tr/min ; temps d'immersion = 2 heures</i>	111
Figure V. 26	<i>Courbes de polarisation anodiques de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3% en absence et en présence 500 ppm de la cystéine et de l'histidine. $\Omega = 750$ tr/min ; temps d'immersion = 2 heures</i>	111
Figure V. 27	<i>Caractéristiques courant-tension cathodiques de l'acier dans une solution de NaCl 3% ; [Histidine] = 500 ppm. Influence de Ω .</i>	112

Figure V. 28	<i>Tracés de Levich de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3%, en absence et présence de 500ppm de l'histidine.</i>	113
Figure V. 29	<i>Tracés de Koutchy-Levich de l'acier XC18 dans une solution de NaCl 3%, en absence et présence de 500 ppm de l'histidine.</i>	114
Figure V. 30	<i>Diagrammes de Nyquist de l'acier XC18 dans NaCl 3% ; [Histidine] = 500 ppm ; t = 2heures. Influence de Ω.</i>	114
Figure V. 31	<i>Schéma simplifié de l'adsorption de la cystéine à la surface de l'acier XC18 en milieu NaCl 3%.</i>	116
Figure V. 32	<i>Schéma simplifié de l'adsorption de l'histidine à la surface de l'acier XC18 en milieu NaCl 3%.</i>	117
Figure VI. 1	<i>Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Cystéine] = 25, 50 et 100 ppm; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	122
Figure VI. 2	<i>Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Histidine] = 25, 50 et 100 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	123
Figure VI. 3	<i>Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Tryptophane] = 25, 50 et 100 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	124
Figure VI. 4	<i>Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Arginine] = 25, 50 et 100 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	125
Figure VI. 5	<i>Diagrammes d'impédance (Nyquist & Bode) de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Méthionine] = 25, 50 et 100 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	126
Figure VI. 6	<i>Circuit électrique équivalent de l'acier XC18 / H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; en absence et en présence des acides aminés. $\Omega = 750$ tr/min.</i>	127
Figure VI. 7	<i>Représentation schématique de l'action inhibitrice d'acides aminés à la surface de l'acier XC18 en contact d'une solution d'acide H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$.</i>	131
Figure VI. 8	<i>Structures développées des acides aminés utilisés.</i>	132
Figure VI. 9	<i>Variation de C/θ en fonction de C relative à l'adsorption des acides aminés sur l'acier XC18 en milieu d'acide H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min. $T = 30^\circ C$</i>	134
Figure VI. 10	<i>Diagrammes d'impédance de l'acier XC18 dans H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$; [Cystéine] = 25, 50, 100, 200, 300, 500 et 1000 ppm ; $\Omega = 750$ tr/min ; $T = 30^\circ C$.</i>	136
Figure VI. 11	<i>Vérification de l'isotherme de type I, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min</i>	138
Figure VI. 12	<i>Vérification de l'isotherme de Langmuir, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu H_2SO_4, $1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min</i>	139

Figure VI. 13	<i>Vérification de l'isotherme de Flory- Huggins, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu $H_2SO_4, 1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min</i>	140
Figure VI. 14	<i>Vérification de l'isotherme de Frumkin, relatif à l'adsorption de la cystéine sur l'acier XC18 en milieu $H_2SO_4, 1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min</i>	141
Figure VI. 15	<i>Forme protonnée de la Cystéine</i>	142
Figure VI. 16	<i>Schéma simplifié du mode d'action de la cystéine sur la surface de l'acier XC18 en milieu $H_2SO_4, 1mol.L^{-1}$.</i>	143

N°	Intitulé	Page
Tableau I. 1	<i>Comparaison entre les propriétés de l'adsorption physique et l'adsorption chimique</i>	15
Tableau 1. 2	<i>Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux en milieux neutres et alcalins.</i>	17
Tableau II. 1	<i>Substances naturelles (végétales) suggérées et testés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages en milieux spécifiques.</i>	35
Tableau II. 2	<i>Propriétés des acides aminés naturels, liés aux propriétés de la chaîne latérale R, d'après ^[81, 85].</i>	45
Tableau IV. 1	<i>Composition chimique de l'acier au carbone nuance XC18.</i>	72
Tableau IV. 2	<i>Propriétés physiques et Structures des acides aminés utilisés, d'après ^[2].</i>	75
Tableau IV. 3	<i>Paramètres opératoires relatives aux mesures stationnaires et d'impédance électrochimique.</i>	77
Tableau V. 1	<i>Composition en éléments des produits de corrosion.</i>	85
Tableau V. 2	<i>Comparaison entre les valeurs de (i_{LT}) et (i_L) en fonction de ω. r : diamètre du disque ; ν : Viscosité cinématique du la solution.</i>	88
Tableau V. 3	<i>Valeurs de i_L expérimentales et i_{LT} théoriques pour différents temps d'immersion.</i>	89
Tableau V. 4	<i>Evaluation numérique des paramètres du schéma électrique équivalent de l'interface étudiée. Influence du temps d'immersion.</i>	92
Tableau V. 5	<i>Variation des paramètres cinétiques en fonction de la vitesse de rotation. Temps d'immersion = 2 heures.</i>	94
Tableau V. 6	<i>Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE(%). $\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 1 heure</i>	106
Tableau V. 7	<i>Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE (%). $\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 2 heures</i>	106
Tableau V. 8	<i>Paramètres cinétiques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition IE (%). $\Omega = 750$ tr/min. Temps d'immersion : 3 heures</i>	107
Tableau V. 9	<i>Perte de poids et efficacité d'inhibition de l'histidine et de la cystéine, après 20 jours d'immersion de l'acier XC18 dans la solution NaCl3%</i>	115
Tableau VI. 1	<i>Paramètres Physiques extraits des diagrammes d'impédance et efficacité d'inhibition, avec 25, 50 et 100 ppm en acides aminés; $\Omega = 750$ tr/min.</i>	128

Tableau VI. 2	<i>Concentrations en mol/L et valeurs de θ relatives aux acides aminés utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier XC18 en milieu d'acide $H_2SO_4, 1mol.L^{-1}$. $\Omega = 750$ tr/min</i>	133
Tableau VI. 3	<i>Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des acides aminés sur l'acier XC18 en milieu d' $H_2SO_4, 1mol.L^{-1}$</i>	134
Tableau VI. 4	<i>Paramètres électriques déduits des mesures d'impédance et efficacité d'inhibition de la cystéine; $\Omega = 750$ tr/min.</i>	137

Abréviations :

PNB :	Produit National Brut
NACE :	National Association of Corrosion Engineers
M :	atome métallique
M ⁺ :	cation métallique
é :	électron
n :	nombre d'électron échangé
org. :	molécule organique
φ :	groupement phényle
R :	radical
HSAB :	Acides et bases mous et durs (Hard and Soft Acids and Bases)
AM :	Acides Mous
BM :	Bases Mous
AD :	Acides Durs
BD :	Bases Dures
L :	Lévogyre
D :	Dextrogyre
pHi :	pH isoélectrique
ADN :	Acide DésoxyriboNucléique
ARN :	Acide RiboNucléique
OCP :	Potentiel à Circuit Ouvert
SIE :	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
CEE :	Circuit Electrique Equivalent
[Inhib.] :	concentration en inhibiteur
XC18 :	Acier doux au carbone , type XC18
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
EDS :	X Energy Dispersive Spectroscopy
W. E :	Electrode de travail

R.E :	Electrode de référence
C.E :	Contre électrode
EDT :	Electrode à Disque Tournant.
ECS :	électrode de référence au calomel saturée
ESH :	électrode standard à hydrogène à 25 °C
ESS :	électrode au sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4
FRA :	analyseur de la réponse en fréquence
al :	co-auteurs

Unités :

°C :	Degré Celsius
K :	degré Kelvin
h :	Heure
mol.:	Mole
l :	Litre
mV :	Millivolt
Hz :	Hertz

Paramètres :

E_{corr} :	potentiel de corrosion du métal (mV)
E_{ZC} :	potentiel de charge nulle (mV)
Δm :	perte de masse (mg)
S :	surface (cm^2)
t :	temps d'immersion (h)
η :	surtension (mV)
I :	intensité de courant global (A)
I_a :	intensité de courant d'oxydation (A)
I_c :	intensité de courant de réduction (A)
I_0 :	courant d'échange correspondant à l'équilibre red/ ox (A)
I_L :	courant limite de diffusion (A)

I^*	: intensité de courant corrigé de la diffusion (A)
i_{corr}	: densité de courant de corrosion (A. cm^{-2})
i_{LT}	: densité de courant limite de diffusion théorique (A. cm^{-2})
i_{L}	: densité de courant limite de diffusion expérimental (A. cm^{-2})
i_{Levich}	: densité de courant limite de diffusion de Levich (A cm^{-2})
β	: coefficient de transfert
F	: constante de Faraday (F = 96500 coulombs)
R_{ct}	: résistance de transfert de charges (ohm. cm^2)
R_{s}	: résistance d'électrolyte (ohm. cm^2)
R_{p}	: résistance de polarisation (ohm. cm^2)
R_{p0}	: résistance de polarisation en absence d'inhibiteur (ohm. cm^2)
$R_{\text{P(inh)}}$: résistance de polarisation en présence d' inhibiteur(ohm. cm^2)
Z_{im}	: partie imaginaire de l'impédance électrochimique (ohm. cm^2)
Z_{Re}	: Partie réelle de l'impédance électrochimique (ohm. cm^2)
j	: unité imaginaire d'un nombre complexe
C_{dl}	: capacité de la double couche (μF . cm^{-2})
CPE	: élément à phase constante (μF . cm^{-2})
ε	: constante diélectrique relative du film
ε_0	: Permittivité du vide ($8.85.10^{-14}$ F. cm^{-1})
Z_{W}	: impédance de Warburg (ohm. cm^2)
f	: fréquence (Hz)
f_c	: fréquence correspondant au sommet du demi-cercle (Hz).
R	: constante des gaz parfaits (J. mol^{-1} . K^{-1}),
T	: température (degré °C ou degré K),
n	: facteur d'aplatissement
ΔP_{corr}	: perte de poids dans le milieu corrosif en absence d'inhibiteur(mg/cm^{-2})
ΔP_{inh}	: perte de poids dans le milieu corrosif en présence d'inhibiteur (mg/cm^{-2})
Ω	: vitesse de rotation (tr. min^{-1})

$IE\%$:	efficacité d'inhibition
K_{eq} :	constante d'équilibre d'adsorption
C :	concentration (mol. L ⁻¹)
θ :	taux de recouvrement
ΔG°_{ads} :	enthalpie libre standard d'adsorption (KJ.mol ⁻¹)
x :	facteur de forme
a :	paramètre représentatif des interactions latérales
w :	vitesse angulaire = $2\pi f$ (rad. s ⁻¹)
D :	coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹)
ν :	viscosité cinématique (cm ² s ⁻¹)
Q_{dl} :	paramètre caractéristique du CPE de la double couche
Re :	nombre de Reynolds (grandeur adimensionnelle)
r :	rayon de l'électrode (m)
A :	surface active de l'électrode de travail (cm ²)
q_{Me} :	charge portée par la surface métallique(C)

**TRAVAUX SCIENTIFIQUES REALISES
AU COURS
DE LA PREPARATION DE LA THÈSE DE DOCTORAT**

Communications Nationales :

1. « *Emploi des substances biochimiques dans l'inhibition de la corrosion acide d'un acier au carbone* », **L. Touafri**, L. Hamadou, H. El Nadjar, D. Boughrara, N. Benbrahim, A. Kadri. 3^{ème} journées d'électrochimie. Université de Tizi Ouzou, 16-17 décembre 2003.
2. « *Simulation expérimentale de la corrosion par crevasse* », D. Boughrara, A. Kadri, N. Benbrahim, **L. Touafri**, H. Touati, L. Hamadou, H. El Nedjar. 3^{ème} journées d'électrochimie. Université de Tizi Ouzou, 16-17 décembre 2003
3. « *Corrosion behaviour of Fe-Cr-Ni stainless steel in acidic solutions relating to it's metallographical structure* », L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, **L. Touafri**, H. Touati, D. Boughrara, H. Acid, H. El Nedjar. 3^{ème} journées d'électrochimie. Université de Tizi-Ouzou, 16-17 Décembre 2003
4. « *Etude du processus d'inhibition de la corrosion acide d'un acier au carbone par la fraction pernigraniline du poly(O-methoxy)aniline* » **L. Touafri**, M.D. Mekki et D. Si- SALAH. 3^{ème} journées d'électrochimie, Université de Tizi Ouzou, 16-17 décembre 2003.
5. « *Etude de l'adsorption de la Cysteine dans l'inhibition de la corrosion acide d'un acier au carbone* ». **L. Touafri**, A. Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Ben_Brahim 3^{ème} journées de chimie (JCh3), 30 - 31 Mars 2009, EMP- Bordj El Bahri- Alger.

Communications Internationales :

1. « *Effet inhibiteur de certaines substances biochimiques sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu marin* » **L. Touafri** , N. Aimeur, N. Benbrahim et A. Kadri, Colloque Agérog-Français sur les matériaux et la corrosion, Université de Béjaia, 30 et 31 octobre 2006
2. « *Inhibiting effect of biochemical substances against corrosion of mild steel in marine environment* », **L. Touafri** , N. Aimeur , A. Kadri , N. Ben_Brahim et A. Khelifa. Eurocorr congres, Freiburg,- Germany, 9 to 13 sept. 2007.
3. “ *Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide agité par la cysteine* » **L. Touafri** , N. Aimeur , A. Kadri , N. Ben_Brahim et A. Khelifa . Premier colloque international CPM-08, Hammamet- Tunisie 20 et 21 Mars 2008.
4. « *Emploi des acides aminés, des produits amis de l'environnement, dans l'inhibition de la corrosion des aciers* » **L. Touafri**, A. Kadri, A. Khelifa et N. Ben_Brahim . 1^{ère} conférence internationale sur les énergies matériaux et environnement, Centre Universitaire de Khemis Miliana, 22-23 Novembre 2009

Encadrement :

1. « *Etude de la protection par émaillage contre la corrosion des aciers* » Hadj Mohamed Mustapha et Sakhri Abdelkader . Mémoire de Licence (LMD), Centre Universitaire de Khemis Miliana, juin 2009
2. « *Etude de la corrosion et protection en milieu aqueux* ». Adam Ibrahim Adam et Meziane M. Amine. Mémoire de Licence (LMD), Centre Universitaire de Khemis Miliana, juin 2009

Publications internationales :

1. « *The inhibition and adsorption processes of L- Cysteine against the corrosion of XC18 carbon steel in 2N H₂SO₄* ». **L. Touafri**, A. Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim , Journal of Engineering and Applied Science, 3(9): 688-696 (2008)