

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1
Faculté de la Technologie
Département de génie des procédés



Mémoire de fin d'étude

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

Spécialité : Technologie des Matériaux

Thème :

*Etude du pouvoir inhibiteur de L-Valine sur la
corrosion d'un acier doux.*

Présenté par :

- M^r CHAOUCHI MOHAMED

Encadré par :

- Mme. H.HAMITOUCHEpromotrice
- Mr. L.TOUAFRI.....Co-promoteur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

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

Je tiens à remercier vivement ma promotrice M^{me} H.HAMITOUCHE et mon Co promoteur Mr, L. Touafri, pour leurs encouragements, leurs précieux conseils et leurs soutiens moral et matériel pendant le déroulement de ce travail.

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

J'exprime ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je n'oublie pas certainement à remercier tout le personnel des laboratoires de l'université de Djilali Bounaâma Khemis Miliana, en particulier Mr Z.MUSTAPHA et, KH .ABDELHAK .

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

CHAOUCHI MOHAMED



) DC06EK (الفالين) في هذا العمل نحن مهتمون بدراسة تأثير مثبط الأحماض الأمينية (الفالين) الكبريت 0.1 عياري). النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة تقنية فقدان الكتلة، أظهرت تأثير مهم لهذه المواد المثبطة. (الجزينات والأيونات) NaI زادت قيم كفاءة التثبيط. وهذا ما يفسر تأثير تآزر هذه المركبات التثبيط للحمض الأميني المستخدم. تم تقييم الامتزاز والايسو ثرم لشرح آلية التثبيط و التفاعلات معدن- المتحصل عليها تم تأكيدها من قبل اثنين من التقنيات الأخرى ، وهي: تقنية Tafel وتقنية مقاومة الخطي (LRP). المفتاحية: الأحماض الأمينية، تثبيط ، تأثير متناغم .

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet inhibiteur de l'acide aminé (L-Valine) sur la corrosion d'un acier au carbone DC06EK dans un milieu d'acide H₂SO₄ (0,1 M). Les résultats obtenus, par la technique de perte de poids, montrent un effet protecteur intéressant de ce produit inhibiteur. L'addition de certains composés (molécule et ions) ; comme, NaI a fait augmenter les valeurs de l'efficacité d'inhibition. Ceci est expliqué par l'effet synergétique qu'exerce ce composé sur le pouvoir inhibiteur de l'acide aminé utilisé. L'isotherme d'adsorption a été évaluée pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur. Les résultats obtenus sont confirmés par deux autres techniques potentiodynamiques, à savoir : Tafel et résistance de polarisation linéaire (LRP).

Mots clés : Acides aminés, Inhibition de corrosion, l'effet synergétique ; Acier au carbone, milieu acide.

Abstract

In this work, we were interested to study the inhibitory effect of one amino acid (L-Valine) on corrosion of a carbon steel DC06EK in acidic medium of H₂SO₄ (0.1M).

The results obtained by the technique of weight loss, show an interesting protective effect of the inhibitor product. The adsorption isotherm was evaluated to explain the mechanism of inhibition and the metal – inhibitor interaction.

The addition of other compounds (molecules and ions); as NaI , shown an increase in the efficiency inhibition. This is explained by the synergistic effect of the compound.

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

Keywords: amino acids, corrosion inhibition, the synergistic effect; Carbon steel, acid medium.

Table de Matière

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

Chapitre 1.

Corrosion, inhibiteurs de corrosion et méthodes d'étude

1.1. Généralités sur la corrosion.....	3
1.1.1. Définition.....	3
1.1.2. Les facteurs de la corrosion.....	3
1.1.3. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion.....	4
1.1.3.1. Amplitude des vitesses de corrosion.....	4
1.2. Inhibiteurs de corrosion.....	5
1.2.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion	6
1.2.2. Conditions d'utilisations.....	7
1.2.3. Utilisations industrielles courantes.....	8
1.2.4. Classes d'inhibiteurs.....	8
1.2.4.1. Classement selon la nature chimique de l'inhibiteur.....	8
1.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	9
1.2.4.3. Classement selon le domaine d'application.....	10
1.2.5. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	11
1.2.6. Effet de synergie et l'inhibition de la corrosion.....	11
1.2.6.1. Introduction.....	11
1.2.6.2. Définition.....	12
1.2.6.3. L'effet des halogénures.....	12
1.2.6.4. Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie.....	13
1.2.6.5. Quelques études sur l'effet de synergie.....	13
1.2.7. Isothermes d'adsorption.....	14
1.2.8. Energie d'adsorption	16
1.2.9. Isothermes d'adsorption	17
1.2.10. Inhibiteurs amis de l'environnement....	19
1.2.10.1. Généralités sur les aides aminés	20

1.2.10.1.1. Définition	20
1.2.10.1.2. Classification des acides aminés.....	21
1.2.10.1.3. Propriétés physico-chimiques.....	22
1.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	25
1.3.1. Méthode par perte de masse	25
1.3.2. Méthode électrochimique.....	25

Chapitre 2.

Conditions et Techniques Opératoires

2.1. Introduction.....	28
2.2. Préparations des échantillons.....	28
2.3. Les essais et protocoles expérimentaux.....	30
2.3.1. Essais gravimétriques.....	30
2.3.2. Essais potentiostatique.....	32

Chapitre 3.

Résultats et interprétation

3.1. Introduction.....	35
3.2. Mesure du pH du milieu en présence de la valine.....	35
3.3. Spectre UV-Visible.....	36
3.4. Mesures gravimétriques.....	36
3.4.1. Sans inhibiteur	36
3.4.1.1. Influence de la température.....	36
3.4.2. Action de l'inhibiteur (par gravimétrie).....	37
3.4.2.1. effet de la concentration et température.....	38
3.5. Mesures électrochimiques.....	40
3.5.1. Sans inhibiteur.....	40
3.5.1.1. Comportement de l'électrode à l'abandon	40
3.5.2. Action d'inhibiteur (par potentiodynamique).....	41

3.5.2.1. OCP en présence de la valine.....	41
3.5.2.2.Méthode de tafel.....	41
3.5.2.3.Méthode de résistance de polarisation linéaire.....	43
3.6.Etude de l'effet synergie	44
3.6.1.Mesures gravimétrique (en présence de NaI).....	44
3.6.2.Mesures électrochimique par potentiomètre.....	48
3.7.Etude comparative.....	50
3.8. Isotherme d'adsorption	51
3.9. l'énergie d'activation	54
Conclusion générale &recommandations	57
Références Bibliographiques.....	
Annexe.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Symboles et abréviations.....	



INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'agressivité des solutions acides employées dans différentes industries et principalement dans le nettoyage et le décapage des surfaces métalliques requiert l'emploi de techniques efficaces pour lutter contre la corrosion des structures, généralement en acier.

L'usage des inhibiteurs chimiques est l'un des moyens les plus pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [1-3]. Différents composés chimiques de synthèse, organiques ou inorganiques, sont utilisés comme inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice est essentiellement imputée à la présence en leurs structures de fonctions polaires, d'hétéroatomes (S, O, N etc.), d'hétérocycles et/ou des électrons [4-5], considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [6].

Néanmoins, en dépit de leur efficacité remarquable, ils présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques [7], réfractaires et nuisibles à l'environnement. Les restrictions en matière de réglementation environnementale ont conduit progressivement à mettre hors service un nombre considérable de ces composés [8-9].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressé à utiliser un acide aminé dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone au contact des solutions aqueuses de H_2SO_4 (0.1 M). 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

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

Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état des connaissances relatif à la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et aux différentes méthodes d'étude, des généralités sur les acides aminés ont été présentés.

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

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

Chapitre 1

*CORROSION,
INHIBITEURS DE CORROSION
ET
MÉTHODES D'ÉTUDE*

1.1. Généralités sur la corrosion

1.1.1. Définition

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les 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 [9].

L'étude de la corrosion ne demande pas à être justifiée, les pertes de métaux et le coût des conséquences de la corrosion sont très importants pour tous les pays industrialisés [10]. Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production [11].

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 secondes [12]. 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.

1.1.2. Les facteurs de la corrosion.

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés [13,14] en quatre groupes principaux (tableau 1.1)

Tableau 1.1 : Principaux facteurs de corrosion [13,14].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [13,14].

I.1.3. Différentes expressions de la Vitesse de corrosion

On distingue 3 principales façons pour exprimer la Vitesse de corrosion [15]:

- En perte de masse : $mg.dm^{-2}.j^{-1}$.
- En perte d'épaisseur : $mm.an^{-1}$.

En densité de courant : $\mu A.cm^{-2}$

Le tableau 1.2, ci-dessous, montre les expressions d'équivalences des unités de la vitesse de corrosion [16].

Tableau 1.2. Tableau d'équivalences de la vitesse de la corrosion, [16]

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

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

1.1.3.1. Amplitude des vitesses de corrosion.

Le tableau 1.3 indique le comportement du métal en fonction des valeurs de la vitesse de corrosion, exprimées en $mm.an^{-1}$

Tableau .I.3. Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion, [16]

<i>Vitesse (mm.an⁻¹)</i>	<i>Comportement du métal</i>
Inferieur à 0.05	Très résistant
Inferieur à 0.5	Résistant
De 0.5 à 1.0	Peu résistant
Supérieur à 1.0	Non résistant

En pratique, la masse des pertes du poids ne pose pas de problème si ce n'est le temps long d'exposition aux conditions corrosives [16].

1.2. Inhibiteurs de corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant le déclenchement des réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [15].

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par:

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [17].

Les moyens utilisés sont nombreux, ils sont indiqués sur la figure 1.1.

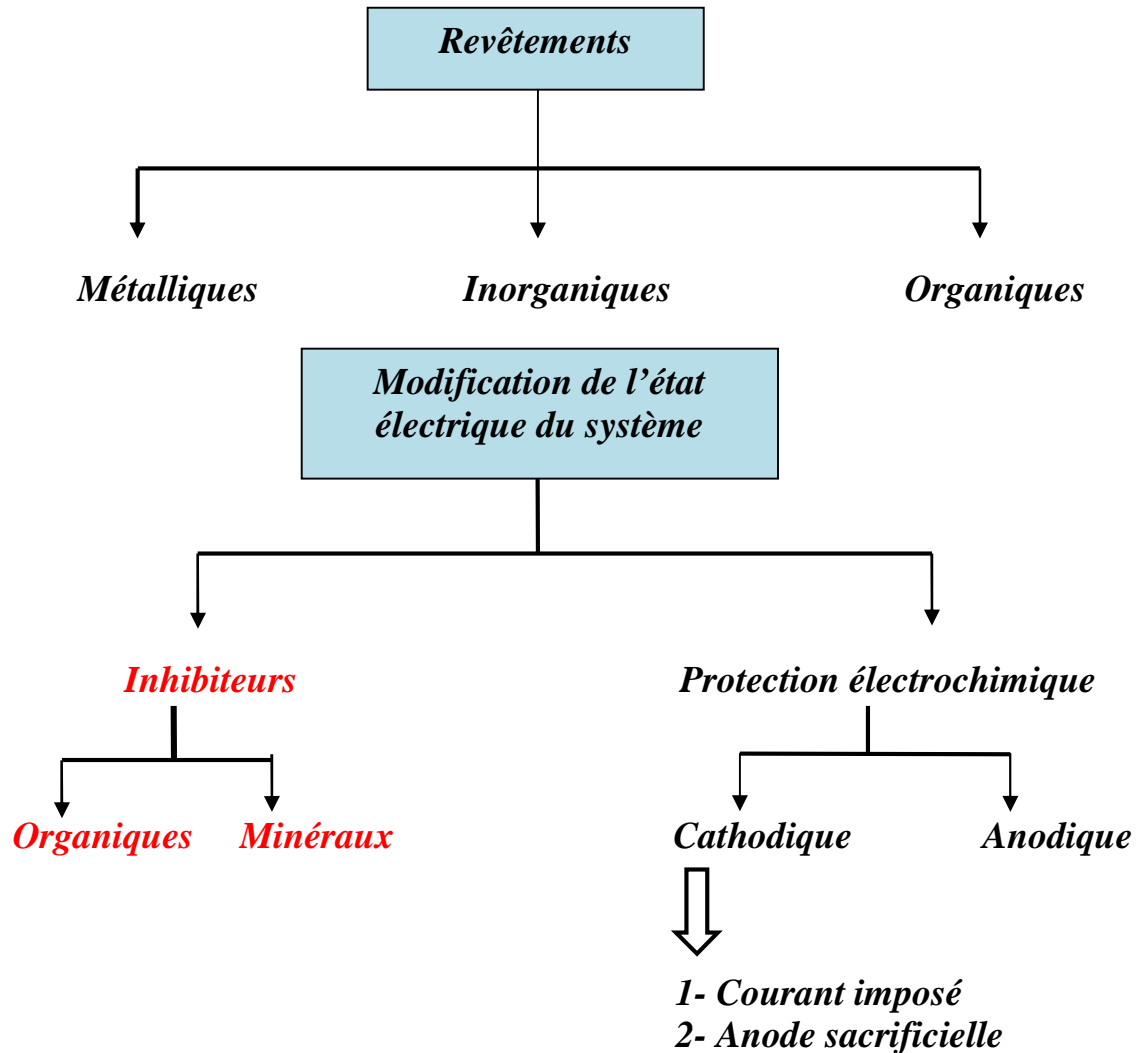


Figure 1.1: Les moyens de protection contre la corrosion [18].

1.2.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of corrosion Engineering (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci [11].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit:

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimique du milieu ou du métal ;
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants ;
- Être soluble et disperser dans le milieu ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Respecter les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux ;

1.2.2. Conditions d'utilisations

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) 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 [12] ;
- 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 à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

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.

1.2.3. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A 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.

1.2.4. Classes d'inhibiteurs

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possible, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale ou organique ;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux ;
- Leur mode d'action: ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal ;
- Soit à partir du domaine d'application ;

1.2.4.1 Classement selon la nature chimique de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité de ces inhibiteurs est liée principalement à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur le métal. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau.

La plupart de ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure.

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficace que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine (NH_2), mercapto ($-\text{SH}$), hydroxyde ($-\text{OH}$) et le carboxyle ($-\text{COOH}$).

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. [13].

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et 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^- tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [13, 14].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

1.2.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, et les solutions acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [15, 16], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme

O, N et S , sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu acide chlorhydrique [17,18]. Aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés[19,20] et les aminoacides[21] sont efficace dans le même milieu.

a) Inhibiteurs anodiques

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal). Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas-là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. [9 ,22-25].

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

b) Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. [27].

c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [11, 23,25].

1.2.4.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. [23].

1.2.5. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules de type organique. Ces 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 par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

- Changement de la structure de double couche à l'interface métal/électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [24-26].
- Formation d'une véritable barrière physique.
- Diminution de la réactivité du métal.
- Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. [27].

1.2.6. Effet de synergie et l'inhibition de la corrosion

1.2.6.1. Introduction

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition de certains composés (molécules ou ions dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié, dans le cas de l'influence des ions iodure, par différents auteurs. [28].

Cette étude est basée sur la recherche d'effets de synergie par l'association d'inhibiteurs de corrosion, ayant des mécanismes d'action différents. La sélection des candidats potentiels a été établie selon des critères précis tels que l'efficacité inhibitrice,

la toxicité et le coût. D'un point de vue industriel, la présence d'inhibiteurs efficaces dans les différents procédés de protection est une nécessité. Pour cette étude, il faut prendre compte de la compatibilité du produit ajouté avec le milieu d'étude qui est le milieu H_2SO_4 (0,1 M).

1.2.6.2. Définition

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément [26,29].

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. [29].

1.2.6.3. L'effet des halogénures

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique [30].

La Co-adsorption de deux ou plusieurs molécules, autrement dit des effets synergiques sur les inhibiteurs, montre l'amélioration de la performance d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace d'obtenir une meilleure performance ou pour diminuer le montant de l'utilisation de l'inhibiteur. [31].

Généralement la présence d'ions halogénures en milieu acide augmente en synergie d'inhibition de certains composés organiques. Les rapports précédents montrent que l'effet d'inhibiteur des ions halogénures en combinaison avec les composés organiques en milieu acide augmente dans l'ordre suivant [31]: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

La plus grande influence de l'ion iodure est souvent attribuée à son grand rayon ionique, hydrophobicité élevée, et sa faible électronégativité, par rapport à d'autres halogénures [26, 28,29].

Alors, les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autre substance dans les milieux corrosifs [29]. La grande efficacité de l'iodure peut être expliquée comme étant due à sa taille ionique supérieure, adsorption plus forte raison de polarisabilité facile de ses couches électroniques et la formation possible de couche de surface sur le métal avec l'inhibiteur [31]

1.2.6.4. Mécanismes d'adsorption et l'effet de synergie

- **Adsorption compétitive, coopérative**

Aramaki et al. [32-34]. Ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution.

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

1.2.6.5. Quelques études sur l'effet de synergie

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

L'utilisation des halogénures a été reconnue par la première fois par Walpert [35] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. de nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que Iofa [35] Putilova [36], Ammar [37], Shumira [38], Hckerman [39,40] Conway [41], Kolotyркиn [42].

- a) (Larabi & Harek, 2004) [43], ont étudié l'influence des ions I⁻ sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M par le P4VP.

- Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78% à 10 mg/L [33].
 - Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions I⁻. L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP (Poly(4-Vinylpyridine) [44].
- b)** Mounim Lebrini [45] a démontré que le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole présente une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI.
KI a été trouvé le meilleur halogénure à utiliser en combinaison avec le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole.
- c)** A. Mecedded et F.Harath [3], ont démontré que le phénylalanine et la tyrosine présentent une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de Sodium tels que NaCl, NaNO₃ et NaI.
Le NaI a été trouvé le meilleur composé halogénure à utiliser, en matière d'efficacité d'inhibition [3]

1.2.7. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes [25,46] de : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy...etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme [25] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k C \quad (1.1)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [25,47] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

b) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [25,47] :

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inb} \quad (1.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation du taux de recouvrement en fonction de $\ln C_{inb}$. Cette variation doit être linéaire.

Les constantes chimiques de vitesse sont fonction de θ , il ya attraction ou répulsion entre espèce adsorbées à la surface. Ou a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inb} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. [25].

c) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante[26] :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (1.3)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir. [26.48].

d) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante [27,49] : $\theta = KC^{1/n}$

Après réarrangement donne l'expression suivante [27,49] :

$$\ln \theta = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{\text{inb}} \quad (1.4)$$

L'isotherme de Freundlich peut représenter par la variation linéaire de $\ln \theta$ en fonction de $\ln C_{\text{inb}}$ et n la constante qui prend en compte de l'énergie de liaison. [27].

e) Isotherme d'El Awardy

Cette isotherme est représentée par l'équation suivante [27,50] :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = k C \quad (1.5)$$

Après le réarrangement voici cette équation [27,50] :

$$\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln k + \ln C_{\text{inb}} \quad (1-6)$$

On trace linéairement $\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ en fonction de $\ln C_{\text{inb}}$, et k la constante d'équilibre d'adsorption. Ce modèle utilisé pour étudier la force d'adsorption de la molécule adsorbée sur la surface d'aluminium et possibilité de formation de multimoléculaire couche d'adsorption. [27,50].

f) Isotherme de Flory-Huggins

L'isotherme de Flory-Huggins est représentée par l'équation suivante [50] :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} = K C \quad (1.7)$$

Après réarrangement on trouve cette relation [50] :

$$\ln \left(\frac{\theta}{C_{\text{inb}}}\right) = \ln k + n \ln (1-\theta) \quad (1.8)$$

Cette variation doit être aussi linéaire : $\ln \left(\frac{\theta}{C_{\text{inb}}}\right) = f(\ln (1-\theta))$, et la valeur de n représente le nombre de sites d'adsorption.

1.2.8. Energie d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (1.5).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln(55.5K) \quad (1.9)$$

Les paramètres thermodynamiques ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [34,51]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (1.10)$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption. [51,52]

1.2.9. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. Dans la plus part des cas, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [12,53]

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides. [12,53]

Gomma [12,53], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartarique et / ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle (35-55°C), soit pour la

protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle (30-65°C)). [47,53]

Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température.

Chetouani et al .ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer pur en milieu acide dans l'intervalle de température (20-80°C).

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation [54] :

$$i_{\text{Corr}} = \exp (-E_a/RT). \quad (1.10)$$

Avec:

i_{Corr} : densité de courant de corrosion ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

: facteur pré exponentiel.

E_a : énergie d'activation ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^i) ou non (E_a) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. [54]

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

1- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que, pour Machu les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec

l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. [55].

3-Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Les études portant sur l'influence de la température sur les films inhibiteurs par spectroscopie d'impédance sont peu nombreuses.

Seul popova[45,46] a réellement exploité cette technique lors de ses essais sur des dérivés du benzimidazole .Il a, en particulier, mis en évidence que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption /désorption. Néanmoins malgré cette évolution, il montra qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

1.2.10. Inhibiteurs amis de l'environnement

La plus part des produits inhibiteurs de corrosions telles que les amines, les imidazoles, les oxadiazoles, les triazoles, etc. actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène. [52, 56].

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

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « eco-friendly » ou produits amis de l'environnement sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits de plantes naturelles ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages. [56].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acides aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables, appelés parfois inhibiteurs verts. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier, a donné beaucoup de satisfaction[56].

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité inhibitrice d'un produit appartenant aux acides aminés (L-Valine) dans la lutte contre la corrosion acide d'un acier ordinaire.

1.2.10.1. Généralités sur les acides aminés

1.2.10.1.1. Définition

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 [57,32]. Le radical R est une chaîne latérale variable [57], 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 [57].

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 [57], Les formes ionisées des acides aminés sont fonction du pH du milieu.

La structure générale des acides aminés est représentée sur la figure 1.3.

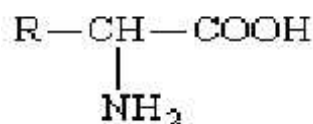


Figure 1.2. Formule générale des acides aminés. [57]

1.2.10.1.2. Classification des acides aminés

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

Dans le répertoire des α -aminoacides, selon la nature de la chaîne latérale on distingue trois groupes. [57]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides apolaires

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

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

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

La proline diffère des 19 autres α -aminoacides par le fait que sa chaîne latérale est liée au carbone α mais aussi à l'azote du groupe α -amine, il en résulte la formation d'un hétérocycle pyrrolidine. La proline est donc un α -aminoacides puisqu'elle possède un groupe amine secondaire et non plus primaires.

La phénylalanine par son groupe benzyle et tryptophane par son double cycle indole peuvent s'associer par recouvrement de leur nuage électronique à d'autres composés possèdent comme eux un cycle aromatique. [33, 37,57]

➤ Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires non ionisables

Elles possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydryle ou amide. Les hydroxyles de la sérine et de la thréonine, connue ceux des alcools primaires ou secondaires, sont polaires et très peu ionisables. La thréonine, comme l'isoleucine a deux centres de chiralité. L'hydroxyle phénolique de la tyrosine est plus ionisable que les hydroxyles primaire ou secondaire de la sérine ou de la thréonine et rend la tyrosine

moins hydrophobe que phénylalanine. Bien que la chaîne latérale de la cystéine soit assez hydrophobe son sulfhydryle qui légèrement ionisable lui confère une grande réactivité. Elle peut former des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène ou d'azote, elle peut aussi perdre son proton et devenir un ion thiolate chargé négativement. [49,58]

➤ **Les chaînes latérales des -aminoacides polaires ionisables**

Elles possèdent des groupes fonctionnels dont la charge en milieu aqueux est fonction de pH. Elles sont aussi très hydrophiles. Les chaînes latérales de l'acide aspartique et de l'acide glutamique se terminent respectivement par un groupe -COO⁻ ou -COOH. Les chaînes latérales de la lysine, de l'arginine et de l'Histidine se terminent par des groupes azotés basiques. Celle de la lysine possède un groupe -amino primaire, celle de l'arginine un groupe guanidine et celle de l'Histidine un hétérocycle imidazole. La chaîne latérale imidazole est un catalyseur nucléophile extrêmement efficace. Dans sa forme non ionisée, l'azote portant l'hydrogène est un électrophile et un donneur de proton dans une liaison hydrogène tandis que l'autre azote est un nucléophile et un accepteur de proton dans une liaison hydrogène. [56]

1.2.10.1.3. Propriétés physico-chimiques

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

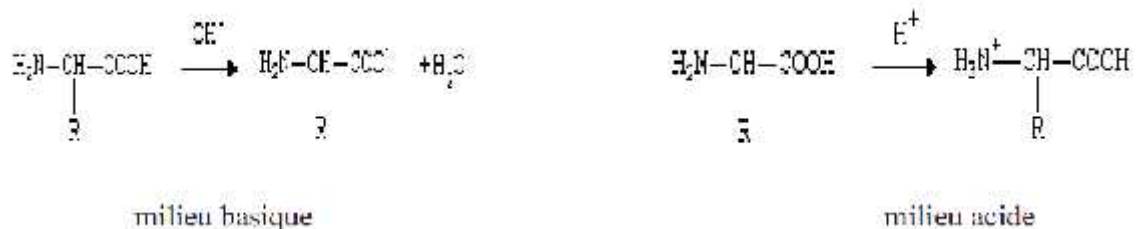


Figure 1.3. Les propriétés acido-basiques des acides aminés. [57]

Les pKa des deux fonctions étant différents, dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel

interne ou zwitterion. Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé [56].

$$\text{pH}_i = 1/2(\text{Pka}_{\text{COOH}} + \text{Pka}_{\text{NH}_2}) \quad (1.11)$$

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

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

a) Solubilité

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

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

La solubilité dans les solvants organiques est faible de quelques mg/L et encore moins dans les solvants plus apolaires. En présence de deux phases liquides (éthanol/eau), les aminoacides se répartissent dans les deux phases avec des coefficients de partage spécifique : cette propriété est utilisée pour les classer. [52,59].

b) Propriétés ioniques

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

L'un des deux groupements est un acide (carboxylique) et l'autre est une base (amine). C'est une molécule amphotère. Avant d'étudier les équilibres des diverses formes qu'on peut trouver en solution aqueuse pour un aminoacide et les courbes de titrage, nous allons faire une remarque générale. [3, 47,53]

c) Point isoélectrique

Le point isoélectrique est le pH dont une molécule donnée ne possède aucune charge électrique nette. Pour les _ acides aminés [57] :

$$PI = \frac{1}{2} (pK_i + pK_j) \quad (1.12)$$

K_i, et K_j son les constantes de dissociations.

Dans le cas des acides aminés monoamines monocarboxyliques comme la glycine ; K_i et K_j correspondent à K₁ et K₂. Alors que dans le cas d'autres acides aminés tel que l'acide aspartique et l'acide glutamique, K_i, et K_j sont respectivement K₁ et K_R. Pour l'arginine et l'histidine et la lysine, K_i, et K_j correspondent à K_R et K₂[57,47] Donc le point isoélectrique correspond à une charge globale nulle de l'acide aminé. [47,57].

Tableau 1.4. Valeurs de pI pour les 20 acides aminés. [47,57]

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

Après cette étude on peut estimer que les acides aminés ont des propriétés physicochimiques très importantes.

Ces propriétés aident beaucoup pour l'analyse de ces molécules.

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

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

1.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser:

- a) Sur une surface métallique propre.
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes. [41, 42, 43].

1.3.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [44], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. [52].

1.3.2. Méthode électrochimique

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...). [53].

a) Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel. [19].

b) Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique $E=f(\log i)$, qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois rappeler que : [30].

- ❖ 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 désorber à un certain potentiel, etc.

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

- ❖ Le courant mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement). [19,54].

c)- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécule 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. [51,55].

d) La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution. [53].

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

Chapitre 2

MATERIELS

ET

METHODES

2.1. Introduction

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

Le choix de cet acide aminé comme substance inhibitrice repose sur sa solubilité en milieu aqueux, sa disponibilité et surtout sa non-toxicité. De plus, il est considéré comme étant un produit biodégradable contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous avons utilisé, les techniques gravimétriques et potentiostatiques afin de quantifier la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition.

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

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

2.2. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est fourni par EIMS de Miliana, constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Composition chimique de l'acier de type DC06EK.

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ni	Fe
Pourcentages %	0.004	0.007	0.190	0.008	0.018	0.069	0.106	0.0089	Balance

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

Une fois le métal est découpé en petites plaquettes de dimensions (20 x 20 x 1.5) mm, comme le montre la figure (2.1) ci-dessous.



Figure 2.1. Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.

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

Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'acétone, lavés avec de l'eau distillée, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive. Pour les mesures électrochimiques (potentiostatiques), l'une des faces du métal est soudée à un fil conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. L'échantillon est couvert d'une couche isolante à l'exception de la face à exposer au milieu. (Voir figure 2.2)

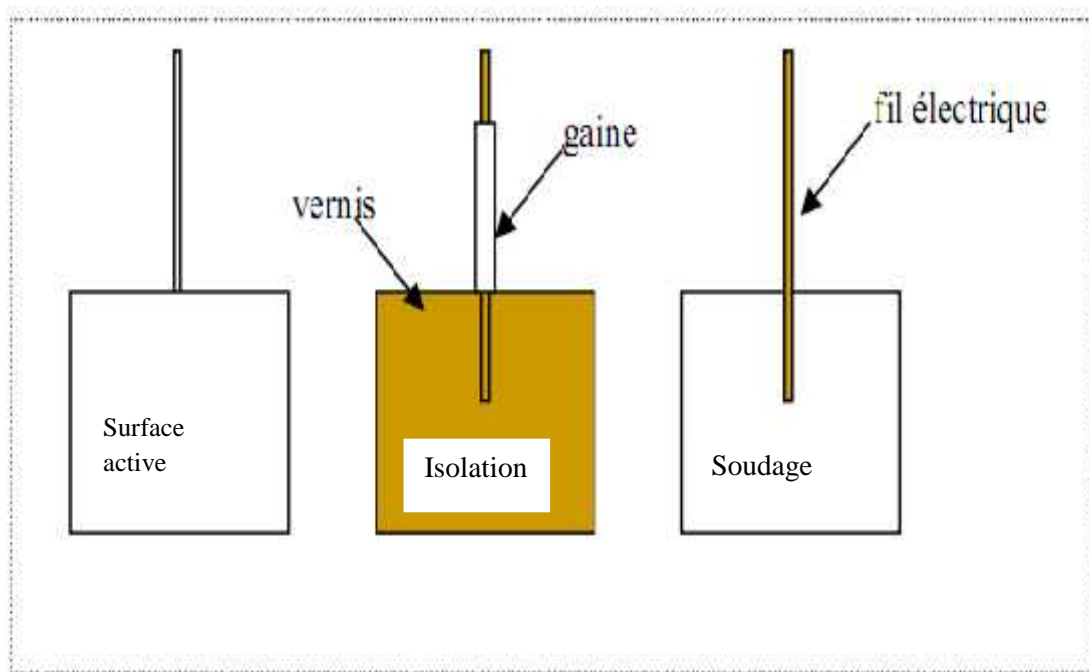


Figure 2.2. Préparation des échantillons en acier DC04EK, pour les mesures potentiostatiques.

L'inhibiteur (L-Valine) d'origine Fluka de pureté 99% (mass) est dissout, pour des concentrations déterminées, dans des solutions de H_2SO_4 (0,1M).

Le produit inhibiteur à tester est un acide aminé dont les propriétés sont montrées sur le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Quelques propriétés de L-Valine [57].

Nom	L-Valine
Abréviation	Val
Formule chimique	$C_5H_{11}NO_2$
Masse molaire	$117.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	$295^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	368°C
Solubilité dans H_2O à 20°C	85 g/L
Point isoélectrique à 25°C	5,96

2.3. Les essais et protocoles expérimentaux

2.3.1. Essais gravimétriques

- **Conditions opératoires**

Les paramètres opératoires utilisés pour les mesures gravimétriques et électrochimiques, dans le milieu H_2SO_4 (0.1 M), en absence et en présence des produits inhibiteurs sont résumés dans le tableau 2.3.

- **Protocole expérimental**

Après polissage, on pèse l'échantillon métallique ensuite on l'introduit dans un bêcher contenant différentes concentrations en produit inhibiteur dans une solution H_2SO_4 (0.1 M). La durée d'immersion est 3 heures.

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve (à 50°C pendant 5min), l'échantillon est repesé et on note sa nouvelle masse.



Figure 2.3. Image photographique des échantillons dans le bain marie

Tableau 2. 3. Conditions opératoires des tests gravimétriques. [48]

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

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

La vitesse de corrosion (V_{corr}), exprimée en (g/cm². h), est donnée par la l'équation [19] suivante :

$$V_{Corr} = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (2.1)$$

Où :

V_{corr} : Vitesse de corrosion

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

m_0 (mg) : Masse de l'échantillon avant l'immersion

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

s : Surface exposée en cm².

t : Temps de séjour dans la solution.

L'efficacité inhibitrice ($E_{WL}\%$), des produits testés, est calculée en utilisant la relation Suivante [19] :

$$E_{WI}(\%) = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

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

2.3.2. Essais Potentiostatiques

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

- Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 100 ml. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes; les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.
- Un Potentiostat /Galvanostat (voir figure 2.4), type: VoltaLab21, PGP201 compact, qui peut être utilisé en autonome (touches de fonctions en façade) ou bien piloté par le logiciel VoltaMaster4.

Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données.

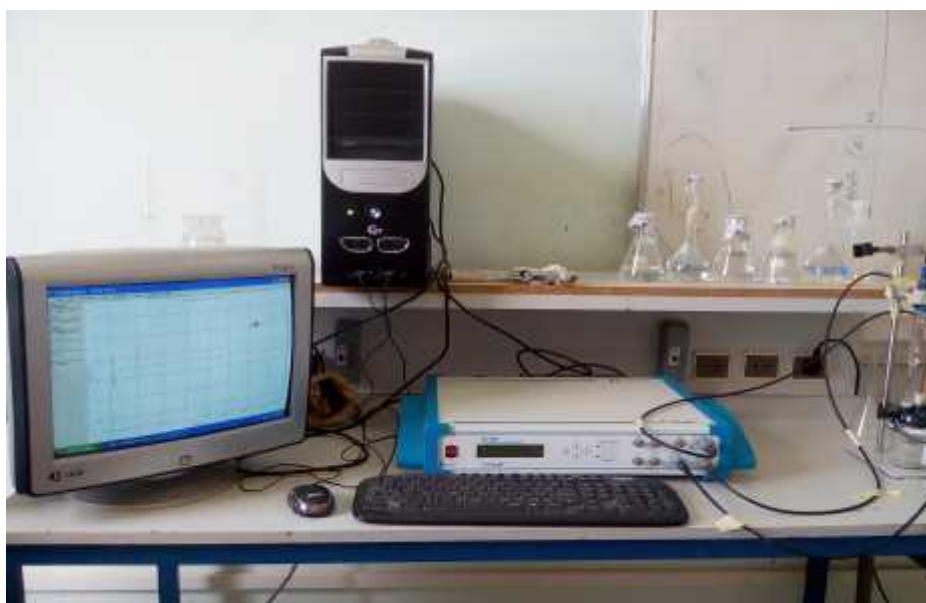
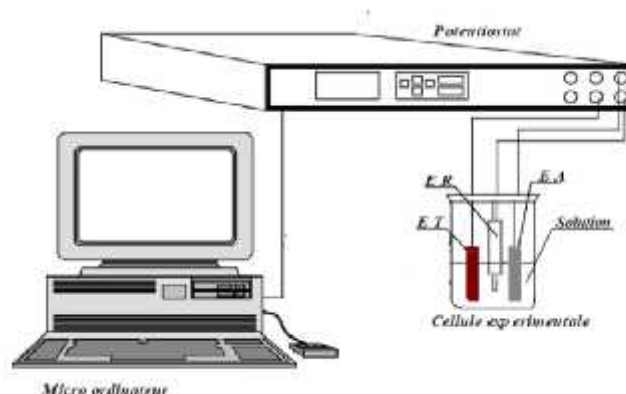


Figure 2.4. Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21, utilisé.

L'électrode de travail (acier), l'électrode de référence ECS (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées au potentiostat/Galvanostat: voltalab21, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen

d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni de logiciel voltamaster4, permettant le tracé des courbes: $E=f(I)$ et $E=f(\log i)$, et détermine ainsi plusieurs paramètres de corrosion (vitesse, résistance,... etc), Le Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques est représenté sur la figure 2.5.



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

Figure 2.5. Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.

Les conditions opératoires des tests électrochimiques (méthodes de Tafel et de Résistance de polarisation), sont regroupées dans le tableau 2.4.

Tableau 2. 4. Conditions opératoires des tests électrochimiques.

Méthodes	Paramètres	Moyen - valeurs
Potentiostatiques : Méthode de Tafel et méthode de résistance de polarisation (Rp)	Température	30 °C
	Surface exposée	1 cm ²
	Temps de stabilisation du potentielle de corrosion (OCP)	30 min
	Aération	Naturelle
	E - E _{corr}	± 20 mV/ E _{corr}pour la méthode de Rp ± 200mV/ E _{corr} pour la méthode de Tafel
	Vitesse de balayage	0,2 mV/spour la Rp 0,5 mV/spour Tafel

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

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

$$E_T(\%) = \left[1 - \frac{i_{corrinh}}{i_{corr}} \right] \cdot 100 \quad (2.3)$$

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

Par la méthode de résistance de polarisation linéaire, l'efficacité d'inhibition IE(%) peut être calculée par [21,47]:

$$E_{RP}(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_{p(inh)}} \right] \cdot 100 \quad (2.4)$$

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

Chapitre 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction.

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution H_2SO_4 (0,1 M) en présence et en absence du produit inhibiteur (L-valine), sont obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids (gravimétrie) et électrochimiques (potentiodynamique). Ces résultats sont présentés sous forme des tableaux et des graphes.

D'autre part, des mesures du pH sont effectuées tout au long de nos expériences.

Aussi, des spectres UV-Visible du produit inhibiteur en eau distillée, en solution corrosive (acide) avant et après immersion du métal, sont aussi réalisés.

3.2. Mesure du pH du milieu, en présence de L-Valine.

Les résultats donnés sur le tableau (3.1) voir l'annexe, présentent les valeurs du pH de la solution inhibitrice avant est après immersion pendant 3 heures.

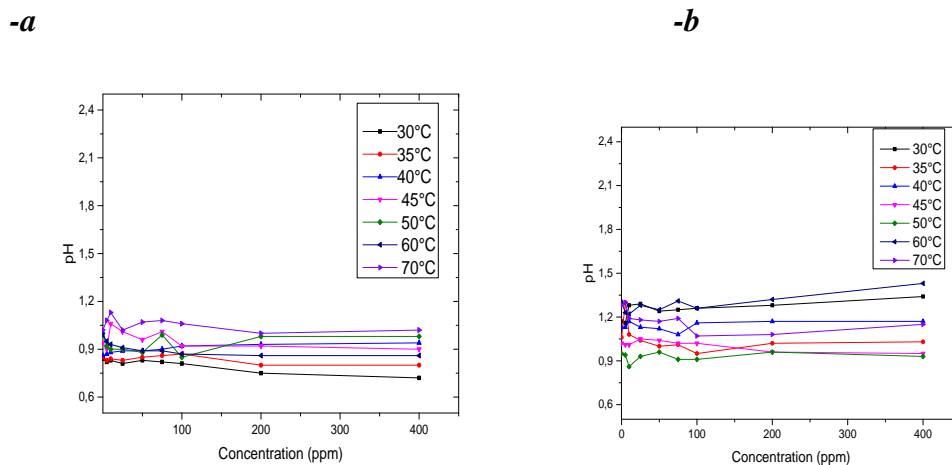
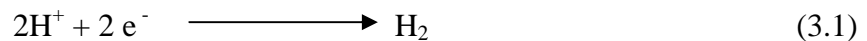


Figure. 3. 1. Evolution du pH en fonction de concentrations de l-Valine a-Avant immersion, b-après immersion de l'acier en milieu d'acide H_2SO_4 (0.1M).

Les résultats du tableau. (3.1) , présenté en annexe, et de la figure. (3.1), montrent que quelque soit la concentration de l'inhibiteur (L-Valine) utilisée, la valeur du pH, avant immersion, demeure quasiment constante ; ce qui montre que l'ajout de la Valine ne modifie pas les propriétés du milieu.

Par contre, une très légère augmentation du pH est à remarquer après immersion du métal pendant 3 heures en milieu corrosif. Cette faible augmentation est peut être due au

dégagement de l'hydrogène par réduction des protons (H^+) du milieu dans la cathode comme le montre la réaction ci-dessous :



3.3. Spectres UV-visible.

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

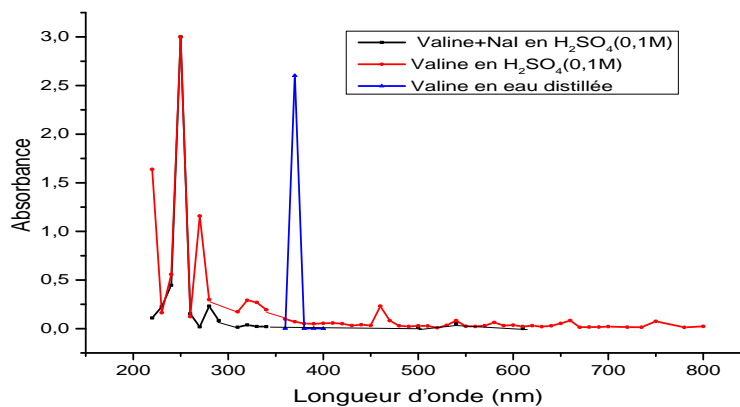


Figure 3.2. Les spectres UV-Visible du produit inhibiteur (Valine) et avec NaI en solution corrosive après immersion

Des travaux antérieurs [56]. Ont signalé que le déplacement de la longueur d'onde avec variation de l'absorbance indique la possibilité de formation d'un complexe entre les espèces en solution, essentiellement les cations Fe^{+2} , L-Valine, H^+ et SO_4^{2-} . Ce complexe ainsi formé peut interagir avec la surface de l'acier (*DC06EK*).

3.4. Mesures gravimétriques.

3.4.1. Sans inhibiteur.

3.4.1.1. Influence de la température.

Le tableau (3-2) voir l'annexe, montre l'influence de la température sur la corrosion de l'acier DC06EK, pendant une durée d'immersion de trois heures. La vitesse de corrosion étant donnée en ($mg/cm^2 \cdot h$) et en ($mm.an^{-1}$)

La courbe de la figure (3.3), traduit les résultats donnés sur le tableau (3.2)

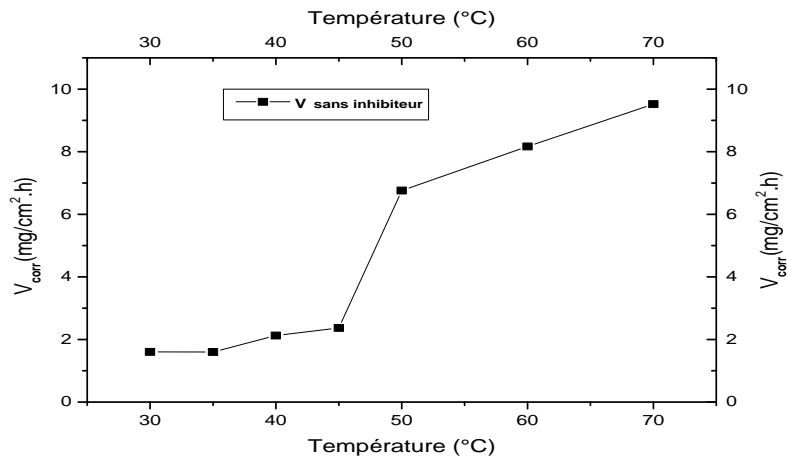


Figure 3.3 Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), sans inhibiteur

Les résultats du tableau (3.2) et de la Fig. (3.3), montrent que :

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

En outre, les vitesses données en ($mm.an^{-1}$) en fonction de la température, montrent que notre métal est *moins résistant* en milieu d'acide H_2SO_4 0.1 M. Cette constatation est faite par comparaison aux valeurs données sur le tableau (1.2).

3.4.2. Action de l'inhibiteur (par gravimétrie).

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

Dans ce sens, on a utilisé **L-Valine**, comme produit inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide. D'autre part, des concentrations de 5 à 400 ppm du produit inhibiteur sont utilisées à des différentes températures (de 30 à 70 °C).

Le temps d'immersion du métal, dans la solution corrosive, étant fixé à trois (03) heures.

3-4.2.1. Effets de concentration et de la Température.

Les résultats relatifs à la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration de la Valine, obtenus par gravimétrie, sont résumés dans le tableau (3.3), en annexe.

Les résultats du tableau (3.3) et des figures (3.4) & (3.5), montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application de l'inhibiteur (**L-Valine**), à n'importe quelle température et pour toutes les concentrations.

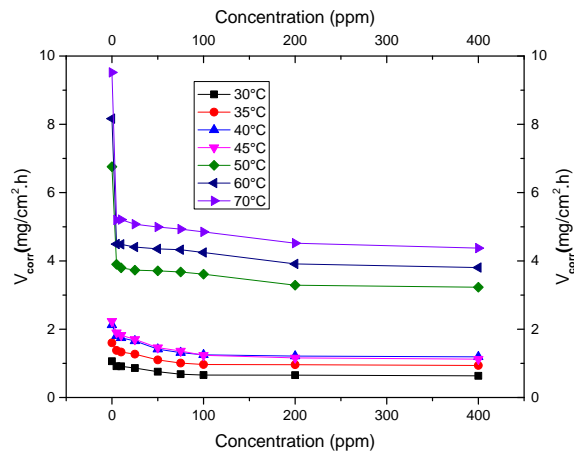


Figure 3.4 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes températures de **L-Valine**.

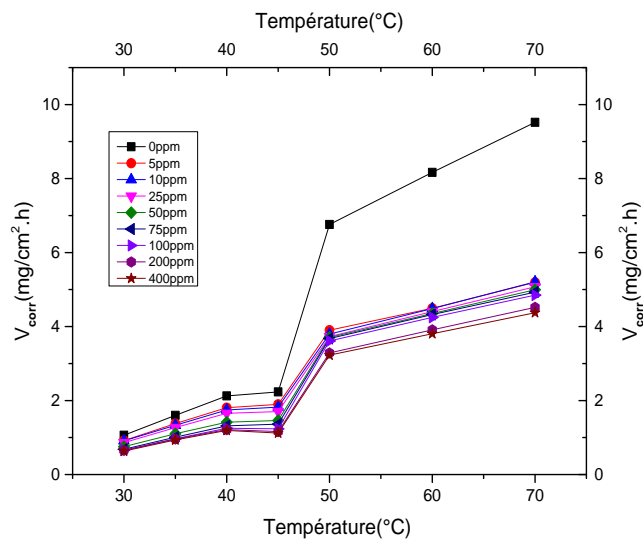


Figure 3.5. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes concentrations de **L-Valine**

D'autre part, l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteur et pour différentes températures est consignée dans le tableau (3.4), ci-dessous.

Tableau. 3.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes concentrations en **L-Valine**

Concentration de la Valine (ppm)	Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie $E_{wt}(\%)$.						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	-	-	-	-	-	-	-
5	13.7317	13.8191	14.9061	15.0133	42.2931	44.9663	45.4085
10	14.1176	16.7944	17.8085	18.3325	43.8349	45.0800	45.2948
25	18.8235	20.6823	22.0331	23.8025	44.8200	46.0530	46.6975
50	29.0258	31.15978	33.4326	34.5202	45.1296	46.6975	47.4557
75	35.6895	36.9278	38.1155	39.0221	45.6224	47.0261	48.2139
100	38.0423	39.5745	41.1533	44.6503	46.5472	47.9991	49.0700
200	38.4376	39.9031	42.8802	47.9991	51.3561	52.10615	52.5358
400	40.4235	41.4546	43.9061	49.7301	52.2202	53.4077	54.0522

Les courbes (Figure 3.6 et Figure 3.7), relatives aux résultats du tableau (3.4), sont illustrées en annexe.

Le tableau 3.4 et les figures (3.6 & 3.7), montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, pour toutes les températures. Les meilleurs taux d'inhibition sont obtenus pour une dose de 400 ppm ; mais une dose de 100 ppm en Valine peut être considérée comme concentration optimale. D'autre part, nous remarquons sur les résultats obtenus que l'inhibition de la corrosion, exercée par notre inhibiteur (Valine), augmente en fonction de l'élévation de la température.

3.5. Mesures électrochimiques.

3.5.1. Sans inhibiteur.

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

3.5.1.1. Comportement de l'électrode à l'abandon.

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

On laisse le système, en circuit ouvert, durant 30 minutes, temps nécessaire pour qu'un état stationnaire soit atteint. Après quoi, on polarise l'électrode de travail.

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par le Chronopotentiogramme de la figure (3.8).

Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion libre de l'électrode de travail DC06EK en contact d'une solution de H_2SO_4 0.1M.

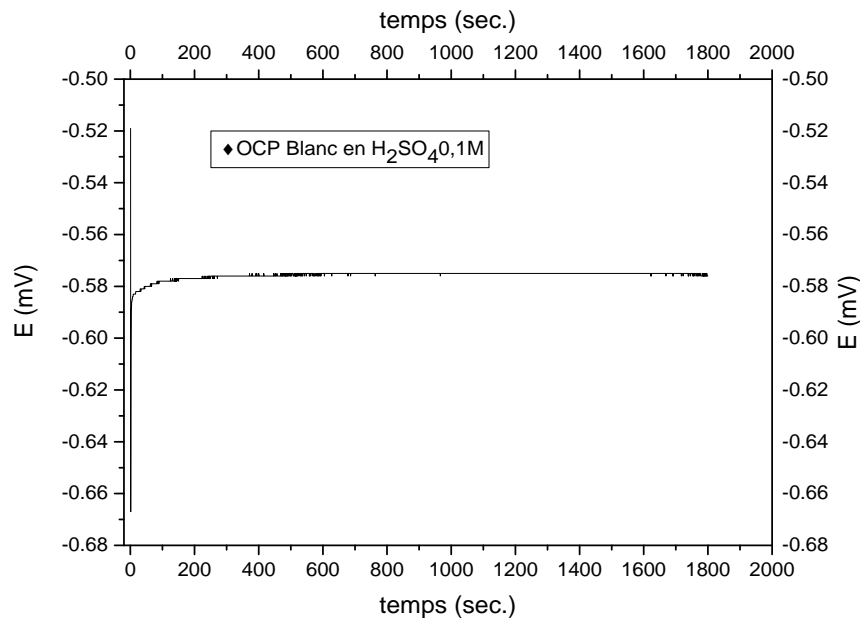


Figure 3.8. Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution Aérée de H_2SO_4 0.1M Sans inhibiteur. $T= 30^\circ C$

Le potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'électrode de travail évolue lentement en fonction du temps d'immersion et une certaine stabilité est obtenue à partir de 600 s d'immersion.

3.5.2. Action de l'inhibiteur (par potentiodynamique) .

Dans ce paragraphe, des mesures potentiodynamique sont effectuées en présence de la Valine, comme produit inhibiteur de corrosion.

3.5.2.1. OCP en présence de L-Valine.

Après l'ajout de L-Valine, nous remarquons sur la figure (3.9) que la plus part des courbes de l'OCP (Open Circuit Potentiel) se situent dans la région anodique par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action à tendance anodique de l'inhibiteur

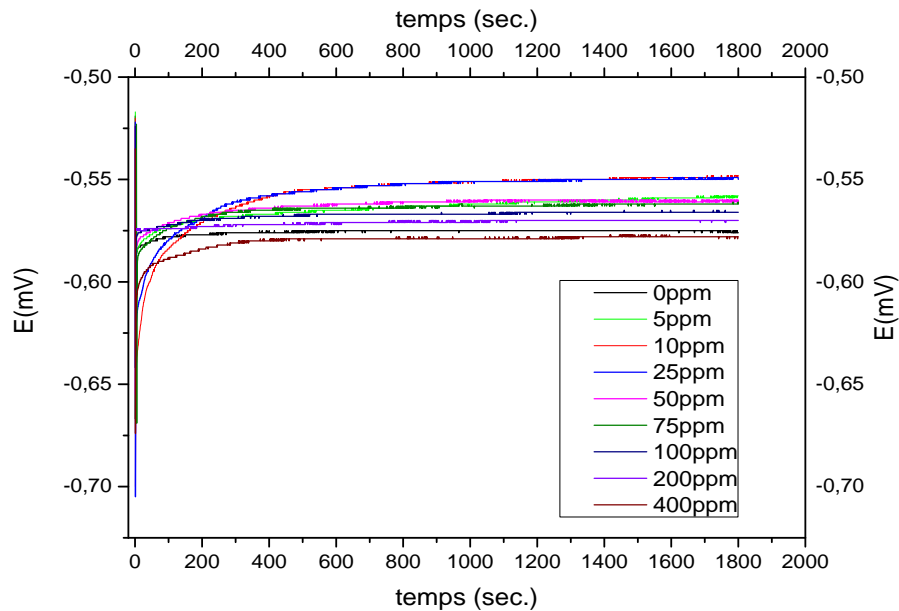


Figure ,3.9 Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H₂SO₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (L-Valine). T= 30°C

3.5.2.2. Méthode de Tafel.

La figure (3.10), montre les courbes de polarisation semi-logarithmiques de l'acier DC06EK au contact du milieu H₂SO₄ (0,1M), sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.

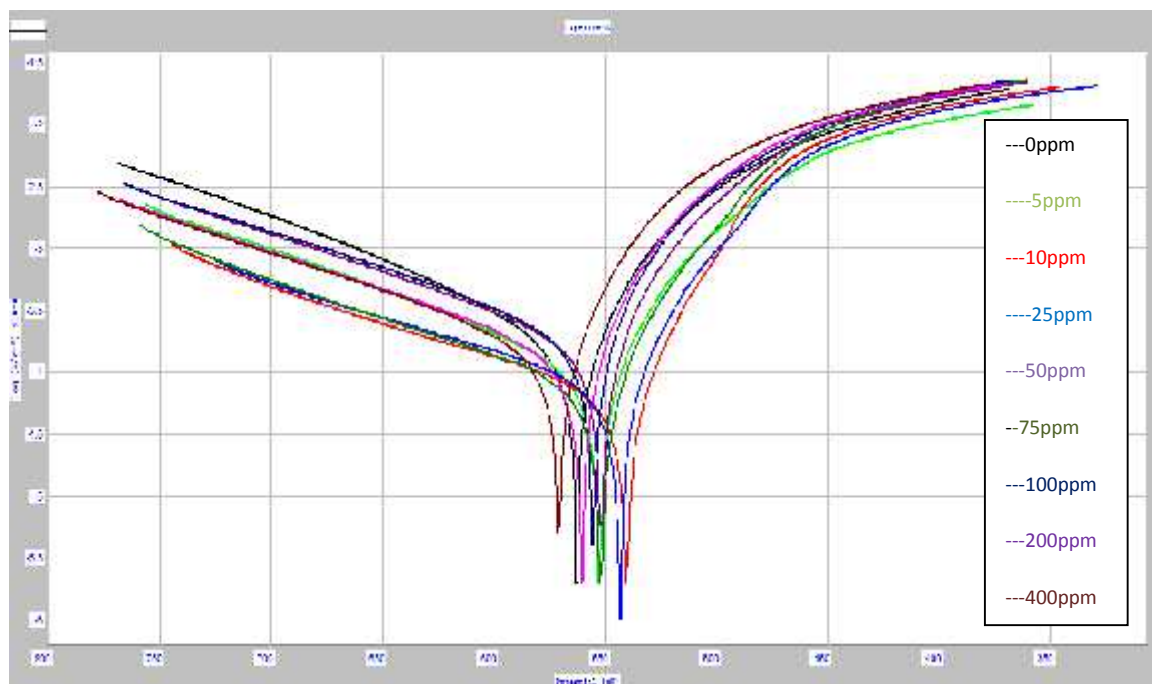


Figure 3.10. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0.1 M) sans et avec addition de différentes concentrations de L-Valine. $T= 30^\circ C$

Les paramètres électrochimiques extraits de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition calculées, sont donnés sur le tableau (3.5), ci-dessous ;

Tableau 3.5. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel, sans et avec addition de différentes concentrations de la L-Valine. $T= 30^\circ C$

Concentration de la valine (ppm)	E corr. (mV)	I _{cor.} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	Efficacité inhibitrice ($E_T\%$)
0	-564,5	0,2195	51,5	-185,9	-
5	-560,2	0,1848	41,2	-161,3	15,48
10	-566,4	0,1707	43,5	-166,5	22,23
25	-575,6	0,1580	40,0	-168,3	28,01
50	-565,5	0,1355	38,7	-163,4	38,26
75	-557,2	0,1043	44,9	-147,2	52,48
100	-548,2	0,0736	38,1	-181,7	66,46
200	-556,6	0,0728	38,1	-169,3	66,83
400	-557,2	0,0623	34,6	-178,7	71,61

Notons ici, que l'efficacité d'inhibition ($IE_T\%$) est calculé par la formule donnée en équation (2.3)

D'autre part, le tableau (3.5) montre une très faible variation du potentiel de corrosion ($E_{corr.}$) après l'ajout de l'inhibiteur (**Valine**). Ceci nous laisse penser d'une action mixte à tendance anodique de l'inhibiteur.

Aussi, les valeurs de l'efficacité d'inhibition, montre qu'une concentration de 400 ppm peut donner une protection de 71.61 %. Ce résultat semble d'être intéressant.

3.5.2.3. Méthode de résistance de polarisation linéaire.

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

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 3.11 et résumés dans le tableau (3.6).

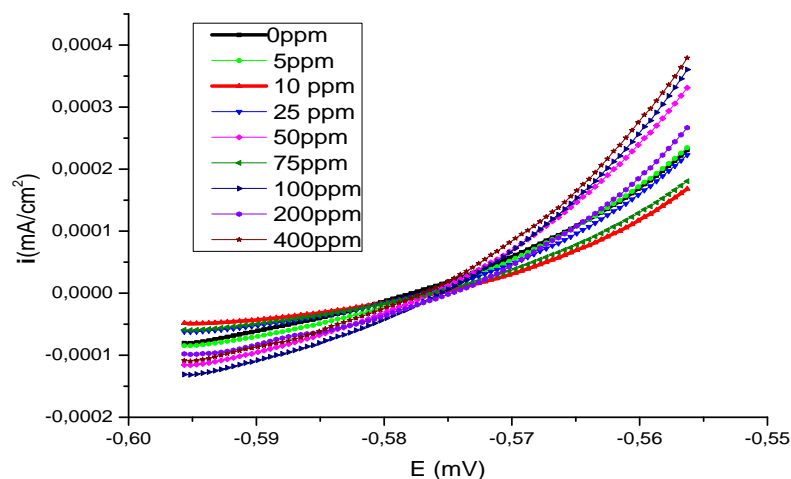


Figure 3.11. Les Courbes de polarisation de R_p (**L-Valine**), de l'acier DC06EK immergé dans H_2SO_4 (0.1 M). $T= 30^\circ C$

Les valeurs de résistance de polarisation(R_p), extraites de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition calculées, sont donnés sur le tableau (3.6),

Ci-dessous.

Les résultats du tableau 3.6, montrent qu'une concentration de 400 ppm de la Valine peut assurer une protection de plus de 63 % du métal dans le milieu H_2SO_4 0.1M.

Notons ici, qu'une dose de 100ppm est suffisante pour assurer une protection de plus de 50% de la surface du métal.

Tableau 3.6. Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations de l-Valine, évaluée par la méthode de Rp. T= 30°C

Conc. la valine (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
R_p (Ohm.cm ²)	85,53	96.15	108.30	110.15	127.11	145.98	180.42	202.69	232.81
E_{Rp} (%)	----	11,04	21,02	22,35	32,71	41,41	52,59	57,80	63,26

3.6. Effet de synergie.

3.6.1. Mesure gravimétrique(en présence de NaI)..

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

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

Le tableau (3.7) (en annexe) et la figure (3.12), Montrent les résultats, relatifs à la vitesse de corrosion à différentes températures, obtenus sur le blanc H_2SO_4 (0,1 M) + 5 ppm de NaI.

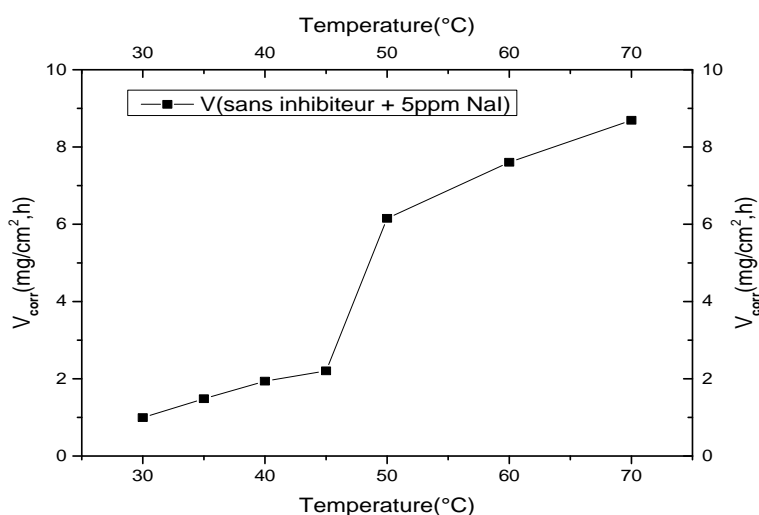


Figure 3.12 Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M) + 5 ppm (NaI).

Les résultats obtenus, montrent que :

- La vitesse de corrosion est réduite par rapport à la solution, sans NaI. Ceci revient à un certain effet inhibiteur que peut exercer le produit NaI.

- La vitesse de corrosion ne cesse d'augmenter en fonction de l'accroissement de la température, surtout à 50°C.
- Les valeurs de vitesse de corrosion, donnée en $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$, indiquent que le métal est faible en résistance vis-à-vis de la corrosivité du milieu.

L'adjonction de différentes concentrations en Valine + 5 ppm de NaI à la solution corrosive de H_2SO_4 (0.1M), au contact de l'acier DC06EK, a donné les résultats qui sont présentés sur le tableau (3.8) (voir l'annexe), et les figures (3.13) & (3.14)

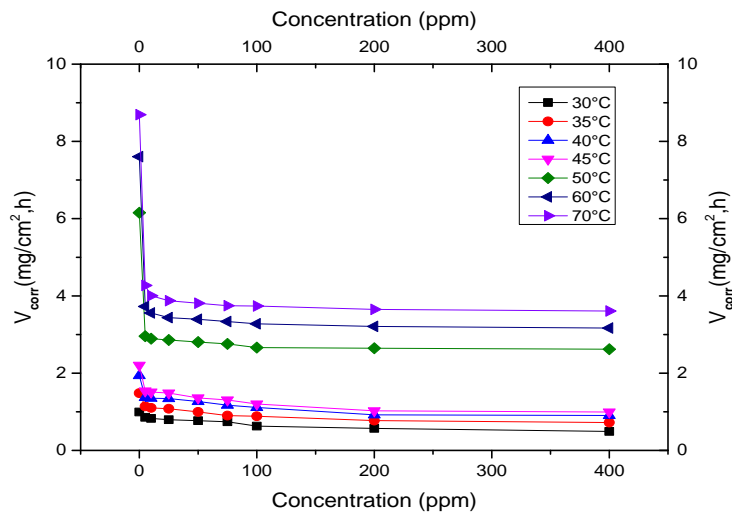


Figure 3.13. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes températures de **L-Valine+NaI**

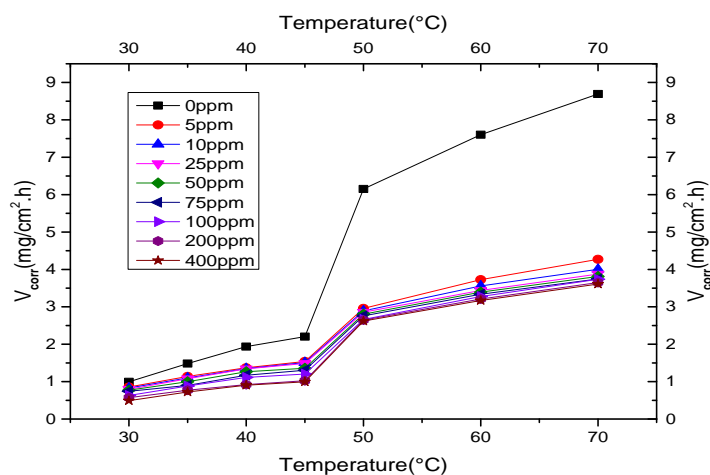


Figure 3.14. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes concentrations de **L-Valine+NaI**

Les résultats du tableau (3.8) et des figures (3.13) & (3.14), montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l'application de l'inhibiteur (**Valine+Na I**) et pour toutes les concentrations.

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

Dans tous les cas, la vitesse de corrosion diminue après l'ajout du NaI et pour toutes les concentrations du produit inhibiteur. Cette diminution est peut être expliquée par l'effet de synergie qu'exerce le produit NaI.

Le tableau (3.9), ci-dessous, et les figures (3.15) & (3.16) (en annexe) montrent les résultats de l'efficacité d'inhibition en fonction des concentrations de la Valine, à différentes températures et en présence de 5 ppm en NaI.

Tableau 3.9. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l-Valine + 5 ppm NaI, à différentes températures.

Conc. Valine (ppm)	+ NaI	Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie $E_{WL}(\%)$						
		30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	5 ppm	-	-	-	-	-	-	-
5	5 ppm	13.8718	23.1437	29.2490	30.1526	51.9131	50.9858	50.8508
10	5 ppm	16.5979	25.8003	30.3225	31.4776	52.9973	53.2055	53.9322
25	5 ppm	19.9476	27.3757	30.7561	32.5560	53.5386	54.7941	55.4023
50	5 ppm	22.4625	32.7542	34.6916	38.3627	54.4197	55.3653	56.1530
75	5 ppm	25.3999	39.2990	39.5716	40.7814	55.1641	56.1181	56.9132
100	5 ppm	36.7166	40.4074	42.6451	45.4116	56.7213	56.9056	57.000
200	5 ppm	42.5812	47.9949	52.4748	53.4945	56.9928	57.7945	57.9991
400	5 ppm	50.5482	51.2847	53.3367	54.8711	57.3992	58.3292	58.4752

Ces résultats (tableau (3.9) et les figures (3.15) &(3.16)) montrent aussi , qu'à partir de 50 °C, une protection qui dépasse 50% de la surface active du métal est observé pour toutes les concentrations en Valine utilisées.

D'autre part, nous remarquons qu'au-delà de 50°C, l'inhibition de la corrosion s'avère stable même si la température augmente.

Le tableau 3.10 et la figure 3.17, montrent les résultats obtenus, à 50°C, en absence et en présence de différentes concentrations de L-Valine, sans et avec 5 ppm de NaI.

Tableau. 3.10. Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l-Valine avec et sans NaI (5ppm), à 50 °C.

Concentration de la Valine (ppm)	Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie $E_{wt}(\%)$.	
	Sans NaI	Avec NaI (5ppm)
	50°C	50°C
0	--	--
5	42,2931	51,9131
10	43,8349	52,9973
25	44,82	53,5386
50	45,1296	54,4197
75	45,6224	55,1641
100	46,5472	56,7213
200	51,3561	56,9928
400	52,2202	57,3992

Le tableau 3.10, ci-dessus, montre une certaine amélioration de l'efficacité d'inhibition, en présence de NaI à 50 °C, ceci est expliqué par l'effet de synergie de NaI, exercé sur toutes les concentrations de L-Valine.

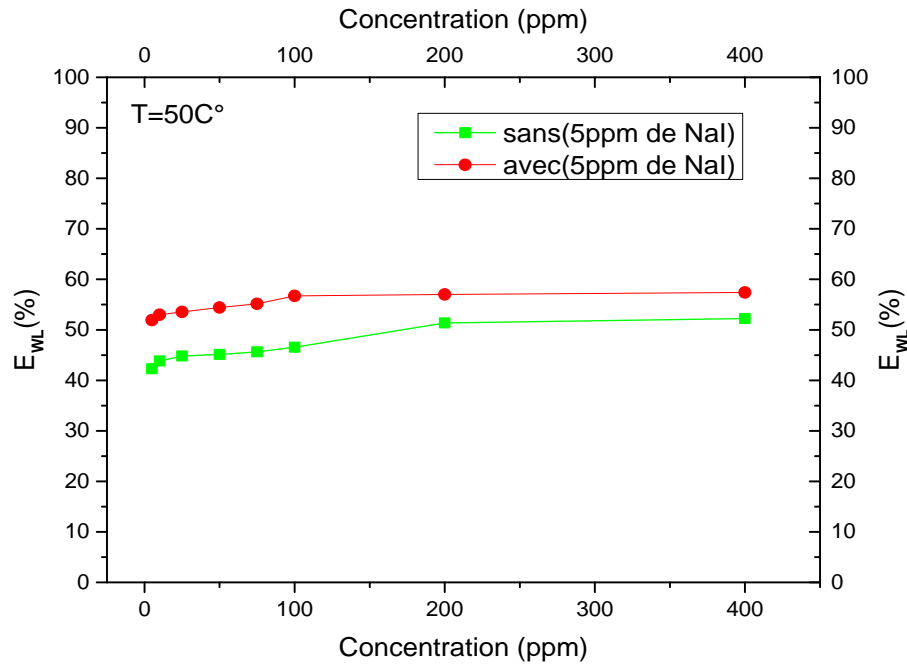


Figure 3.17 Efficacité inhibitrice avec et sans NaI (5ppm), en fonction de la concentration de L- Valine, à 50 °C.

La figure 3.17, montre clairement l'effet de synergie qu'exerce le NaI dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier.

3.6.2. Mesures électrochimique(en présence de NaI).

Les courbes de l'OCP et les résultats obtenus à partir des mesures de Tafel et Résistance de polarisation sont données sur les figures (3.18, 3.19 et 3.20), et les tableaux (3.11 & 3.12).

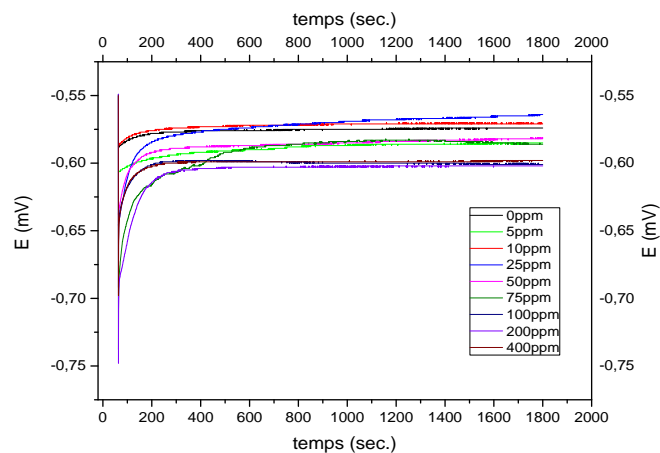


Figure 3. 18 Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H₂SO₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (L-Valine+5ppmNaI). T= 30°C

Nous remarquons sur la figure (3.18) que les courbes de l'OCP se situent, aussi, dans la région anodique par rapport à la courbe obtenue sans inhibiteur. Ceci peut nous donner une idée sur l'action anodique de l'inhibiteur.

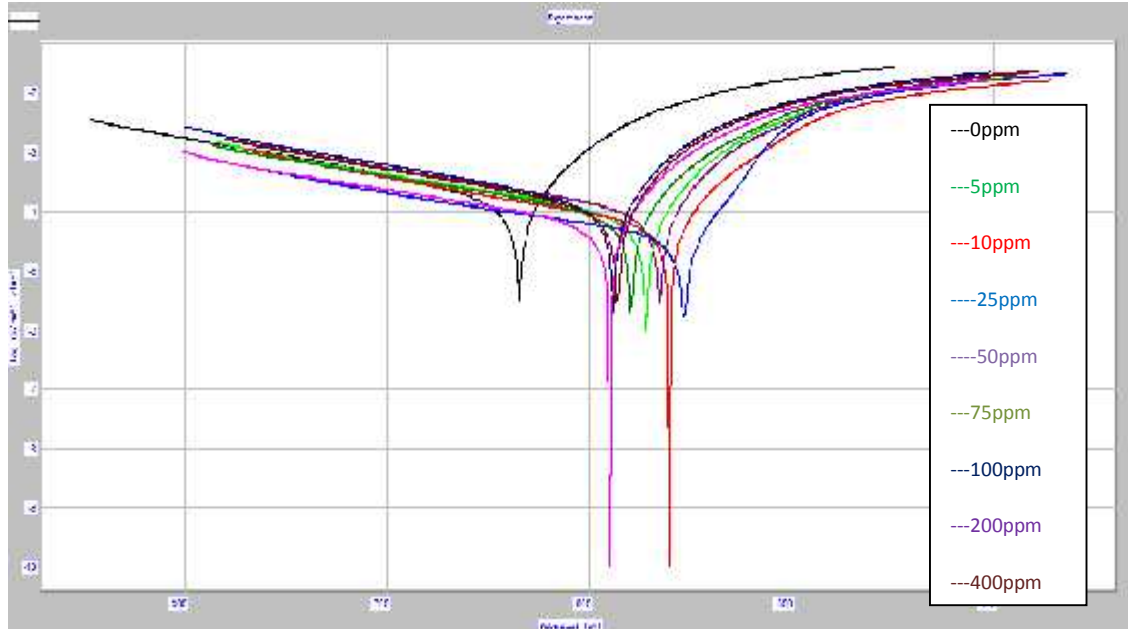


Figure 3.19. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations de **L-Valine +5ppm Na I**. $T= 30^{\circ}C$

Tableau 3.11. Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel dans H_2SO_4 (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de **Valine+5ppmNa I**. $T= 30^{\circ}C$

Conc. Valine (ppm)	NaI	E corr. (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm^2)	β_a (mV)	β_c (mV)	Efficacité inhibitrice ($E_T\%$)
0	5 ppm	-638,9	0,1756	42,3	-165,8	-
5	5 ppm	-592,7	0,1266	36,2	-161,0	27,90
10	5 ppm	-590,6	0,1140	35,3	-172,9	35,07
25	5 ppm	-569,4	0,0909	33,6	-169,4	48,23
50	5 ppm	-583,6	0,0857	37	-180,2	51,19
75	5 ppm	-576,1	0,0805	34,7	-178,6	54,15
100	5 ppm	-594,9	0,0596	33,3	-183,3	66,05
200	5 ppm	-564,6	0,0553	34,4	-171,0	68,50
400	5 ppm	-557,2	0,0353	26,6	-194,9	79,89

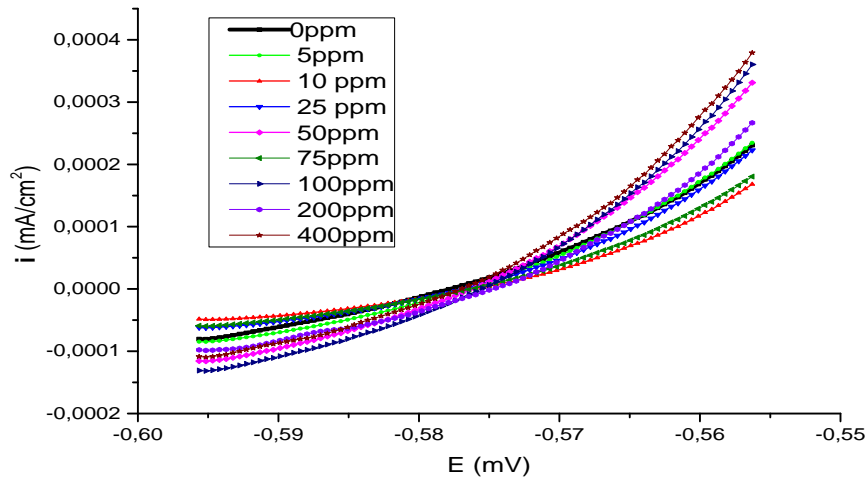


Figure 3.20. Les Courbes de polarisation de R_p (**L-Valine+NaI**), de l'acier DC06EK immergé dans H_2SO_4 (0.1 M). $T= 30C^\circ$.

Tableau 3.12. Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de **L-Valine +5ppmNa I**, évaluée par la méthode de R_p . $T= 30^\circ C$

Conc. (ppm)	0	5	10	25	50	75	100	200	400
R_p (ohm.cm ²)	89,10	138.08	157.46	194.68	208.72	222.91	269.33	287.22	339.68
E_{Rp} (%)	-	35,47	43,41	54,26	57,31	60,02	66,91	68,97	73,76

D'après les résultats obtenus par les techniques de Tafel et de R_p , une certaine amélioration de l'efficacité inhibitrice est observée après l'ajout de 5 ppm de NaI.

3.7. Etude comparative.

Le tableau (3.13), présente une comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (L-Valine), en absence et en présence de 5 ppm en NaI.

Tableau 3.13 Comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (L-Valine). T= 30°C.

Concentration (ppm)	Valine			Valine+5ppm NaI		
	$E_T(\%)$ Méthode de Tafel	$E_{Rp}(\%)$ Méthode de R_p	$E_{WL}(\%)$ Méthode gravimétrique	$E_T(\%)$ Méthode de Tafel	$E_{Rp}(\%)$ Méthode de R_p	$E_{WL}(\%)$ Méthode gravimétrique
0	----	----	----	----	----	----
5	15,48	11.04	13.7317	27.90	35.47	13.8718
10	22,23	21.02	14.1176	35.07	43.41	16.5979
25	28,01	22.35	18.8235	48.23	54.26	19.9476
50	38,26	32.71	29.0258	51.19	57.31	22.4625
75	52,48	41.41	35.6894	54.15	60.02	25.3999
100	66,46	52.59	38.0423	66.05	66.91	36.7166
200	66,83	57.80	38.4376	68.50	68.97	42.5812
400	71,61	63.26	40.4234	79.89	73.76	50.5482

Les résultats du tableau (3.13), montrent, que quelque soit la technique utilisée, le NaI apporte une certaine amélioration à l'efficacité d'inhibition de L-Valine.

Aussi, le meilleur taux de protection est obtenu pour une concentration de 400 ppm, mais une dose de 100 ppm est suffisante pour être considérée comme concentration optimale.

3.8. Isotherme d'adsorption.

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différents isothermes d'adsorption, le plus connu étant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal.

Les figures (3.21 & 3.22), présentent la variation de C/θ en fonction de la concentration des produits inhibiteurs sans et avec NaI

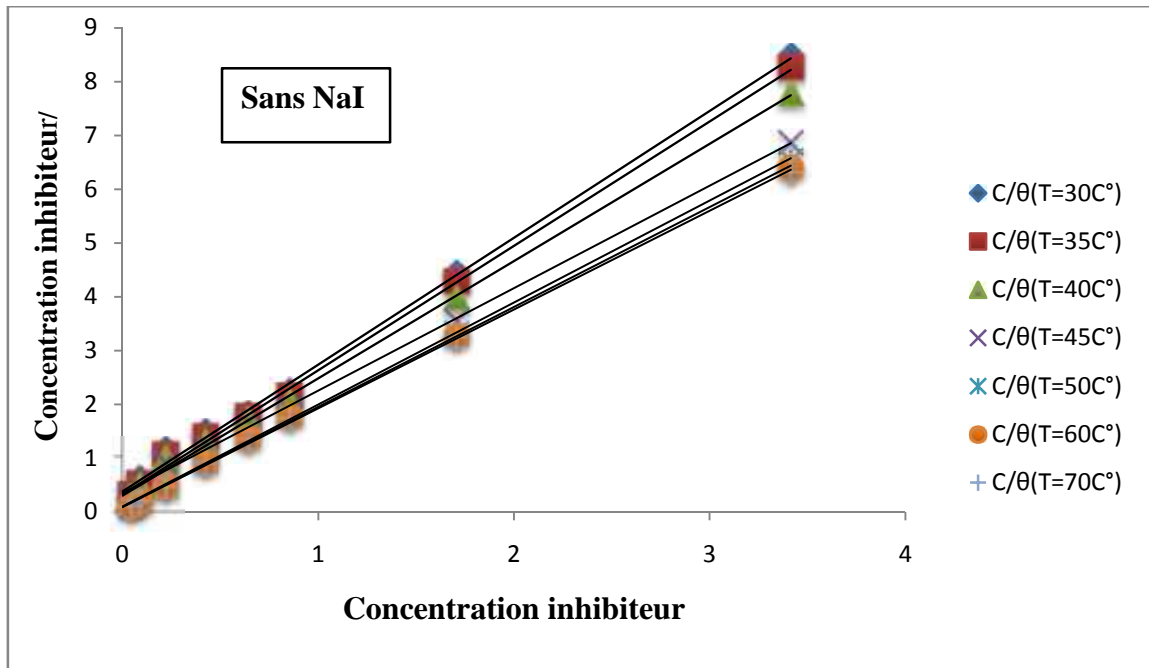


Figure. 3.21. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine.

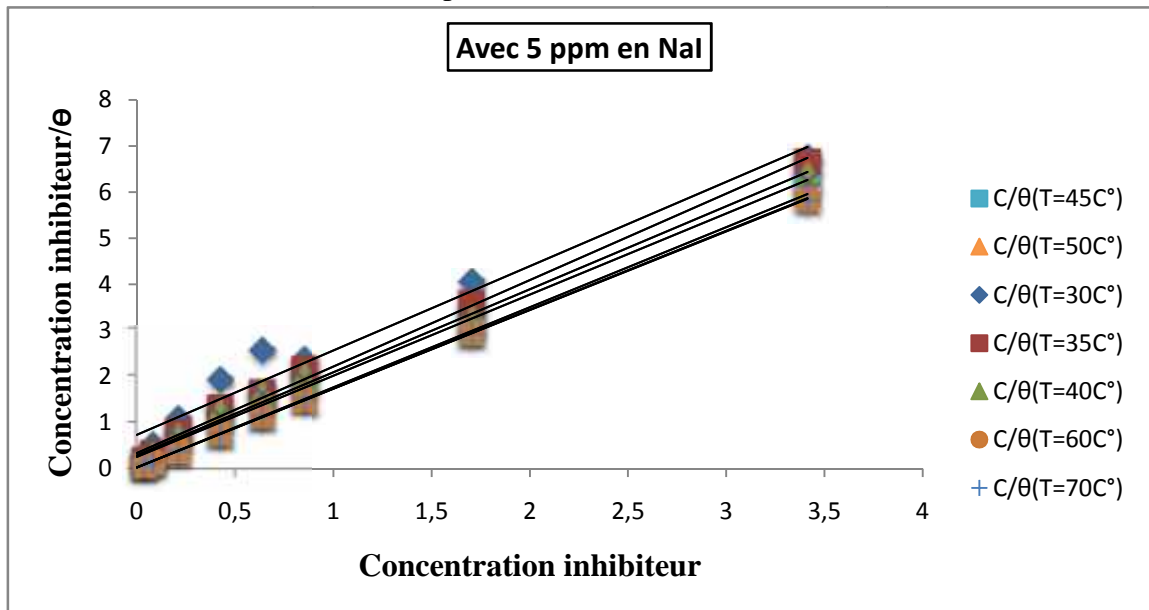


Figure 3.22. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine+ 5 ppm NaI

Selon le modèle de Langmuir, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par l'équation suivante:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3.1)$$

La constante d'adsorption, K_{ads} , est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (G^0) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Où R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K et T la température absolue en K. la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/L) [38].

Les valeurs des coefficients d'adsorption (K_{ads}) sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe C/ .

Les tableaux (3.14) & (3.15), montrent que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont supérieures à 0.99, ce qui confirme le modèle de Langmuir.

D'autre part, les valeurs assez élevées de K_{ads} peuvent être considérées comme une caractéristique d'une forte adsorption de l'inhibiteur sans et avec NaI à la surface du métal.

Tableau 3.14. Paramètres thermodynamiques issus de l'adsorption de l'inhibiteur dans la solution de H_2SO_4 (0,1 M), en absence du composé halogéné(NaI)

T(C°)	$K_{ads}10^3$ (L/mol)	G^0_{ads} (KJ/mol)	R^2
30	2,6525	-29,976	0,997
35	3,1446	-30,907	0,998
40	3,3000	-31,534	0,998
45	2,8735	-31,672	0,998
50	9,8039	-35,466	0,998
60	10,6382	-36,790	0,999
70	11,3636	-38,083	0,999

Tableau 3.15. Paramètres thermodynamiques issus de l'adsorption de l'inhibiteur dans la solution de H₂SO₄ (0,1 M), en présence du composé halogéné(NaI)

T(C°)	K _{ads} .10 ³ (L/mol)	G° _{ads} (KJ/mol)	R ²
30	1,3550	-28,2847	0,968
35	2,9585	-30,7511	0,995
40	3,4246	-31,6311	0,994
45	3,6363	-32,2949	0,994
50	38,4615	-39,1367	0,999
60	34,4827	-40,0461	0,999
70	41,6666	-41,7883	1,000

Les valeurs négatives de G°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de G°_{ads}, voisines de -20 KJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [56].

Dans notre cas, les valeurs négatives de G°_{ads} indiquent que l'inhibiteur (L-Valine) est fortement adsorbé à la surface de l'acier par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption.

3.9. L'énergie d'activation.

L'énergie d'activation (*Ea*) peut être calculée par la loi d'Arrhenius, donnée par l'équation (1-10).

Le tracé des courbes (figures 3.23 & 3.24) relatives à $\ln V$ en fonction de $1/T$, permet de tirer les valeurs de *Ea*.

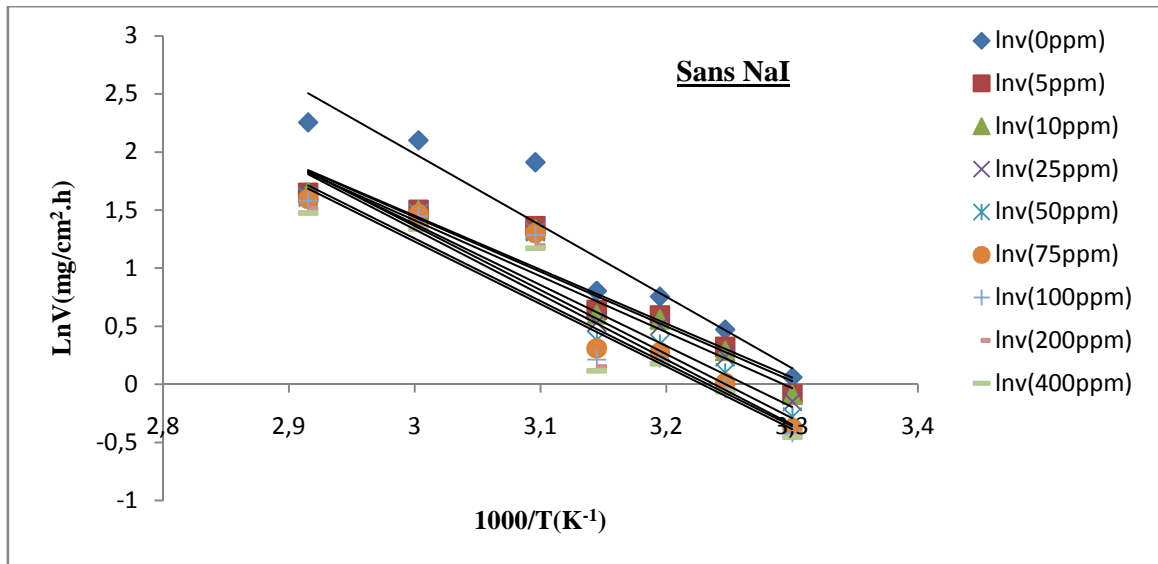


Figure. 3.23. Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine

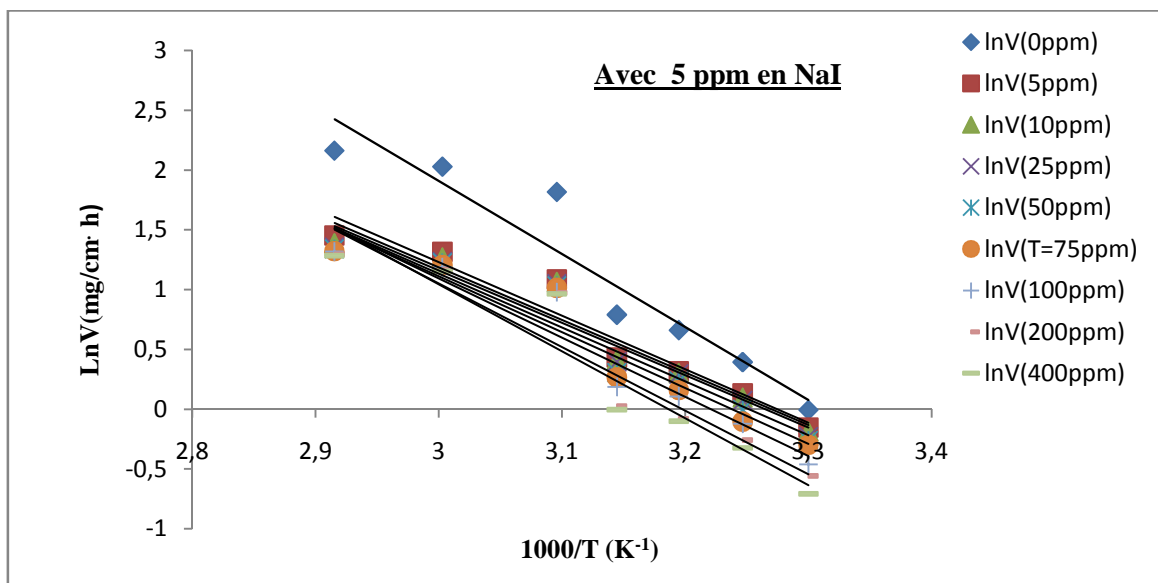


Figure. . 3.24. Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine+ 5 ppm NaI

Les résultats de l'énergie d'activation (E_a) extraits des figures 3.23 & 3.24, sont consignés dans le tableau (3.16).

Tableau. 3.16. Energie d'activation de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur sans NaI et avec NaI

l'inhibiteur (ppm)	<i>Ea</i> (KJ.mol ⁻¹)			<i>Ea</i> (KJ.mol ⁻¹)	
	<u>Sans NaI</u>	R²		<u>Avec NaI</u>	R²
0	51,1390	0,901		50,7819	0,911
5	36,9640	0,918		37,2300	0,939
10	39,1672	0,924		36,5234	0,934
25	40,0319	0,918		36,4153	0,930
50	43,6152	0,906		37,4711	0,924
75	45,8350	0,894		38,8346	0,921
100	46,5833	0,902		41,1958	0,924
200	44,7875	0,895		44,2055	0,906
400	44,7459	0,891		46,5168	0,909

➤ **Les inhibiteurs pour lesquels : $Ea^{inh} > Ea$** , ils s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [47].

➤ **Les inhibiteurs pour lesquels : $Ea^{inh} < Ea$** , ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption) [47].

➤ **Les inhibiteurs pour lesquels : $Ea^{inh} = Ea$** . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composé appartiennent à cette dernière catégorie [47].

Dans notre cas, on constate que les valeurs de l'énergie d'activation (Ea^{inh}) sont nettement inférieures à celles obtenues en absence de l'inhibiteur, sans ou en présence du NaI. Ceci est peut être considéré comme une indication de l'adsorption chimique (chimisorption) de la Valine dans le processus d'inhibition.



CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
RECOMMANDATIONS

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié le comportement inhibiteur de la Valine vis-à-vis de la corrosion d'un acier DC06EK au contact d'un milieu aqueux de H₂SO₄ (0.1 M).

Nous avons étudié aussi l'influence de la température et l'effet de synergie du NaI sur l'inhibition de la corrosion.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier DC06EK en milieu H₂SO₄ (0.1 M) par gravimétrie montrent que l'élévation de la température fait augmenter la vitesse de corrosion (en absence du produit inhibiteur) de manière remarquable.

les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de la Valine en eau et en solution corrosive (acide H₂SO₄ 0,1 M) avant et après immersion du métal, à 30°C, indiquent la possibilité de la formation d'un complexe entre les espèces présentes en solution. Le complexe ainsi formé peut interagir avec la surface de l'acier.

D'autre part, des mesures du pH, montrent que l'ajout de la valine ne modifie pas les caractéristiques du milieu corrosif, alors un abaissement de la vitesse de corrosion et une certaine protection de la surface métallique sont observés. Dans ce sens, une concentration de 400 ppm du produit inhibiteur(valine) a donné une protection de l'ordre de 40,4 % à 30 °C(mesures gravimétriques). L'addition de 5 ppm de NaI à cette concentration de la valine a fait augmenter la protection du métal à 50,54 %.

En ce qui concerne les mesures électrochimiques, les résultats de l'OCP montre une faible variation du potentiel de corrosion (E_{corr}), après l'ajout de l'inhibiteur (Valine). Ceci nous laisse penser d'une action mixte de l'inhibiteur.

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

En fin, il est à souligner que l'augmentation de l'efficacité d'inhibition obtenue après l'ajout de 5 ppm de NaI est peut être expliquée par l'effet de synergie qu'exerce ce dernier (le NaI) sur l'inhibition de la corrosion.

➤ **RECOMMANDATIONS :**

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

- Elargissement de l'étude aux autres acides aminés.
- Amélioration du taux de protection par l'ajout d'autres composés ayant des effets synergétiques.
- Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimique et d'analyse de surface par la microscopie MEB.

Références bibliographiques

- [1] E.E.,oguzie, Adsorption and corrosion inhibitive properties and azadirachaindicain acid solutions; Pigments resin and Technology ,35 (2006) 334-340.
- [2] Y-w, Kim,K,Chung,S-H.Yoo,S-Y Baik,J.Skim,Syntesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based vegetable oil;Corros .Sci 59(2012)42-54.
- [3] A.Meceddad ,F.Harath, « L'étude du pouvoire inhibiteur pour la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion d'un aciesdoux,université de Djilali Bounàma,khemis miliana Algerie .2016
- [4] N. Zemzem et M. Melouk, Mémoire de master,Application des acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier doux dans un milieu NaCl 3% . Université Djillali Bounaama de KhemisMiliana. 2013/2014
- [5] G.BerangerF.Dabosi « corrosion et protection de métaux», Ecole d'été du CNR,(1980).
- [6] V.L.Snoeyink, and D.Jenkins, Water chemistry. New York :John Wiley and Sons.(1980).
- [7] M.CHAREF, Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger, (2000).
- [8] N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale,(2000)
- [9] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970).
- [10] P.OLAV GARTLAND, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998)
- [11] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [12] G. WRANGLLEN, Corrosion and protection of metals, Chap. and Hall, London (1985)
- [13] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX, (1996)
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [15] U.R.EVANS An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics, 73rd ARNOLD Edition London (1992).
- [16] E.Aragon « corrosion aspects cinétique de la corrosion chapIII » Institut des sciences de l'ingénieur de Toulon et de Ver, France 2006.
- [17] J.Barralis et G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5e édition, Nathan 1990
- [18] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [19] F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [20] F. Khoukhi, Mémoire Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie 2008
- [21] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX ,2004.
- [22] P. Bommersbash, INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24
- [23] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [24] C.Fiaud, Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion, Vieillessement, Vol. Cor. 1005, 2006, pp 1-14
- [25] J.L.Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 2006, VolM153,pp 6-12
- [26] Boutemtam.w.2013/2014 ;effet de synergie sur le pouvoire inhibiteur des acides amines. Université de khemi smiliana
- [27] A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996
- [28] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.

Références bibliographiques

- [29] M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, *Brit. Corros. J.* 34 (1999) 220
- [30] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 671
- [31] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41, 829 (1999).
- [32] A. Begum, Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of Mild Steel in Sulphuric Acid ; *E-Journal of Chemistry*, Vol. 5, No.4, pp. 774-781, October (2008).
- [33] S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, *Biochemistry*, 25 (1986) 6611
- [34] K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1896
- [35] C. Cao, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 2073. G. Walpert, *Z. Phys. Chem.*, A151, 219 (1930).
- [36] L.N. Putilova, S.A. Balezin et V.P. Barannick, *Mettalic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, p196 (1960)
- [37] I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967). I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.*, 7, 579 (1967).
- [38] K. Shimura, Nishihara, K. Aramaki, *Boshoku Gijyutu*, 35, 289 (1986).
- [39] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annad, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [40] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annand, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [41] B. E. Conway, *Transaction of the symposium on electrode process*, John Wiley, New York (1961)
- [42] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [43] *L. Larabi and Y Harek .Portugaliae Electrochimica Acta 22 pp.227-247, (2004)*
- [44] M. Lebrini, Lille 1, 2005
- [45] Monnimebrini, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38.
- [46] M. Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38
- [47] L. Touafri. Thèse de doctorat, université de mouloud mammeri de tizi-ouzou, algérie (2010).
- [48] W. Rossiter et F. Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, vol.2, New-York: John Wiley & sons, Inc, 904 p. (1986)
- [49] L. Touafri, A. Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, *J. Eng. App. Sci.*, 3, 9, 688 (2008)
- [50] Abdelali FIALA Thèse de DOCTORAT. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. 2007.
- [51] J. Bard et R. Faulkner "Electrochimie", Edition Masson, Paris, P101, (1983)
- [52] V. Levich, *Physicochem hydrodynamics*, prentice hall, New Jersey, (1962)
- [53] M. Stren et A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 104, 56 (1957)
- [54] Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 176.
- [55] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 55 (1982) 471
- [56] H. HAMANI. Synthèse et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff, Université farhat abbas Setif, Setif, ALGERIE, 2015.
- [57] Awad, M., et al., *New Insight Into the Mechanism of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel by Some Amino Acids*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017. **12**(2): p. 1657-1669.
- [58] Chetouani, A., A. Aouniti, et al. (2003). "Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives." *Corrosion Science* 45(8): 1675-1684.
- [59] Radovici, O. and G. Kovacs (1967). "LA CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DE AL-5MG ET AL-4CU." *REVUE ROUMAINE DE CHIMIE* 12(6): 731-&.

ANNEXE

Tableau .3.1 Évolution du pH des solutions inhibitrices de l-Valine pour différentes Températures, avant est après immersion pendant 3 heures.

Concentration. (ppm) l-Valine	pH Avant immersion							pH Après immersion						
	30C*	35C*	40C*	45C*	50C*	60C*	70C*	30C*	35C*	40C*	45C*	50C*	60C*	70C*
0	0.84	0.85	0.86	0.94	1.00	0.99	1.02	1.17	1.06	1.13	1.02	0.95	1.3	1.28
5	0.82	0.83	0.87	0.90	0.92	0.95	1.08	1.16	1.3	1.13	1.01	0.94	1.23	1.3
10	0.83	0.84	0.88	1.06	0.90	0.93	1.13	1.28	1.08	1.17	1.01	0.86	1.22	1.19
25	0.81	0.83	0.89	1.01	0.90	0.91	1.02	1.29	1.04	1.13	1.05	0.93	1.28	1.18
50	0.83	0.85	0.89	0.96	0.88	0.89	1.07	1.24	1.00	1.12	1.04	0.96	1.25	1.17
75	0.82	0.86	0.90	1.01	0.99	0.89	1.08	1.25	1.01	1.08	1.02	0.91	1.31	1.19
100	0.81	0.87	0.92	0.92	0.85	0.87	1.06	1.26	0.95	1.16	1.02	0.91	1.26	1.07
200	0.75	0.80	0.93	0.92	0.98	0.86	1.00	1.28	1.02	1.17	0.96	0.96	1.32	1.08
400	0.72	0.80	0.94	0.90	0.98	0.86	1.02	1.34	1.03	1.17	0.95	0.93	1.1	1.15

Tableau 3.2. Vitesse de corrosion en fonction de température, de l'acier DC06EK dans une solution de H₂SO₄ (0,1 M), sans inhibiteur.

Température	Technique gravimétrique 0 ppm (H ₂ SO ₄ à 0,1M)	
	V (mg/cm ² .h)	V (mm.an ⁻¹)
30°C	1.6025	11.9318
35°C	1.6000	17.9680
40°C	2.1250	23.8637
45°C	2.3708	26.6240
50°C	6.7583	75.8957
60°C	8.1666	91.7109
70°C	9.5200	106.9096

Tableau 3.3. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1M), en fonction de la concentration de **L-Valine** pour différentes températures

Concentration de L-Valine (ppm)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. v (mg/cm ² .h)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	1.0625	1.6000	2.1250	2.2321	6.7583	8.1666	9.5200
5	0.9166	1.3788	1.808245	1.8969	3.9000	4.4943	5.1971
10	0.9125	1.3312	1.74656	1.8229	3.7958	4.4850	5.2079
25	0.8625	1.2690	1.6567	1.7008	3.7291	4.4056	5.0743
50	0.7541	1.1014	1.4145	1.46157	3.7083	4.3530	4.9936
75	0.6833	1.0091	1.3150	1.3610	3.6750	4.3261	4.9300
100	0.6583	0.9666	1.2504	1.2354	3.6125	4.2467	4.8485
200	0.6541	0.9615	1.2137	1.1607	3.2875	3.9112	4.5185
400	0.6333	0.9367	1.1919	1.1220	3.2291	3.8050	4.3742

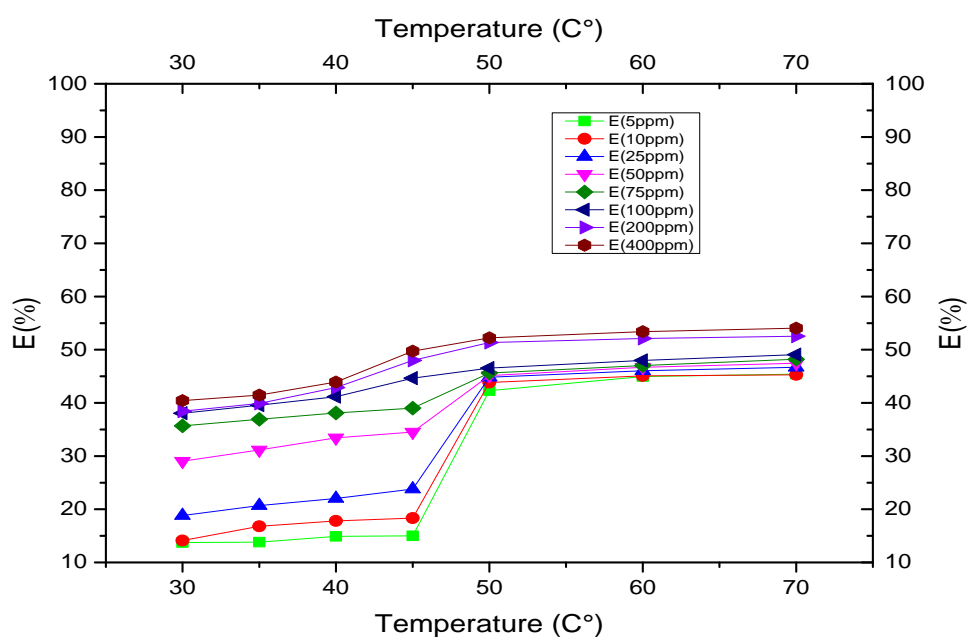


Figure 3.6. Efficacité d'inhibition en fonction de la température pour l'acier DC06EK en contact d'une solution H₂SO₄ (0,1 M), en présence de différentes concentrations de **L-Valine**

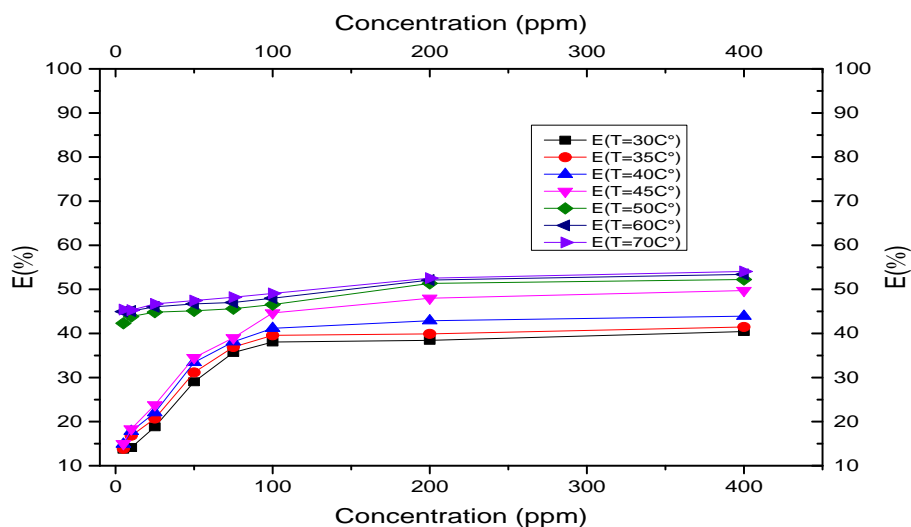


Figure 3.7. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration pour l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes températures de **L-Valine**

Tableau 3.7. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK à différentes températures, en absence de l'inhibiteur (valine) et en présence de 5 ppm de NaI

Temp C°	Technique gravimétrique, H_2SO_4 à 0,1M +5 ppm de NaI	
	$V_{corr.}$ ($mg/cm^2 \cdot h$)	V ($mm \cdot an^{-1}$)
30° C	0.9941	11.1637
35° C	1.4830	16.6540
40° C	1.9375	21.7581
45° C	2.2037	24.7475
50° C	6.1520	69.0869
60° C	7.6040	85.3940
70° C	8.6916	97.6000

Tableau 3.8. Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en fonction de la concentration de **L-Valine**+ 5 ppm NaI, pour différentes températures

Concentration de (L-Valine 5 ppm NaI,)	Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie. v ($mg/cm^2 \cdot h$)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0	0,9941	1,483	1,9375	2,2037	6,152	7,6041	8,6916
5	0,8562	1,13978	1,3708	1,53923	2,95831	3,72709	4,27185
10	0,8291	1,10038	1,35	1,51003	2,89161	3,5583	4,00403
25	0,7958	1,07702	1,3416	1,48626	2,85831	3,4375	3,87625
50	0,7708	0,99726	1,26535	1,3583	2,8041	3,39407	3,81101
75	0,7416	0,9002	1,1708	1,305	2,7583	3,33682	3,7449323
100	0,6291	0,88376	1,11125	1,20296	2,66251	3,27694	3,73739
200	0,5708	0,77124	0,9208	1,02484	2,6458	3,20935	3,65055
400	0,4916	0,72245	0,9041	0,99451	2,61995	3,16869	3,60917

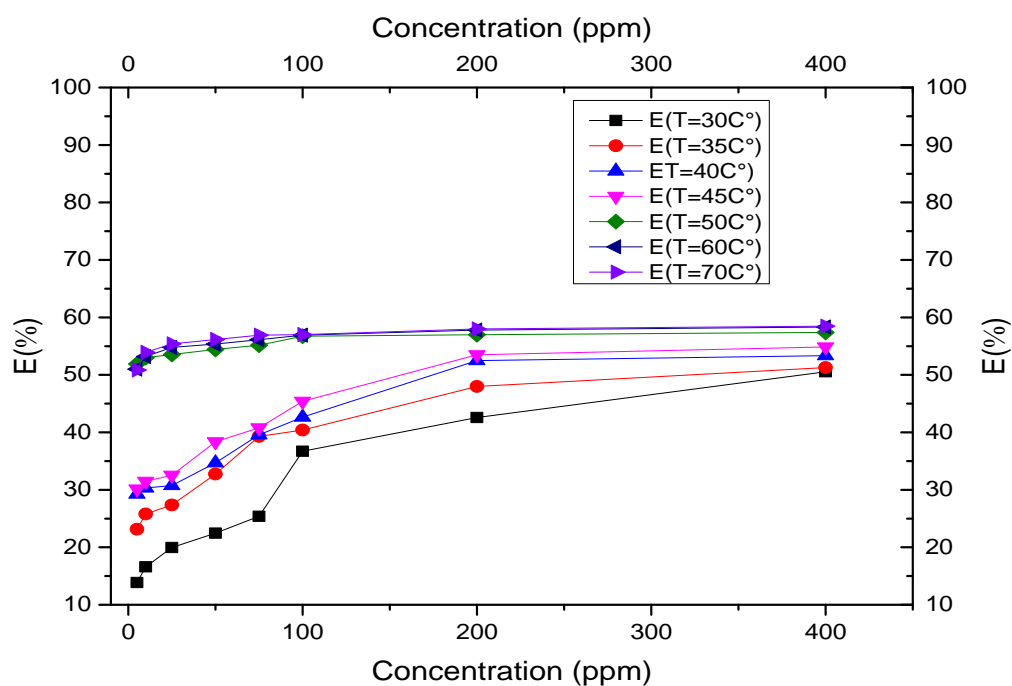


Figure 3.15. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration pour l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes températures de de **L-Valine+NaI**

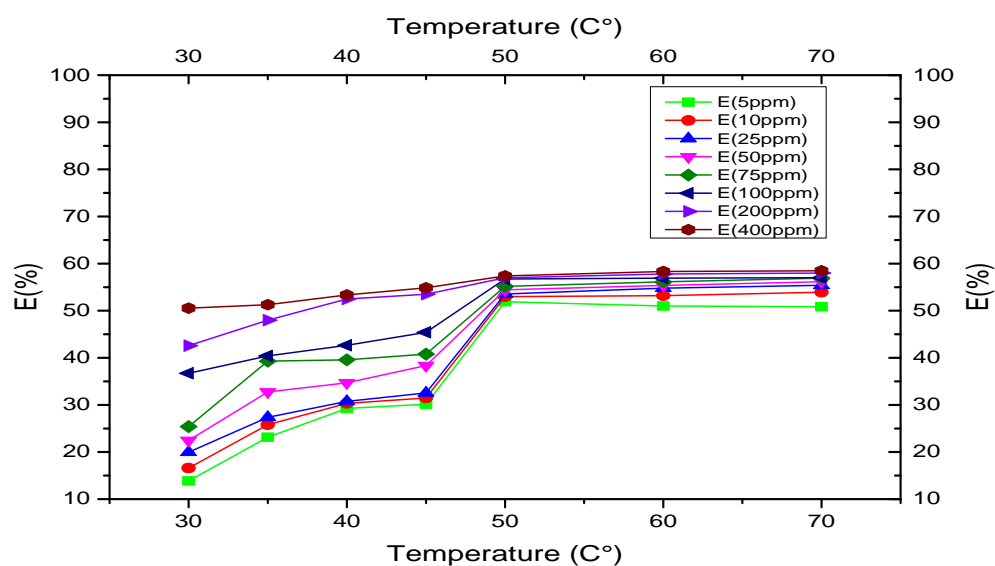


Figure 3.16 Efficacité d'inhibition en fonction de la température pour l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes concentrations de **L-Valine+NaI**

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Les principaux facteurs de corrosion.....	03
Tableau 1.2	tableau d'équivalences, de la vitesse de la corrosion.....	04
Tableau .1.3	Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion.....	04
Tableau .1.4	Valeurs de <i>pI</i> pour les 20 acides aminés.....	24
Tableau 2.1	Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	28
Tableau 2.2	quelque propriété de <i>L-Valine</i>	30
Tableau 2.3	Conditions opératoires des tests gravimétriques.....	31
Tableau 2.4	Conditions opératoires des tests électrochimiques.....	33
Tableau 3.4	Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes concentrations en L-Valine	39
Tableau 3.5	Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel, sans et avec addition de différentes concentrations de L-Valine T= 30C°.....	42
Tableau 3.6	Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de <i>L-Valine</i> , évaluée par la méthode de R _p T= 30C°.....	44
Tableau 3.9	Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de <i>L-Valine</i> +5ppm NaI, à différentes températures.....	46
Tableau 3.10	Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de <i>L-Valine</i> avec et sans NaI (5ppm) , à 50 °C.....	47
Tableau 3.11.	Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de L-Valine+5ppmNa I T=30C°	49
Tableau 3.12	Efficacité inhibitrice de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1M) sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur de L-Valine +5ppmNa I , évaluée par la méthode de R _p T= 30C°	50
Tableau 3.13	comparaison entre les valeurs de l'efficacité d'inhibition, obtenues par les trois techniques, pour différentes concentrations du produit inhibiteur (L-Valine)T=30C°.....	51
Tableau 3.14	Paramètres thermodynamiques issus de l'adsorption de l'inhibiteur dans la Solution de H ₂ SO ₄ (0,1 M), en absence de composé halogéné(NaI).....	53

Tableau 3.15 Paramètres thermodynamiques issus de l'adsorption de l'inhibiteur dans la solution de H_2SO_4 (0,1 M), <u>en présence</u> du composé halogéné(NaI).....	54
Tableau. 3.16. Energie d'activation de dissolution de l'acier <i>DC06EK</i> dans H_2SO_4 (0,1 M), et en Présence d'inhibiteur sans NaI et avec NaI..	56

Liste des figures

Liste des figures		
Figure 1.1	Les moyens de protection contre la corrosion.....	06
Figure 1.2	Formule générale des acides aminés.....	20
Figure 1.3	Les propriétés acido-basiques des acides aminés.....	22
Figure 2.1	Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK...	29
Figure 2.2	Préparation des échantillons en acier DC06EK, pour les mesures potentiostatiques	29
Figure 2.3	Image photographique des échantillons dans le bain marie	31
Figure 2.4	Image photographique du potentiostat/Galvanostat voltalab21.....	32
Figure 2.5	Schéma simplifié du dispositif des mesures électrochimiques.....	33
Figure 3.1	Evolution du pH en fonction de concentrations de l-Valine a-Avant immersion, b-après immersion de l'acier en milieu d'acide H ₂ SO ₄ (0.1M).....	35
Figure 3.2	Les spectres UV-Visible du produit inhibiteur (Valine) et avec NaI en solution corrosive après immersion.....	36
Figure 3.3	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), sans inhibiteur.....	37
Figure 3.4	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier DC06EK en contact d'une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de différentes températures de L-Valine.....	38
Figure 3.5	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK en contact d'une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de différentes concentrations de L-Valine.....	38
Figure 3.8	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution Aérée de H ₂ SO ₄ (0.1M) Sans inhibiteur. T= 30°C.....	40
Figure 3.9	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,1M) Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (L-Valine) T= 30°C...	41
Figure 3.10	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1 M) sans et avec addition de différentes concentrations de l-Valine. T= 30°C.....	42
Figure 3.11	Les Courbes de polarisation de Rp (L-Valine), de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1 M). T= 30°C.....	43
Figure 3.12	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).....	44

Liste des figures

Figure 3.14	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK en contact d'une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de différentes concentrations de L-Valine+NaI	45
Figure 3.17	Efficacité inhibitrice de l-Valine avec et sans NaI (5ppm) , en fonction de la concentration, à 50 °C	48
Figure 3.18	Chronopotentiogramme de l'acier DC06EK dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,1M), Contenant différentes concentrations en produit inhibiteur (L-Valine+5ppmNaI). T= 30°C	48
Figure 3.19	Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0.1M) sans et avec addition de différentes concentrations de L-Valine +5ppm Na I . T=30°C ...	49
Figure 3.20	Les Courbes de polarisation de Rp (L-Valine+NaI), de l'acier DC06EK immergé dans H ₂ SO ₄ (0.1 M). T= 30°C	50
Figure 3.21	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier <i>DC06EK</i> dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine.....	52
Figure 3.22	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier <i>DC06EK</i> dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine+ 5 ppm NaI.....	52
Figure 3.23	Effet de température l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur L-Valine.....	55
Figure 3.24	Effet de température l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence de l'inhibiteur L-Valine+NaI.....	55

Symboles et abréviations

AA :	Acide aminé
Arg :	Arginine
B_a :	pente de Tafel anodique
B_c :	pente de Tafel cathodique
COOH :	fonction carboxylique
EA :	électrode auxiliaire
E_{corr} :	potentiel de corrosion
ECS :	électrode au calomel saturé
EIMS :	Entreprise industrielle du matériel sanitaire
ER :	électrode de référence
ET :	électrode de travail
i_a :	Densité de courant anodique
i_c :	Densité de courant cathodique
I_{corr.} :	Intensité de courant de corrosion
IE_{Rp}(%) :	Efficacité inhibitrice de la résistance de polarisation
IE_T(%) :	Efficacité inhibitrice en pourcentage de méthode de Tafel
IE_{wl}(%) :	Efficacité inhibitrice de méthode gravimétrique
NACE :	National Association of Corrosion Engineers
NH₂ :	Fonction d'amine primaire
Ocp :	potentiel en circuit ouvert
PF :	point de fusion
pH :	potentiel d'hydrogène
Rp :	résistance de polarisation
SNCZ :	société nouvelle des couleurs Zinciques
V₀ :	la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur
V_{corr} :	la vitesse de corrosion
V_{inh} :	la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur
m :	la perte de masse en g