

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Département de Génie des procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie chimique

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DE L'ACIER
AU CARBONE PAR DES ACIDES AMINES : EFFET DE LA
STRUCTURE**

Par

ABRI Hadjer

Devant le jury composé de :

B.BOUZID	Professeur, U. de Blida 1	Président
N.MOULAI	Professeur, U Y.F., Médéa	Examineur
A.BADIS	Professeur,U. de Blida 1	Examineur
A.KHELIFA	Professeur, U. de Blida 1	Rapporteur

BLIDA, 2015

المخلص

يكرس هذا العمل دراسة فعالية سلسلة من الأحماض الأمينية (سيرين، فنيل ألانين، التيروسين والتربتوفان) كمثبطات ضد تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حمض كلور الماء ذو تركيز 1 مول/ل في درجة حرارة 25 درجة مئوية، وذلك باستخدام تقنيات كهر وكيميائية مختلفة. كما تم بحث تأثير هيكل جذر الأحماض الأمينية على فعالية التثبيط.

تبين النتائج أن الأحماض الأمينية أظهرت فعالية معتبرة، كما لاحظنا أن فعالية كل مثبط تزداد بازدياد التركيز حتى تصل إلى قيمة مثلى لكل حمض أميني. الفعالية القصوى (68,7%) مع تيروزين بتركيز 200 مغ/ل، تليها (67,8%) مع تريبتوفان بتركيز 350 مغ/ل، (62,0%) مع سيرين بتركيز 350 مغ/ل و أخيرا (45,2%) مع فنيل الانين بتركيز 500 مغ/ل.

كما كشفت تقنية طيف الممانعة الكهروكيميائية أن سيرين، التيروسين والتربتوفان تتفاعل عن طريق الامتزاز على السطح، أما تقنية (Tafel) بينت أن وجود الأحماض الأمينية الأربعة يقلل من معدل التآكل من خلال حجب غير فعال للسطح أو من خلال التأثير على آلية التفاعل. كما أن نتائج التقنيات الثلاثة أظهرت إتفاق جيد.

أثبتت النتائج أن سيرين و التربتوفان يتفاعلا عن طريق ظاهرة الامتزاز وفق نموذج لانغمير بينما فنيل ألانين و التيروسين يوافقان نموذج تيمكن.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ الكربوني، الأحماض الامينية، التقنيات الكهروكيميائية.

RESUME

Le présent travail est consacré à l'étude, au moyen de différentes techniques électrochimiques, de l'inhibition d'une série d'acides aminés (sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 dans une solution d'acide chlorhydrique molaire. L'effet de la structure du radical de chaque acide aminé sur l'efficacité d'inhibition a été également discuté.

Les résultats obtenus montrent que les quatre acides aminés présentent des efficacités d'inhibition intéressantes à 25 °C, qui augmentent proportionnellement avec la concentration jusqu'à une valeur optimale relative à chaque inhibiteur. L'efficacité maximale (68,7 %) a été obtenue avec tyrosine à 200 mg/L, (67,8%) pour 350 mg/L de tryptophane, (62,0%) pour 350 mg/L de sérine et (45,2%) pour 500 mg/L de phénylalanine.

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique révèle que la sérine, tyrosine, tryptophane et phénylalanine agissent par adsorption sur la surface d'acier.

La technique de Tafel montre que la présence des quatre acides aminés fait réduire la vitesse de corrosion par un blocage non réactif à la surface ou par action sur le mécanisme réactionnel. De même une étude comparative a été réalisée, elle a montré un accord raisonnable entre les techniques électrochimiques utilisées.

Le phénomène d'adsorption de sérine et tryptophane obéit à l'isotherme de Langmuir, alors que celui de phénylalanine et tyrosine suit l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Mots clés : Corrosion, Acier au carbone, Acides aminés, Techniques électrochimiques.

ABSTRACT

This work is devoted to the study, using different electrochemical techniques, of the inhibition of a series of amino acids (serine, phenylalanine, tyrosine and tryptophan) against the corrosion of steel X60 in a molar solution of hydrochloric acid. The effect of the radical structure of each amino acid on the inhibition efficiency was also discussed.

The results obtained show that the four amino acids have interesting inhibition efficiencies at 25°C, which increase with the concentration to an optimum value relative to each inhibitor. The maximum efficiency (68,7%) was obtained with tyrosine 200mg/ L, (67,8%) with 350 mg/L of tryptophan, (62,0%) with 350 mg/L of serine and (45,2%) with 500 mg/L of phenylalanine.

The technique of electrochemical impedance spectroscopy revealed that serine, tyrosine, tryptophan and phenylalanine act by adsorption on the steel surface.

Tafel technique shows that the presence of the four amino acids reduces the rate of corrosion by an unreactive blocking surface or by acting on there action mechanism. In addition, a comparative study was performed; it showed a reasonable agreement between the electrochemical techniques.

The adsorption phenomenon of serine and tryptophan obeys the Langmuir isotherm, while that of phenylalanine and tyrosine following Temkin isotherm.

Keywords: Corrosion, Carbon steel, Amino acids, electrochemical techniques.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie- Corrosion à l'université de Blida1, sous la direction de Monsieur le Professeur Abdellah Khelifa, que je remercie vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son équipe au laboratoire et Je le présente tout mon estime pour ses compétences scientifiques, et ses qualités humaines et surtout ses conseils et son aide précieuse, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à Monsieur Touafri, maitre assistant à l'université de Khemis-meliana, pour sa contribution, ses conseils précieux qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante et je remercie vivement Madame Houria Hamitouche, Maitre assistante à l'université de Blida1, ainsi pour ses encouragements, son aide ainsi que ses conseils précieux qu'elle n'a cessé de m'apporter durant ces années de thèse.

Je suis honorée de la présence au titre de président du jury de Monsieur Bachir Bouzid, professeur à l'université Blida 1.

Je remercie Monsieur Nadji Moulai Mostefa, Professeur à U.Y.F de Médéa de m'a avoir fait l'honneur de participer à ce jury afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur Abdelmalek.BADIS, professeur à l'université Blida 1, d'avoir accepté juger ce travail et de participer à ce jury.

Je souhaite adresser tous mes remerciements aux enseignants et aux étudiants du département de génie des procédés, ainsi que l'ensemble du personnel du département.

Je remercie également ma famille et surtout mes parents, mes frères et sœurs et surtout le petit Ismail, que dieu les protègent, je leur serai reconnaissante à vie de m'avoir aidée à franchir une étape clé de ma vie.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude et mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont soutenues et aidées durant les années consacrées à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	10
1. CORROSION ET PROTECTION DES ACIERS	13
1.1. Définition et généralités	13
1.2. Mécanismes de la corrosion	14
1.3. Morphologie de la corrosion	15
1.4. Facteurs influençant la corrosion	16
1.5. Méthodes de prévention contre la corrosion	18
1.5.1. Protection par application de revêtements	19
1.5.2. Protection par l'emploi d'alliages passivables	20
1.5.3. Protection électrochimique	20
1.5.4. Protection par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	22
1.5.4.1. Définition	23
1.5.4.2. Fonctions essentielles	24
1.5.4.3. Domaine d'application	24
1.5.4.4. Les classes d'inhibiteurs	24
1.5.4.5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide	29
1.5.4.6. Mécanismes de protection de la surface métallique	32
1.5.4.7. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	33
1.5.4.8. Isothermes d'adsorption	35
1.5.4.9. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	36
- Méthode gravimétrique	36
- Méthodes électrochimiques	37
- Méthodes d'analyse de surface	42

2. INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES ACIDES AMINES	45
2.1. Types d'inhibiteurs verts	46
2.1.1. Inhibiteurs inorganiques verts	46
2.1.2. Inhibiteurs organiques verts	48
2.2. Généralités sur les acides aminés	50
2.3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés	52
2.4. Classification des acides aminés	57
2.5. Les acides aminés et l'inhibition de la corrosion	59
3. TECHNIQUES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	67
3.1. Dispositifs et protocoles expérimentaux	68
3.1.1. Dispositif des tests électrochimiques	68
3.1.1.1. Elaboration de l'électrode de travail	69
3.1.2. Protocole des mesures électrochimiques	70
3.2. Acquisition et traitement des données	70
3.3. Paramètres électrochimiques	71
4. RESULTATS ET DISCUSSION	72
4.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteurs	72
4.2. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	75
4.3. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la technique résistance de polarisation	88
4.4. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la technique de polarisation de Tafel	92
4.5. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques	98
4.6. Les isothermes d'adsorption	100
4.7. Mécanisme d'adsorption et influence de structures des acides aminés	106
CONCLUSION	108
REFERENCES	110

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH	17
Figure 1.2 : Evolution du nombre de publications concernant les inhibiteurs de corrosion	23
Figure 1.3 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	27
Figure 1.4 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques (tensioactifs) sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche.	32
Figure 1.5 : Isothermes d'adsorption de deux composés de solubilité différentes	35
Figure 1.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	39
Figure 1.7 :Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	42
Figure 2.1 :Formule générale d'un acide aminé	51
Figure 2.2 : Spectre UV des acides aminés.	52
Figure 2.3 : Exemple d'une titration d'un acide aminé.	54
Figure 3.1 : Schéma du dispositif de la chaîne électrochimique	69
Figure 3.2 : schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques	70
Figure 4.1 : Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier X60 dans un milieu HCl (1M) à 25 C°, en absence et en présence de Sérine.	73
Figure 4.2 : Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier X60 dans un milieu HCl(1M) à 25 C°, en absence et en présence de Phénylalanine.	73
Figure 4.3 : Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier X60 dans un milieu HCl(1M) à 25 C°, en absence et en présence de Tryptophane.	74
Figure 4.4 : Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier X60 dans un milieu HCl(1M) à 25 C°, en absence et en présence de Tyrosine..	74
Figure 4.5 : Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de sérine dans HCl (1M), à 25°C.	76
Figure 4.6 : Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de phénylalanine dans HCl (1M), à 25°C.	76
Figure 4.7 : Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de tyrosine dans HCl (1M), à 25°C.	77
Figure 4.8 : Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de tryptophane dans HCl (1M), à 25	77
Figure 4.9 : a) représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance	79

Figure 4.10 : modèle de circuit équivalent du processus de corrosion en milieu HCl (1 M) en présence de différentes concentrations de phénylalanine après 1 h d'immersion (Rs : résistance de l'électrolyte ;Rct :résistance de transfert de charge ;Rf :résistance du film ;Cf :capacité du film).	80
Figure 4.11 :Diagramme de Bode (Module) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de sérine	84
Figure 4.12 :Diagramme de Bode (phase) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de sérine	84
Figure 4.13 :Diagramme de Bode (Module) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de phénylalanine.	85
Figure 4.14 :Diagramme de Bode (phase) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de phénylalanine.	85
Figure 4.15 :Diagramme de Bode (Module) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de tyrosine	86
Figure 4.16 :Diagramme de Bode (phase) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de tyrosine	86
Figure 4.17 :Diagramme de Bode (Module) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de tryptophane	87
Figure 4.18 :Diagramme de Bode (phase) de l'acier X60 dans HCl 1M et à 25 C°, en absence et en présence de différentes concentrations de tryptophane	87
Figure 4.19 :Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Sérine, à différentes concentrations.	88
Figure 4.20 :Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Phénylalanine, à différentes concentrations.	89
Figure 4.21 :Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Tyrosine, à différentes concentrations.	89
Figure 4.22 :Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Tryptophane, à différentes concentrations.	90
Figure 4.23 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec sérine, à différentes concentrations	93
Figure 4.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec phénylalanine, à différentes concentrations	93
Figure 4.25 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec tyrosine, à différentes concentrations	94
Figure 4.26 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec tryptophane, à différentes concentrations	94
Figure 4.27 :Comparaison entre les efficacités de sérine, déterminés par SIE, Rp et Tafel	98
Figure 4.28 :Comparaison entre les efficacités de phénylalanine, déterminés par SIE, Rp et Tafel	99
Figure 4.29 :Comparaison entre les efficacités de tyrosine, déterminés par SIE, Rp et Tafel	99
Figure 4.30 :Comparaison entre les efficacités de tryptophane, déterminés par SIE, Rp et Tafel	100
Figure 4.31 :Courbe d'isotherme de Langmuir de Sérine	104
Figure 4.32 :Courbe d'isotherme de Langmuir de Phénylalanine	104
Figure 4.33 :Courbe d'isotherme de Langmuir de Tyrosine	105
Figure 4.34 :Courbe d'isotherme de Langmuir de Tryptophane	105

Tableau 2.1 : Constantes caractéristiques des différents acides aminés.	55
Tableau 3.1 :Composition chimique en pourcentage massique des différents	67
Tableau 3. 2: Les paramètres des essais électrochimiques.	71
Tableau 4.1 :Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C.sans et avec addition de différentes concentrations de sérine (Ser).	81
Tableau 4.2 :Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C.sans et avec addition de différentes concentrations de phénylalanine (Phe).	82
Tableau 4.3 :Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C.sans et avec addition de différentes concentrations de tyrosine (Tyr).	82
Tableau 4.4 :Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C.sans et avec addition de différentes concentrations de tryptophane (Try).	83
Tableau 4.5 : Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec sérine, à 25°C dans HCl (1 M) , obtenues par la méthode de Rp.	90
Tableau 4.6 : Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec phénylalanine, à 25°C dans HCl (1 M) , obtenues par la méthode de Rp.	91
Tableau 4.7 : Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec tyrosine, à 25°C dans HCl (1 M) , obtenues par la méthode de Rp.	91
Tableau 4.8 : Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec tryptophane, à 25°C dans HCl (1 M) , obtenues par la méthode de Rp.	91
Tableau 4.9 : Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de Sérine (Ser)	95
Tableau 4.10 : Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de phénylalanine (Phe)	95
Tableau 4.11 : Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de tyrosine (Tyr)	96
Tableau 4.12 : Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de tryptophane (Try)	96
Tableau 4.13 : Paramètres des isothermes d'adsorption et de l'énergie libre standard d'adsorption.	102

INTRODUCTION

L'acier au carbone est largement appliqué comme matériau de construction dans de nombreux secteurs en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et son faible coût. Il est très utilisé dans la fabrication des réacteurs, réservoirs de stockage, ainsi dans les raffineries de pétrole.

La corrosion a toujours été un problème industriel majeur. Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines. Par exemple aux États-Unis, le coût direct de corrosion des métaux a été estimé de l'ordre de 276 milliards de dollars sur une base annuelle [1], ce qui est plusieurs fois supérieur au budget annuel de certains pays [2]. A côté de l'importance économique, la corrosion représente également un grand problème écologique et de sécurité.

En effet, l'acier est toujours exposé à l'action d'acides tels que l'acide chlorhydrique HCl, qui joue un rôle important dans des procédés industriels comme l'acidification des puits de pétrole, le décapage, le nettoyage ainsi que le détartrage des métaux.

Il a également été suggéré que près de 25-30% des coûts annuels de corrosion pourraient être épargnées par des pratiques de gestion optimale contre la corrosion [1]. L'utilisation des inhibiteurs est le moyen le plus courant pour protéger les installations industrielles contre la corrosion interne, en particulier dans des pipelines, réacteurs...etc.

Les inhibiteurs reconnus comme étant efficaces sont les composés organiques qui ont des liaisons multiples, et/ou des hétéroatomes (P, S, N et O), et des composés inorganiques, tels que les chromates, bichromates, nitrites, etc. Les composés organiques riches en soufre, azote et/ou oxygène comme hétéroatomes assurent généralement la meilleure protection. Leur adsorption est généralement expliquée par la formation d'un film d'adsorption

de caractère physique et / ou chimique sur la surface du métal. Les modes d'adsorption dépendent essentiellement de la structure chimique de l'inhibiteur,

La composition chimique de la solution, la nature de la surface du métal et le potentiel électrochimique de l'interface métal-solution.

L'adsorption des inhibiteurs peut bloquer soit les sites anodiques, cathodiques ou les deux en même temps.

La plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques, coûteuses et très dangereuses pour l'être humain et l'environnement et doivent être remplacés par des composés non toxiques, moins chers et écologiques.

Les nouvelles directives environnementales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important [3].

Les inhibiteurs verts comme les extraits de plantes et de substances provenant d'autres sources renouvelables sont d'un grand intérêt. Ainsi, les acides aminés entrent dans cette catégorie, car ils sont biodégradables, la plupart d'entre eux sont solubles en milieu aqueux, et sont faciles à produire à haute pureté [4].

En effet, les acides aminés sont des molécules possédant deux groupements polaires, à savoir, un groupement amine et un groupement carboxyle. Ils peuvent assurer la coordination avec les métaux par l'atome d'azote et/ou un atome d'oxygène du groupement carboxyle. Ainsi, ils sont largement plébiscités comme inhibiteurs de corrosion. Des études montrent qu'ils ont la capacité de contrôler la corrosion d'une grande variété de métaux tels que le fer [5,8], l'acier au carbone [9,34], l'aluminium [35,36], le zinc [35], le cuivre et ses alliages [37,39], le plomb et ses alliages [40,42], le vanadium [43], le bronze [44], le nickel [45,46], et l'étain [47] dans divers milieux agressifs. Malgré la panoplie des recherches sur les inhibiteurs de corrosion, un nombre

important d'acides aminés n'ayant pas encore été étudiés. Aussi le rôle de leurs structures n'a pas été éclairci.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de quatre acides aminés choisis, qui se différencient par la nature de leur radical R, à savoir sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane vis-à-vis de la corrosion d'acier au carbone X60 dans un milieu d'acide chlorhydrique HCl (1 M) à 25 °C. Au moyen des techniques électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance de polarisation et la méthode des droites de Tafel. L'influence de la structure du radical sur le pouvoir inhibiteur des acides aminés a été également discutée.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à des notions fondamentales sur la corrosion des aciers, y compris les méthodes de protection en particulier l'utilisation des inhibiteurs ainsi que les différentes techniques expérimentales pour déterminer l'efficacité d'inhibition.
- Le second chapitre présente une synthèse bibliographique sur l'emploi des inhibiteurs dits « verts » et en particulier les acides aminés.
- Le troisième chapitre traite les techniques d'étude, les dispositifs expérimentaux et les conditions expérimentales utilisées au cours de la réalisation de ce mémoire.
- Les résultats expérimentaux et la discussion sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- En fin une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats auxquels nous avons aboutis et les perspectives futures de l'étude.

CHAPITRE 1

CORROSION ET PROTECTION DES ACIERS

Les alliages ferreux résultent de l'association d'un métal et d'une ou plusieurs substances qui peuvent être métalliques ou non. Cette opération a pour but d'améliorer les caractéristiques du métal pur telles que la résistance mécanique, la dureté et l'oxydation.

L'acier au carbone est l'alliage le plus couramment utilisé pour les équipements et les pipelines reliés aux processus de production pétrolière [2], il est constitué d'un métal « le fer » et d'un corps non métallique « le carbone ». Les différentes teneurs en carbone donnent des aciers dont les propriétés sont variées. Les sidérurgistes ont mis au point des centaines d'aciers qui diffèrent par leur taux en carbone, nickel, chrome, tungstène, molybdène, silicium, et par leurs utilisations, leurs propriétés physico chimiques et surtout par leur résistance à la corrosion.

1.1. Définition et généralités

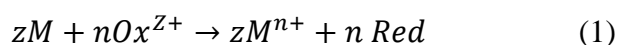
La corrosion est maintenant définie par la norme ISO 8044 comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [48]

Cette définition admet que la corrosion du métal est un phénomène nuisible : elle détruit ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [49].

1.2. Mécanisme de la corrosion

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique: dûs à une réaction d'oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...).

Cette réaction s'écrit :



Où M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant ; *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{Z+} l'oxydant associé. Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles, anodiques et cathodiques. La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes dans la solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction des protons H^{+} en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques).

Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique : le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche et le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode .Ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration.

1.3. Morphologie de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres:

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.).

1.3.1 La corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est une forme de corrosion électrochimique qui se produit avec une intensité équivalente sur la totalité de la surface exposée. A l'échelle microscopique les réactions d'oxydation et de réduction se produisent de façon aléatoire sur la surface donc le terme corrosion uniforme implique que les sites anodiques et cathodiques sont presque indissociables. Généralement le mécanisme de ce type de corrosion est le résultat d'une attaque par certains acides minéraux ou certains acides organiques corrosifs. L'exemple le plus courant de cette forme de corrosion c'est l'aspect rouillé de l'acier lorsqu'il est exposé à un environnement agressif [2].

1.3.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Ainsi, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories:

- La corrosion galvanique (appelé aussi corrosion bimétallique) est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.
- La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
- La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.

- La corrosion sélective est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains.
- La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.
- La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.
- La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

1.4. Facteurs influençant la corrosion

Puisque la corrosion résulte des interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des accidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte en plus des facteurs métallurgiques du métal ou l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondants aux conditions locales d'exploitation (température, concentration et impuretés,...etc.) et aussi du temps de fonctionnement puisque le temps limité des études ne permet pas toujours de bien prévoir l'attaque corrosive.

1.4.1 Effet de l'acidité du milieu

La susceptibilité d'un acier au carbone à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte (Figure 1.1), aux pH plus bas, il y'a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus marquée quand l'acidité du milieu augmente. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion [48].

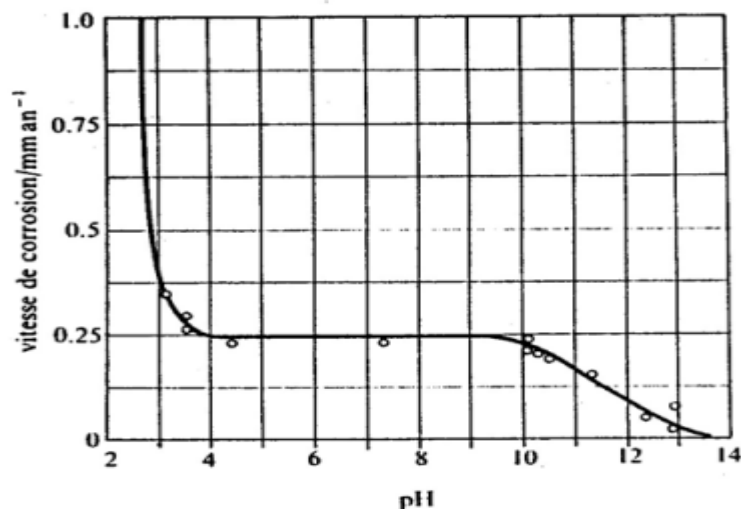


Figure 1.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH.

1.4.2 Effet de la température

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

1.4.3 Effet de la texture du métal

La texture et la structure d'un matériau donné jouent un rôle très important pour la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération à chaque fois la composition de l'alliage, l'hétérogénéité cristalline, la forme des pièces, les défauts de fabrication, le procédé d'élaboration, les sollicitations mécaniques que va subir le matériau, les procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). Ainsi que l'état de surface de l'échantillon pour mieux comprendre le comportement du matériau vis-à-vis du milieu agressif auquel il est confronté.

1.4.4 Effet du régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre.

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses des réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

1.4.5 Effet de la salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée. Leurs présences en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leurs concentrations locales induisent une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

1.5 Méthodes de prévention contre la corrosion

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ils conditionnent les modes et les formes de la corrosion ainsi que la cinétique de dégradation. Ces paramètres sont liés à l'ensemble du système matériau/surface/milieu, ce qui suggère en pratique, que la prévention et la lutte contre la corrosion peuvent se faire par action sur l'un des trois partenaires de ce système, voire sur l'ensemble [50]. La lutte contre la corrosion peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes :

1.5.1 Protection par application de revêtements

- Protection par revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques:

1- Revêtement anodique

Dans ce cas, le métal protecteur est plus noble que le substrat à protéger. A titre d'exemple, le cas du nickel sur l'acier, si le revêtement présente une fissure pénétrante, le substrat mis en contact avec l'électrolyte remplit les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion avec attaque de l'anode, et c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, provoquant un décollement du dépôt. Pour un tel système de protection, le contrôle de la qualité du revêtement est impératif [49].

2- Revêtement cathodique

Dans ce cas de figure, le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Dans un milieu agressif, il joue le rôle de l'anode, de ce fait il sera le siège d'une corrosion, c'est le cas par exemple du zinc sur l'acier. Même en cas de fissures ou d'imperfections dans le dépôt, la protection est assurée : lorsque le substrat est en contact avec le milieu corrosif, on réalise une pile de corrosion dans laquelle, le métal le plus électropositif (le moins noble) s'oxyde. La durée de vie de l'ensemble dépend de celle du revêtement [49].

- Protection par revêtements non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

- 1- Les couches de conversion : ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatisation.

2- Les couches étrangères au substrat : parmi ces couches, il y'a :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

- Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles :

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

1.5.2 Protection par l'emploi d'alliages passivables

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant le chrome et l'aluminium.

1.5.3 Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion.

1.5.3.1. Protection anodique

Elle repose sur la propriété qu'ont certains matériaux à se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte. La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est à dire l'étendue du palier de passivité.

Le tracé des courbes courant-potentiel permet de déterminer ces valeurs en fonction de divers paramètres (concentration du milieu, température,...). Il faut d'autre part, dans une installation complexe, s'assurer qu'en tout point le potentiel est bien situé sur le palier de passivité.

1.5.3.2. Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable. En théorie, on peut définir E_p à partir de la loi de Nernst par :

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln 10^{-6} \quad (3)$$

E_p correspond donc dans ce cas à la valeur du potentiel pour laquelle l'équilibre électrochimique s'établit à $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ de métal en solution (valeur utilisée dans les diagrammes de Pourbaix pour définir la frontière du domaine d'immunité).

- Protection par anode sacrificielle

La protection cathodique consistant à abaisser le potentiel par imposition d'un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, on peut utiliser un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par anode sacrificielle.

Dans la protection par anode sacrificielle, le métal à protéger est à un potentiel supérieur ou égal à celui de l'anode, la différence possible étant due à la chute de potentiel introduite par la résistance de la liaison entre anode et cathode.

- Protection par courant imposé

Dans le cas d'un courant imposé au contraire, il s'agit d'une véritable cellule d'électrolyse et le potentiel du métal à protéger sera inférieur à celui de l'anode. Ce paradoxe apparent résulte du fait que dans le premier cas le système se comporte comme une pile (générateur de courant), alors que dans le second cas il est au contraire relié à un générateur de courant extérieur.

1.5.4. Protection par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés [51].

Le nombre d'articles publiés en matière d'inhibition, durant les années de 1990-1999 témoignent d'un grand développement technologique alors qu'il est doublé pendant la période 2000-2008 [52].

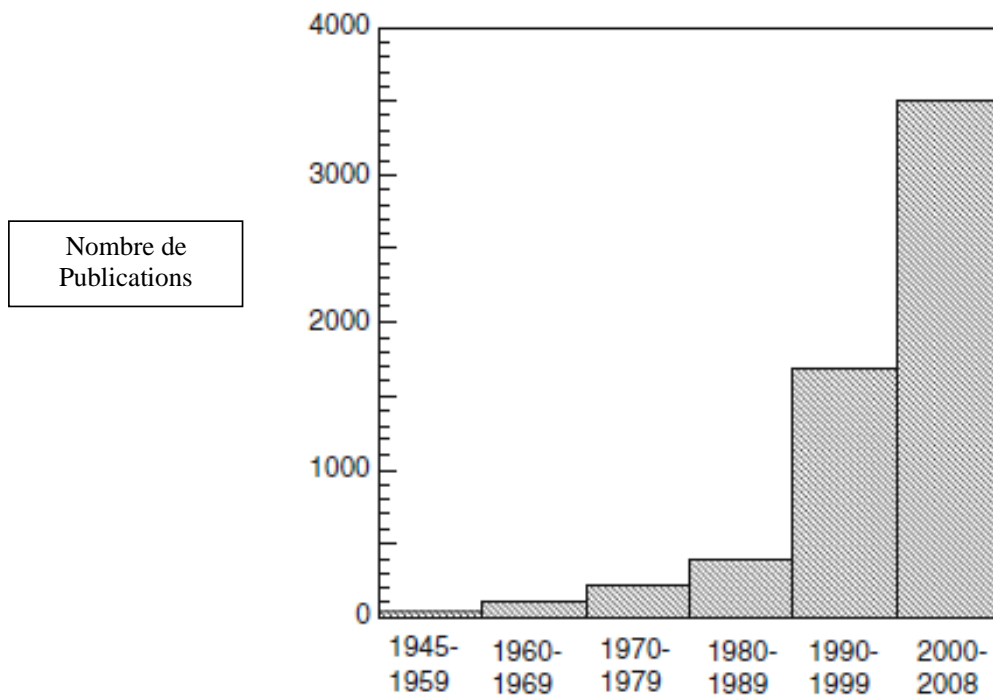


Figure 1.2. Evolution du nombre de publications concernant les inhibiteurs de corrosion [52].

1.5.4.1 Définition

Selon la norme internationale ISO 8044 et la *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

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

1.5.4.2 Fonctions essentielles

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu ; en particulier vis à vis des oxydants mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration.

Un inhibiteur doit être compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux.

1.5.4.3 Domaine d'application

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel, Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels) ;
- l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) ;
- l'industrie des peintures sur métaux ;
- la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, etc.) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

1.5.4.4 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou

mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

A. Domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés.

B. Type d'inhibiteur

B.1. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tels que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide, et l'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais

d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

B.2. Inhibiteurs inorganiques (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 leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . 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.

C. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (Figure 1.3) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux.

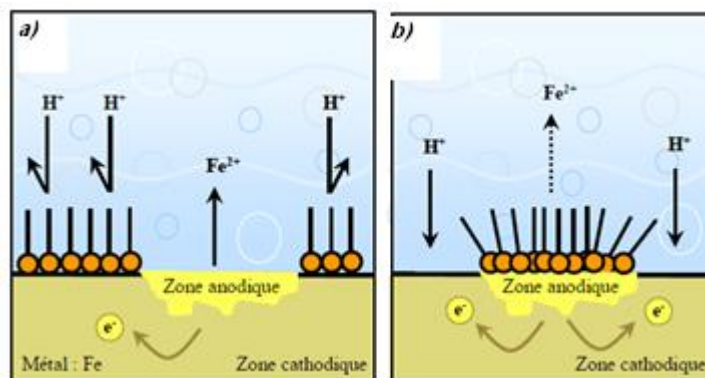


Figure 1.3 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

C.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

C.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

C.3. Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel

de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion.

D. Mécanisme d'action interfaciale

Dans la classification liée au mécanisme d'action interfaciale, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

1.5.4.5 Comportement des inhibiteurs en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

1.5.3.5.1 Adsorption des inhibiteurs organiques

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

- Adsorption physique ou physisorption : conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (PCN) et de celle de l'inhibiteur. Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations).

Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Rosenfeld a ainsi montré dans une étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par des cations ammoniums quaternaires, que l'adsorption de ces derniers était facilitée par celle d'ions Cl^- .

Une caractéristique importante de l'adsorption physique est sa quasi-réversibilité. En effet, les espèces adsorbées physiquement, se condensent rapidement sur le métal mais sont facilement enlevées de la surface (désorption), par exemple par élévation de la température ou par lavage énergétique de la surface.

- La chimisorption

Elle est spécifique pour certains métaux et n'est pas tout à fait réversible. C'est aussi le cas le plus favorable pour l'inhibition. Ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un

atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la Figure 1.4.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

Les complexes de surface se forment eux à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage sur la figure 1.4).

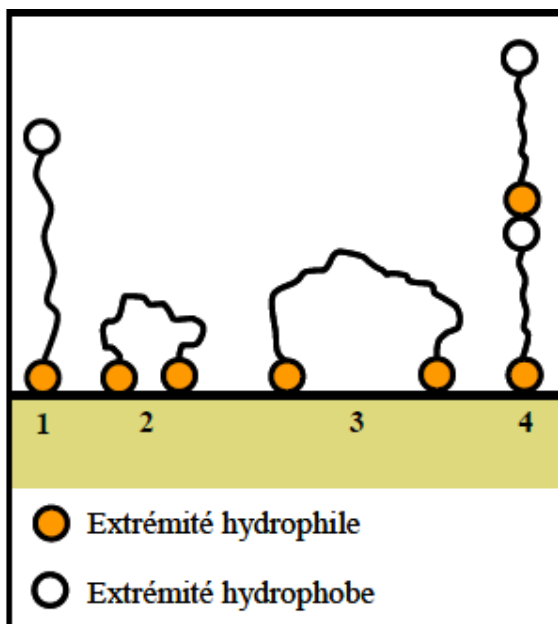


Figure 1.4. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques (tensioactifs) sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

1.5.4.6 Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion. Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- Un effet de blocage non réactif de la surface

C'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante.

L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de

l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions.

L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

- Un effet énergétique

l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique) ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

1.5.4.7 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption des molécules organiques utilisées comme inhibiteurs de corrosion, est influencé par trois principaux facteurs. Ce sont la capacité de la molécule comme donneur d'électrons, la taille de la molécule, et sa solubilité [52].

Une première estimation de la capacité d'une molécule à agir comme un donneur d'électrons est donnée par sa force de basicité. (Bases fortes sont de meilleurs donneurs d'électrons que les bases faibles). Les bases organiques sont protonnées dans les solutions acides:



Mais quand le groupement amine se rapproche de la surface métallique, la molécule perd son proton de sorte que la paire libre d'électrons sur l'atome d'azote peut interagir avec la surface du métal.

La force de base est généralement donnée en fonction de la constante de dissociation K_a :

$$K_a = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]} \quad \text{Alors} \quad PK_a = -\log K_a \quad (5)$$

Les bases fortes sont caractérisées par des valeurs de PK_a élevées ce qui explique la grande tendance du pouvoir donneur des électrons et de chimisorption.

Un deuxième facteur dans la détermination de l'efficacité d'un inhibiteur organique chimisorbé est la taille moléculaire. En général, plus la surface moléculaire est grande, l'inhibition est meilleure. Cependant, avec des molécules volumineuses (telles que les polymères), il peut y avoir des problèmes d'encombrement stérique quand une grosse molécule tente de s'adapter sur une surface déjà partiellement occupée avec des molécules adsorbées. Ainsi, une couverture complète de la surface par de grandes molécules peut parfois être difficile à atteindre.

Le troisième facteur affectant la chimisorption, et ainsi l'inhibition, est la solubilité. Les molécules moins solubles ont une grande tendance d'être adsorbé plus longtemps que les molécules solubles. Ceci est illustré dans figure. 1.5 :

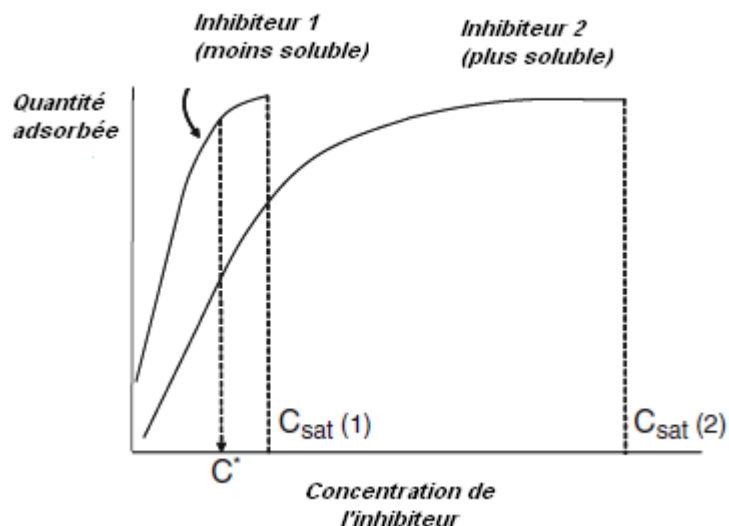


Figure 1.5. Isothermes d'adsorption de deux composés de solubilité différentes.

1.5.4.8. Isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

1- Isotherme de Langmuir

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (6)$$

Où θ est le taux de recouvrement, C est la concentration en inhibiteur et K est le coefficient d'adsorption.

2- Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement [3].

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_0 - r\theta \quad (7)$$

Où ΔH_0 est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers 0, ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et r le paramètre de Temkin.

Lorsque l'équation (7) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation (6), le résultat est:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K' C e^{-r\theta/RT} \quad (8)$$

1.5.4.9. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

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

Selon les informations recherchées nous pouvons faire appel à l'une ou l'autre méthode ; mais du fait de la complémentarité qui existe entre elles l'expert en corrosion est souvent obligé d'effectuer le maximum d'essais afin de cerner au mieux le phénomène .

1- Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis enjeu lors de la corrosion.

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

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante $V = \frac{\Delta m}{St}$ (9)

V peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \quad (10)$$

Où V et V_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement sans et avec inhibiteur.

2. Méthodes électrochimiques

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant (I) en fonction de la variation de la tension appliquée (E) à l'échantillon dans la solution corrosive.

2.1. Potentiel libre

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel en circuit ouvert, c'est le potentiel pris par une électrode au contact d'une solution d'électrolyte, si l'électrolyte est constitué par l'ion métallique, c'est un potentiel d'équilibre donné par la loi de Nernst.

Si l'électrolyte ne contient pas l'ion du métal c'est un potentiel mixte, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette

technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte: corrosion passivation,...en plus elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

2.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

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

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

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

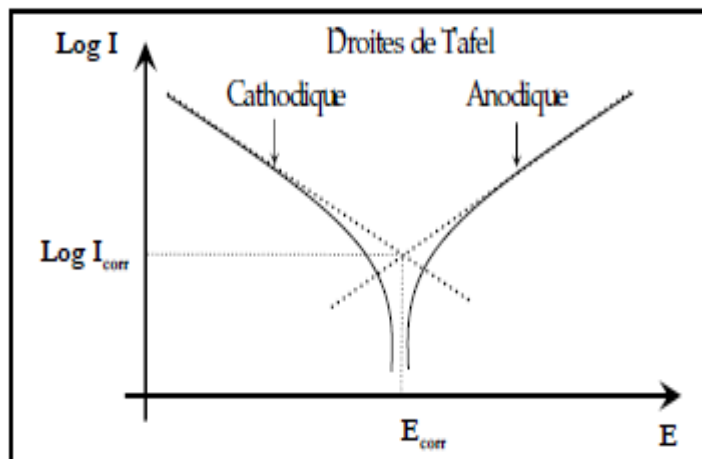


Figure 1.6. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

2.3. Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de la corrosion, consiste à faire un balayage de quelques millivolts (± 25 mV) ΔE autour du potentiel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la tangente à la courbe I-E au potentiel de corrosion. Elle s'exprime en fonction des coefficients de Tafel :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c) \cdot I_{corr}} \quad (11)$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion et b_a et b_c les pentes anodique et cathodique de Tafel respectivement.

2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [51] ont montré que la spectroscopie

d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- la photoélectrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bioélectrochimie,
- la corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (12)$$

ω étant la pulsation ($\omega = 2\pi f$).

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (13)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (14)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (15) \quad \text{Avec } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (16)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad (17)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{Re}(\omega)$. Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log Z(\omega)$ et $|phase|$ en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist.

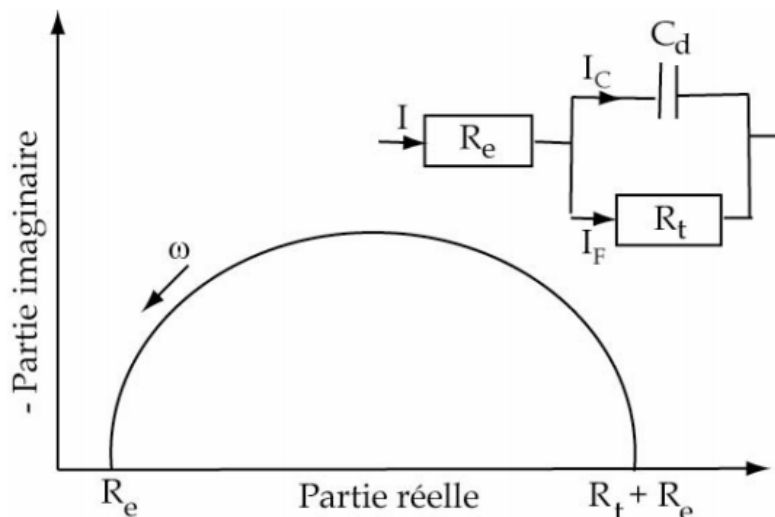


Figure 1.7. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

3. Méthodes d'analyse de surface

a- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_c , du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ; le tube à rayon X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail.

Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique .pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertis en énergie de liaison (équation 17).Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique.

$$h\nu = E_L + E_C + \phi_A \quad (18)$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_C , l'énergie cinétique des électrons émis, E_L l'énergie de liaison des électrons et ϕ_A le travail de sortie du spectromètre. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å.Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et l'hélium. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision.

Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques .Grâce à l'utilisation du bombardement ionique ,il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche .Le principal inconvénient de cette technique est le fait que les analyses sont réalisées ex situ.

b. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

b.1. Microscopie optique (MO)

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

b.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons.

CHAPITRE 2

INHIBITION DE CORROSION PAR LES ACIDES AMINES

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans différents secteurs pour contrôler la corrosion est bien connue comme technique pratique. Toutefois, certains inhibiteurs qui sont encore en usage, sont sur le point d'être interdits à cause de leur toxicité ainsi que leur dangerosité pour l'être humain et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations physiologiques et du système enzymatique de notre organisme [53].

La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. On peut citer par exemple les dérivés thio-urée qui constituent une classe essentielle d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans le passé; Toutefois, ils augmentent la prise d'hydrogène par les métaux et ils s'isomérisent également en composés toxiques, donc ils ne peuvent pas être utilisés en toute sécurité [2]. En outre le chromate de sodium qui a été largement utilisée comme additif pour l'inhibition de la corrosion dans le chauffage aqueux et les systèmes de refroidissement. Mais depuis qu'il est soupçonné d'être cancérigène, il n'est plus en usage [7, 54,55]. Les n- alcanes thiols ont été étroitement utilisés en vue d'inhibition de corrosion du cuivre et du fer mais malgré leur bonne efficacité, l'application industrielle des thiols est limitée en raison de leur toxicité [56,57]. Quant à eux les alcools acétyléniques sont largement utilisés comme inhibiteurs en raison de leur viabilité commerciale et efficacité. Cependant, ces inhibiteurs ne sont efficaces qu'à des concentrations élevées, qui émettent des vapeurs extrêmement toxiques au cours des traitements d'acidification [58].

Ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles dits « verts », efficaces, biodégradable et très peu ou non toxiques. qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

2.1. Types d'inhibiteurs verts

Un inhibiteur est une substance (ou une combinaison de substances) ajoutée à une très faible concentration pour réduire la vitesse de corrosion du métal exposé à un environnement corrosif. Ils sont connus comme des éléments de blocage des sites actifs du métal en raison de leurs propriétés d'adsorption.

Le terme « inhibiteur vert » ou « inhibiteur écologique » désigne les substances qui sont biodégradables dans la nature. Les inhibiteurs tels que les extraits de plantes possèdent vraisemblablement la biocompatibilité à cause de leurs origines biologiques.

Les inhibiteurs verts peuvent également être regroupés en deux catégories, à savoir les inhibiteurs verts inorganiques et organiques [1].

2.1.1 Inhibiteurs inorganiques verts

Les éléments minéraux ou les métaux ont un rôle crucial dans les organismes vivants, quand ils sont à l'état de traces. Les concentrations beaucoup plus élevés de nombreux métaux causent la toxicité pour toutes les formes de vie.

- Terres rares

Les sels de lanthanides ont montré d'excellentes propriétés d'inhibition [59,60]. Il a été rapporté que des sels de lanthanide comme des chlorures de lanthanide possèdent une toxicité comparable au chlorure de sodium [61]. Par conséquent des sels de lanthanide peuvent également être considérés en tant qu'inhibiteur vert ou inhibiteur écologique.

Quelques études se sont intéressées aux propriétés d'inhibition de la corrosion de lanthanides au cours de la dernière décennie. Par exemple, Arenas et al ont rapporté l'application de CeCl_3 comme inhibiteur pour un

alliage d'aluminium (AA5083) et l'acier galvanisé dans les solutions de NaCl aérés [62].

L'étude a mis en évidence la formation d'une couche d'inhibiteur sur la surface d'alliage et de l'acier galvanisé. La présence de Ce^{4+} a été observée qui est due à l'oxydation de Ce^{3+} . Le phénomène de précipitation de particules de cérium a été observée sur certaines zones de surface de l'acier galvanisé.

Bernal et al ont rapporté les effets inhibiteurs de nitrate de lanthane ($La(NO_3)_3$), nitrate de samarium ($Sm(NO_3)_3$), chlorure de lanthane ($LaCl_3$) et du chlorure de samarium ($SmCl_3$) sur la corrosion d'acier inoxydable AISI 434 dans les solutions de chlorure de sodium [63]. Bien que l'ion nitrate est considéré comme un inhibiteur anodique, les nitrates de terres rares étudiés ($La(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$) ont démontré un comportement mixte, qui a été attribué à la présence d'ions lanthanides dans les solutions.

2.1.2. Inhibiteurs organiques verts

Les inhibiteurs organiques verts sont les flavonoïdes, alcaloïdes et autres produits naturels obtenus à partir sources naturelles comme les plantes [64]. Il comprend également des composés synthétiques présentant une toxicité négligeable.

- Polymères naturels

Les polymères sont des matériaux qui présentent d'excellentes propriétés d'adhérence sur les surfaces métalliques. Une large gamme de polymères a été étudiée pour leurs propriétés anticorrosives sous la forme de pré-revêtement sur le métal [65,70] ainsi comme inhibiteur dans une variété de fluides corrosifs [71,78].

Le mécanisme d'inhibition de *mimosa tanin* contre la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone en solution acide sulfurique (H_2SO_4) a été rapporté par Martinez et al [71]. Le mécanisme d'adsorption du tanin de mimosa a été étudié à pH 1-3. Il est intéressant de noter qu'à pH 1-2 l'inhibiteur adopte un

mécanisme de chimisorption, alors que le mécanisme d'inhibition passe à la physisorption à un pH de 3.

La gomme de guar, un polysaccharide d'origine naturelle a été examiné pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions d'acide sulfurique [71].

Dans une tentative pour comparer l'efficacité d'inhibition d'un polymère naturel et polymères synthétiques, Umoren et al [72] ont étudié la gomme arabique et le polyéthylène glycol pour l'inhibition de la corrosion d'acier doux dans des solutions d'acide sulfurique. Les effets synergiques des dérivés halogénures ont également été étudiés. Les auteurs ont également rapporté les propriétés inhibitrices de la gomme exsudat pour l'inhibition de la corrosion d'aluminium en milieu acide [73]. Bien que la dépendance du temps et l'efficacité de l'inhibition de la gomme exsudats suivie une tendance presque similaire à la gomme arabique, l'effet de la température était différent. L'efficacité de l'inhibition était en hausse sur l'échelle de température pour le premier, tandis qu'elle a été en baisse pour le second. Par conséquent, la gomme exsudat a été proposée d'avoir physiquement adsorbé à la surface de l'aluminium.

L'amidon a été étudiée comme polymère naturel par Mobin et al [77], comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans de l'acide sulfurique. Les effets synergiques des tensioactifs tels que le dodécyl sulfate de sodium et le bromure de cétyltriméthyl ammonium sur le comportement d'inhibition de l'amidon ont été également étudiés. Il a été révélé que l'amidon s'adsorbe par physisorption.

- Extraits des plantes

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [79].

La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante.

Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [80]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

Loto avait signalé l'application de l'extrait de *Mangifera indica* (nom commun: mangue, zone indigène: l'Inde et d'autres régions tropicales) feuilles et l'écorce face à la corrosion de l'acier doux dans l'acide sulfurique dilué (H_2SO_4) [81]. Les mesures de perte de poids et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour déterminer l'efficacité d'inhibition. Bien que l'extrait de feuilles et de l'écorce aient montré un effet significatif sur le taux de corrosion séparément, la combinaison de ces deux extraits expose une efficacité plutôt élevée.

L'effet inhibiteur de *Zenthoxylum alatum* (Prickly Ash ailé, de l'Est et sud des pays d'Asie) extrait de fruit a été marquant pour la corrosion de l'acier doux en milieu acide phosphorique à des températures allant de 50 à 80 C° [82]. L'analyse de surface à l'aide de rayons X et par la spectroscopie de photoélectrons (XPS) a révélé la formation de la couche de l'extrait de plante à la surface de l'acier doux.

Satopathy et al ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait de méthanol des feuilles de *Justicia Gendarussa* (Willow feuilles justicia, Inde, Indonésie) vis à vis de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique (HCl) [83]. La spectroscopie électronique pour analyse chimique et la microscopie à force atomique ont été utilisés pour obtenir l'information sur la formation du film sur la surface de l'acier doux.

L'action inhibitrice de feuilles, graines et la combinaison des deux de *Phyllanthus amarus* (Stonebreaker, l'Inde et d'autres régions tropicales) a été rapporté par Okafor et al, sur la corrosion d'un acier doux dans HCl et H₂SO₄ [84]. Le temps de demi-vie de l'acier doux dans la solution d'électrolyte contenant de l'acide et de l'extrait combiné de feuilles et de graines a montré une résistance accrue de l'acier doux vers les environnements corrosifs.

Les huiles naturelles sont des inhibiteurs verts provenant de sources végétales. Huile de menthe pouliot a été extrait de *Menthapulegium* (pouliot Menthe) puis leur pouvoir inhibiteur a été étudié sur la corrosion de l'acier dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique HCl [85]. L'efficacité d'inhibition augmente avec la température, ce qui indique clairement la chimisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, et ce dernier agit comme inhibiteur cathodique.

- Les acides aminés

Les acides aminés constituent une classe de composés organiques non toxiques, complètement solubles en milieux aqueux et qui sont synthétisés avec une grande pureté. Toutes ces propriétés peuvent justifier leurs utilisations comme bio inhibiteur de corrosion [29].

2.2. Généralités sur les acides aminés

Ces petites molécules quaternaires composées de C, H, O, N existent sous plus de 300 formes différentes dans la nature. Seulement 20 d'entre eux rentrent dans la constitution d'unités monomériques des peptides et des protéines de l'organisme humain.

Un acide aminé est un composé possédant une fonction acide et une fonction basique qui est aminée. Autrement dit, ils ont un groupement acide carboxylique (-COOH) et un groupement amine, généralement primaire (-NH₂), et un radical R qui distingue et caractérise les vingt acides aminés : Les radicaux R ont des propriétés qui distinguent nettement les acides aminés les uns des autres en leur conférant des propriétés physico-chimiques et réactives particulières. Ainsi la capacité d'établir entre eux, ou avec les éléments du milieu où ils se trouvent en solution, différents types de liaisons *fortes* ou *faibles*, c'est-à-dire difficilement ou facilement rompues.

Les 20 acides aminés (à l'exception de glycine) comportent communément le motif COOH-C*H-NH₂ sur lequel vient s'ajouter un radical propre à chaque acide aminé. Le carbone α est donc bien asymétrique et il existe donc 2 stéréo-isomères. Ce sont des molécules chirales, sur lesquelles on observe le placement du groupement amine -NH₂ à gauche du C* (quand on place le radical en bas). Au sein des acides aminés protéinogènes, c'est la forme L qui domine (L-acides aminés).

Les D-acides aminés existent. Ils sont issus de transformations diverses au sein de l'organisme : racémisation, vieillissement, chauffage.

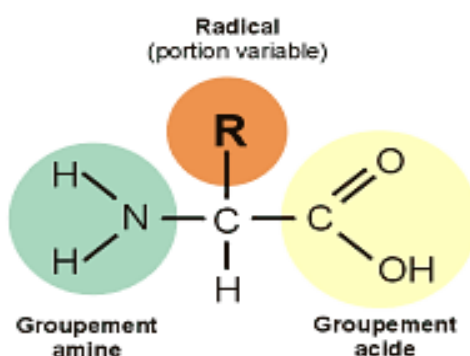


Figure 2.1. Formule générale d'un acide aminé.

2.3. Propriétés physico-chimiques des acides aminés

- Aspect et solubilité

Les acides aminés se présentent sous forme de solides blancs, cristallisés, solubles dans l'eau ou ils donnent des solutions incolores. Les moins solubles sont la cystine, la tyrosine et la leucine mais ils sont très faiblement solubles à pH autour de leurs pHi, tandis qu'ils sont fortement solubles en milieu alcalin, dans le cas des solvants apolaires la solubilité des acides aminés dépend de leur chaîne latérale.

- Coloration et absorption de la lumière

Tous les acides aminés présentent une absorption importante aux longueurs d'onde inférieures à 230 nm. Les acides aminés aromatiques absorbent à 270-280 nm.

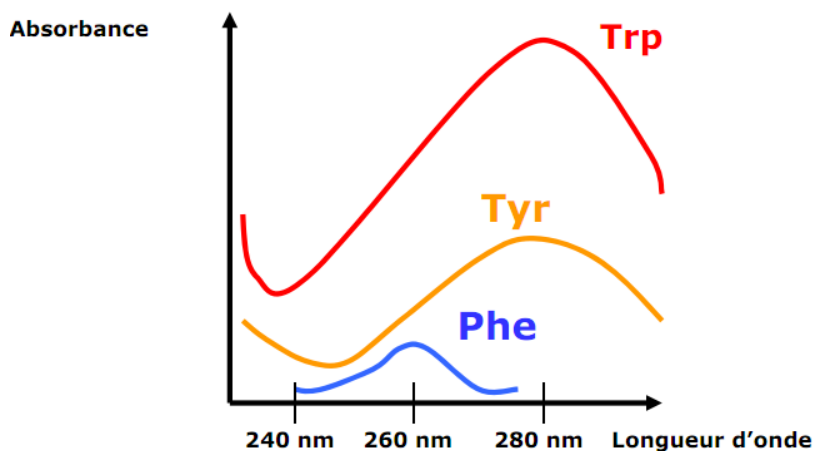


Figure 2.2. Spectre UV des acides aminés [96].

Parmi les acides aminés seul le tryptophane, grâce à la structure de son noyau indolique, est fluorescent, ainsi soumis à un rayonnement à 278 nm il émet une fluorescence à 348 nm.

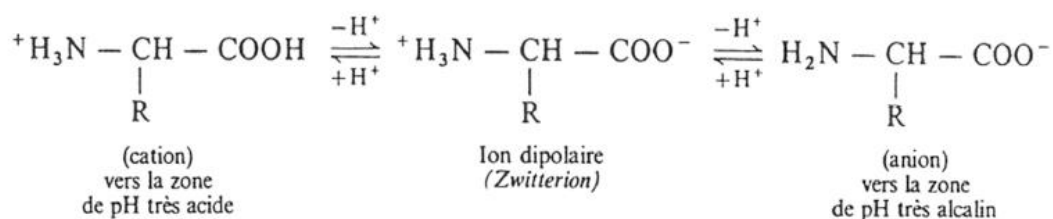
- Pouvoir rotatoire des acides aminés

Dix neuf des vingt acides aminés (à l'exception de glycine) sont optiquement actifs ; autrement dit, ils font tourner le plan de la lumière polarisée plane.

- Ionisation des acides aminés

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupement acide et un groupement basique.

- En milieu neutre, les acides aminés existent à l'état de zwitterion, c'est à dire qu'ils peuvent contenir des charges positives et négatives par leurs groupement carboxylique chargé négativement et aminé chargé positivement et par les groupements ionisables de leurs chaînes latérales.



Pour chaque acide aminé, il existe une valeur spécifique du pH où la charge globale de la molécule est nulle. Cette valeur de pH représente le point isoélectrique où la concentration du zwitterions de l'acide aminé est maximale. Au point isoélectrique, il n'y a pas de migration de l'acide aminé dans un champ électrique appliqué. Le point isoélectrique (pH_i) peut être estimé à partir de l'équation de Henderson-Hasselbalch:

$$pH_i = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \quad (19)$$

Où pK_1 et pK_2 sont les pH à demi - dissociation. C.à.d. la concentration en H^+ pour laquelle la fonction acide/basique est à moitié ionisée.

$$pK_1 = -\log K_1$$

$$2 \leq pK_1 \leq 2.5$$

$$\text{Et } pK_2 = -\log K_2$$

$$9 \leq pK_2 \leq 9.5$$

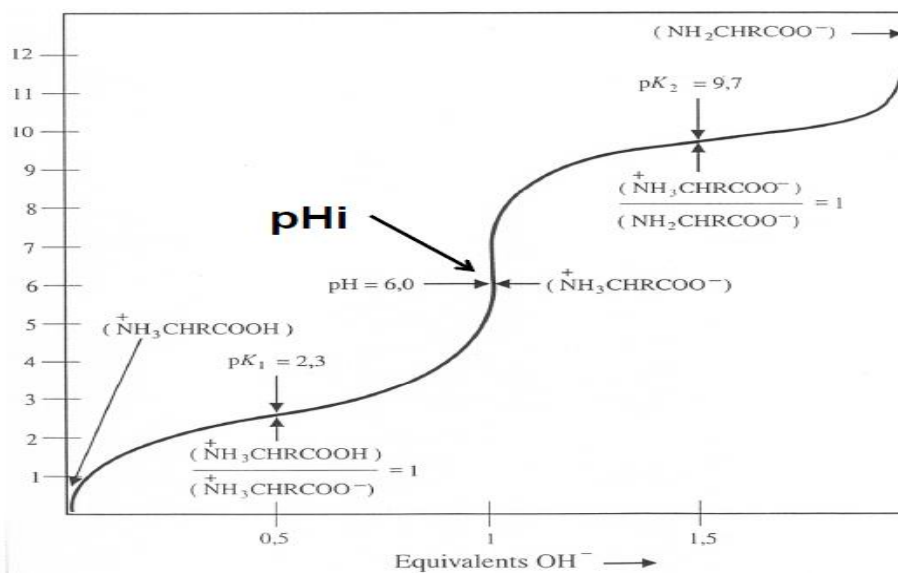
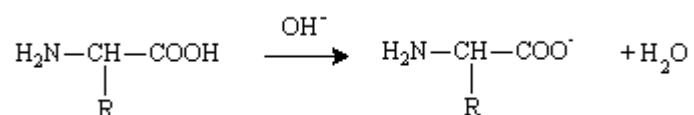


Figure 2.3. Exemple d'une titration d'un acide aminé.

- En milieu basique, le groupement acide libère son proton :



- En milieu acide, le groupement amine capte son proton :

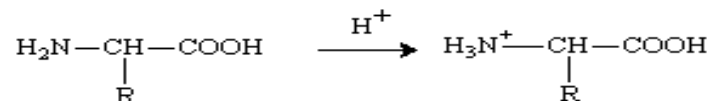
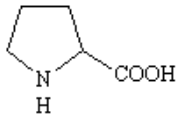
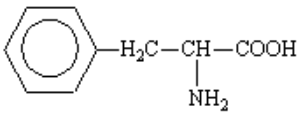
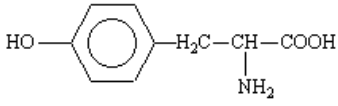
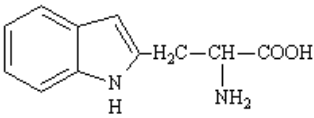
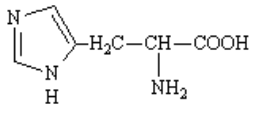


Tableau 2.1. Constantes caractéristiques des différents acides aminés.

Nom	Formule	Symbole	pKa -COOH	pKa -NH ₃ ⁺	pt isoelect	pK _R
glycine ou glycocolle	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly	2,4	9,8	6,06	
Alanine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	2,4	9,9	6,1	
Valine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val	2,3	9,7	6,0	
Leucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu	2,3	9,7	6,03	
Isoleucine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile	2,3	9,7	6,04	
Sérine	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	2,2	9,4	5,7	
Thréonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	2,1	9,1	5,6	
Méthionine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Met	2,2	9,3	5,7	
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CySH	1,9	10,3	5,1	8,3
Proline		Pro	2	10,6	6,3	
Phénylalanine		Phe	2,6	9,2	5,9	

Tyrosine		Tyr	2,2	9,1	5,6	10.1
Tryptophane		Try	2,4	9,4	5,9	
acide Aspartique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asp	2,0	10	2,8	3.9
acide Glutamique	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glu	2,1	10	3,2	4.3
Lysine	$\text{H}_2\text{N}-\underbrace{(\text{H}_2\text{C})_4}_{4}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Lys	2,2	9,2	9,6	10.5
Arginine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{HN}-\underbrace{(\text{H}_2\text{C})_3}_{3}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Arg	1,8	9,0	11,2	12.5
Histidine		His	1,8	9,2	7,6	6
Asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asn	2,0	8,8		
Glutamine	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Gln	2,2	9,1		

2.4. Classification des acides aminés

Ils existent plusieurs façons de classer les acides aminés :

- Classification selon la Polarité de la chaîne latérale

Grand sujet de discussion entre scientifiques, plusieurs outils chimiques et théories existent pour déterminer la polarité ou apolarité des acides aminés. Cependant, plusieurs points sont à retenir :

- ✓ Les acides aminés possédant une chaîne très polaire car ionisables (les acides et basiques) sont les plus hydrophiles.
- ✓ Les acides aminés possédant une chaîne apolaire sont fortement hydrophobes.
- ✓ Plus l'acide aminé est ramifié, plus il est polaire.

- Acides aminés apolaires

Valine (Val), Isoleucine (Ile), Leucine (Leu), Méthionine (Met), Proline (Pro), Phénylalanine (Phe), Tryptophane (Trp), Alanine (Ala), Glycine (Gly) :

La glycine a la chaîne latérale la plus petite possible (un hydrogène).

L'alanine, valine, leucine et isoleucine ont des chaînes latérales hydrocarbonées aliphatiques.

La méthionine a une chaîne latérale thio-éther.

La proline est un acide aminé cyclique à fonction amine secondaire et présente des contraintes conformationnelles.

La phénylalanine et le tryptophane ont des chaînes latérales aromatiques qui se caractérisent par un encombrement stérique.

○ Acides aminés polaires non ionisables

Cystéine (Cys), Tyrosine (Tyr), Sérine (Ser), Thréonine (Thr), Asparagine (Asn), Glutamine (Gln) :

La sérine et la thréonine portent des groupements hydroxyle.

L'asparagine et la glutamine ont des chaînes latérales portant un groupement amide.

La tyrosine, avec son groupement phényl hydroxylé, avec les autres acides aminés aromatiques (Phe, Trp), est responsable de l'absorption en UV et de la fluorescence de protéines .

La cystéine à un groupement thiol libre, ce qui permet souvent de former un pont disulfure avec un autre résidu cystéine après oxydation de leurs groupements thiols.

○ Acides aminés polaires ionisables

Acide Aspartique (Asp), Acide Glutamique (Glu), Histidine (His), Lysine (Lys), Arginine (Arg) :

Les acides aminés basiques sont chargés positivement à pH physiologique : ce sont la lysine, arginine et l'histidine. Sur les 20 acides aminés, seule l'histidine, dont le $pK_R = 6$, s'ionise dans une zone de pH physiologique. À pH 6, la chaîne latérale n'est que 50 % chargée et l'histidine est neutre pour les pH physiologiques plus élevés.

L'acide aspartique et l'acide glutamique sont chargés négativement pour des $pH > 3$. L'asparagine et la glutamine sont respectivement les amides de l'aspartate et du glutamate.

- Classification selon la nature de la chaîne latérale

Les acides aminés peuvent être regroupés en fonction de la nature de leurs chaînes latérales :

- **Aliphatiques** : Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine.
- **Hydroxylés/soufrés** : Sérine, Cystéine, Thréonine, Méthionine.
- **Cycliques** : Proline.
- **Aromatiques** : Phénylalanine, Tyrosine, Tryptophane.
- **Basiques** : Histidine, Lysine, Arginine.
- **Acides** : Acide aspartique et acide glutamique.

2.5. Les acides aminés et l'inhibition de la corrosion

En général, les acides aminés possèdent deux groupements polaires, à savoir, un groupement amine et un groupement carboxyle. Ils peuvent assurer la coordination avec les métaux par l'atome d'azote et l'atome d'oxygène du groupement carboxyle. Ainsi, ils ont été largement utilisés comme inhibiteur de corrosion. Ils ont la capacité de contrôler la corrosion d'une grande variété de métaux comme le fer pur, l'acier au carbone, l'aluminium, le zinc et l'étain. Ils se comportent comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, milieu neutre et dans une solution de carbonate désaérée. Diverses techniques ont été utilisées pour évaluer l'efficacité d'inhibition de corrosion des acides aminés et d'analyser la nature du film protecteur formé sur la surface du métal. En fonction de la nature du métal et la nature d'environnement corrosif, les acides aminés obéissent à différents types d'isothermes et se comportent comme autre type d'inhibiteurs, soit de type anodique, cathodique ou mixte [87].

Malgré le grand nombre de recherches sur les inhibiteurs de corrosion, il reste relativement peu de travaux dirigés vers l'étude des acides aminés comme des composés organiques non toxiques, utilisés comme bio inhibiteurs de corrosion [39].

Morad [9] a montré dans cette étude, l'efficacité de cinq acides aminés contenant le soufre comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique à 5% et à 40°C. Les composés examinés étaient cystéine (RSH), la méthionine (CH₃SR), cystine (RSSR), N-acétylcystéine (ACC) et S-benzylcystéine(BZC). Différentes techniques ont été employées telles que la résistance de polarisation (Rp), les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : N-acétylcystéine (ACC)(95,3%)> cystéine (RSH)(93,3%)> S-benzylcystéine(BZC)(91,7%)> cystine (RSSR)(91,7%)≈ méthionine (CH₃SR)(91,2%) ; et l'ensemble des acides aminés agissent comme inhibiteurs anodiques ce qui retarde la dissolution anodique de l'acier par le blocage des sites actifs.

Morad [10] a également étudié l'influence de la cystéine (RSH), la méthionine (CH₃SR), cystine (RSSR), N-acétylcystéine (ACC) vis à vis de la corrosion de l'acier doux dans une solution de H₃PO₄ à 40% et à 40°C en absence et en présence des ions suivants : Cl⁻, F⁻ et Fe³⁺ ainsi que leur mélange ternaire, en utilisant la technique de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique à des potentiels différents. Les résultats obtenus ont montré que les acides aminés soufrés (RSH) et (CH₃SR), inhibent la corrosion avec des efficacités supérieures à 90%, par adsorption et sont de type anodique, de même la présence des ions et leur mélange ternaire stimule la corrosion de l'acier doux.

Fu et al [12] ont examiné le comportement d'inhibition de la corrosion de quatre composés d'acides aminés, à savoir la L-cystéine, L-histidine, L-tryptophane et la L-sérine sur la surface de l'acier doux en une solution de HCl (1 M) désaérée, par voie électrochimique telle que les droites de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont montré que ces composés ont ralenti la vitesse de corrosion de l'acier doux de manière significative. L'ordre de l'efficacité de l'inhibition de ces composés suit la séquence: L-tryptophane (96%)> L-histidine (93%)>L-cystéine (85%)>L-sérine (41,5%).

Makarenko et al [13] ont étudié l'efficacité de quatre acides aminés (glycine, la thréonine, la phénylalanine et l'acide glutamique) dans l'inhibition de la corrosion de M3 cuivre et St.3 acier à faible teneur en carbone dans une solution de HCl (0,5 M) qui a été évaluée par la technique de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont montré que la vitesse de corrosion du cuivre diminue en présence des quatre acides aminés. L'effet inhibiteur a été exercé plus sur la réaction cathodique que anodique. et une efficacité maximale de (53,6%) a été attribuée à l'acide glutamique. Dans des solutions similaires, la présence des acides aminés diminue également la vitesse de corrosion de l'acier, mais l'effet protecteur maximal est présenté par la phénylalanine (74,8%) et la glycine (53,9%).

Özcan [14] a traité l'influence d'ajout de cystine (Cys-Cys) à différentes concentrations à un milieu acide sulfurique (0,5 M) vis à vis de la corrosion d'un acier doux. Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la mesure de résistance de polarisation et les courbes de polarisation de Tafel ont indiqué que la cystine (Cys-Cys) est un excellent inhibiteur de corrosion, le taux d'inhibition peut atteindre 86% à une concentration de 5 mM.

Fu [15] a exploité l'effet inhibiteur de la L-cystéine et trois de ces dérivés N-Acétyle-L-Cystéine (NACYS), N-Acétyle-S-Benzyle-L-Cystéine (NASBCYS), et N-Acétyle-S-Hexyl-L-Cystéine (NASHCYS) comme des inhibiteurs verts vis à vis de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl (1M). Des mesures gravimétriques ainsi que la technique des courbes de polarisation de Tafel ont montré que ces inhibiteurs ont ralenti les deux réactions, anodique et cathodique, et l'ordre de l'efficacité de l'inhibition de ces composés suit la séquence suivante : NASBCYS (95,7%)>NASHCYS (92,5%)>NACYS (92,4%)>CYS (90,4%). Les résultats ont prouvé que ces quatre inhibiteurs peuvent s'adsorber sur la surface d'acier doux par les interactions donneur / accepteur entre le doublet libre d'électrons des hétéroatomes / Electrons π du cycle aromatique et de l'orbital d vacant du fer.

Helal et al [35] ont étudié l'inhibition de corrosion d'un alliage Mg-Al-Zn dans une solution neutre de chlorures libres, par une série d'acides aminés classés selon leur structure :acides aminés aliphatiques: (glycine, alanine, thréonine, valine et leucine) ; acides aminés aromatiques: (phényl alanine et tyrosine) ; acides aminés acides: acide glutamique ; acides aminés soufrés : cystéine. Les techniques de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé que l'efficacité d'inhibition dépend de la structure chimique de l'acide aminé et de sa concentration. La présence du cycle aromatiques et des hétéroatomes tels que le soufre dans la structure d'acide aminé cause une augmentation significative de l'efficacité d'inhibition. La phénylalanine a montré une efficacité remarquablement élevée 93% à une concentration de 2.10^{-3} mol /dm³.

Ghareba, et Omanovic [17] ont décrit l'effet inhibiteur de l'acide 12-aminododecanoïque (AA) sur la corrosion d'un acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,5 M) à différents pH (de 0,5 à 3,5), températures et temps d'immersion, et aussi dans des milieu corrosifs différents. Les mesures gravimétriques, les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé une excellente inhibition de (AA) de l'ordre de 98%. Les résultats ont confirmé que (AA) maintient son efficacité élevée jusqu' à 323 K, ce qui indique que la monocouche adsorbée de (AA) est chimiquement stable dans le domaine de température étudié et ne désorbe pas de la surface de l'acier.

Ghareba, et Omanovic [18] ont également étudié l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone exposé à un milieu d'acide chlorhydrique saturé en CO₂ par l'acide 12-aminododecanoïque (AA).Il a été montré que (AA) agit comme inhibiteur mixte, donnant un maximum d'efficacité de 98,1 %.Le mécanisme d'inhibition de corrosion est par formation d'une monocouche auto-assemblée, qui présente une barrière hydrophobe serrée imposée par la chaîne (-CH₂)₁₁.

Amin et al [19] a étudié l'effet d'inhibition de la glycine (Gly) vis à vis de la corrosion de l'acier allié ASTM A213 dans une solution HCl (0,5M) stagnante et aérée. Il a constaté que l'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration de Gly. À 293K et avec 50mM de glycine l'efficacité d'inhibition de corrosion atteint 79%. Le processus d'inhibition a été attribué à la formation d'un film adsorbé sur la surface du métal qui protège le métal contre les agents corrosifs.

Le comportement d'inhibition de la méthionine (MET) en combinaison avec bromure de cetrimonium (CTAB) et bromure de cetylpyridinium (CPB) face à la corrosion du cuivre dans la solution de HCl (0,5 M) a été étudié par Zhang et al [88] en employant, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), voltamétrie cyclique, et la méthode des courbes de polarisation de Tafel. Les résultats ont montré que le mélange MET/ CTAB présente la meilleure efficacité (89%) en le comparant avec celui du MET /CPB (85,5%). Cet effet a été expliqué par une interaction électrostatique forte entre MET/ CTAB qui a contribué à un effet de synergie.

Zhang et al [89] ont également étudié l'effet d'inhibition sur la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique HCl à (0.5 M) par quatre acides aminés tels que : acide aspartique, acide glutamique, l'asparagine et glutamine par les techniques de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont montré que l'efficacité de ces inhibiteurs suit l'ordre suivant : glutamine>asparagine>acide glutamique>acide aspartique ainsi que l'addition des ions iodures (KI à 5 mM) à 10mM de la glutamine augmente considérablement l'efficacité de plus de 93.74 %.

Zhang et al [90] ont étudié l'effet de synergie dans l'inhibition de corrosion du cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique (0,5 M) par la combinaison du phénylalanine et sulfate de cérium $Ce(SO_4)$ par des techniques gravimétrique, électrochimiques et d'analyse de surface. Les résultats ont montré que la phénylalanine exerce une inhibition limitée de la corrosion du cuivre (29,5%), tandis que Ce (IV) ralentit le processus anodique de corrosion

du cuivre alors que la combinaison des deux a montré une excellente inhibition qui atteint 82,7%.

Zor et al [5] ont montré le pouvoir inhibiteur de méthionine et tyrosine face à la corrosion du fer dans une solution HCl (0,1 M). Les mesures de polarisation ont montré que les deux acides aminés présentent un pouvoir protecteur mais l'efficacité de la méthionine est de l'ordre de 97,8 % pour une concentration de 100 mg/L, et selon la technique des courbes chronoampérométriques il a été montré que l'augmentation de température en présence des inhibiteurs accélère la vitesse de corrosion du fer.

Helal et al [40] ont étudié l'inhibition de corrosion du plomb dans un milieu corrosif aqueux à différents pH (2,7 et 12) par une série d'acides aminés classés selon leur structure : acides aminés aliphatiques: (glycine, alanine et valine) ; acides aminés basiques: (histidine) ; acides aminés acides: acide glutamique ; acides aminés soufrés : cystéine. Par des techniques de polarisation et d'impédance. L'efficacité inhibitrice maximale a été déterminée pour l'acide glutamique (supérieure à 87 %) dans des solutions neutre et basiques, l'ordre d'efficacité des acides aminés en milieux neutres suit la séquence suivante : Acide glutamique > alanine > valine > glycine > histidine > cystéine.

Abdel-Fatah et al [20] ont employé les techniques de polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique et la modulation électrochimique de fréquence comme nouvelle technique, pour étudier l'effet des différentes structures de trois acides aminés (tryptophane, tyrosine, et sérine) sur l'inhibition de la corrosion d'acier faiblement allié de la catégorie T22 d'ASTM A213 dans une solution acide citrique - ammoniacale. L'effet de concentration, température et vitesse d'agitation a été également étudié. Les résultats obtenus à partir des différentes techniques indiquent que l'efficacité de l'inhibition suit l'ordre: Tryptophane > tyrosine > sérine. L'inhibition se produit en raison de l'adsorption des molécules d'inhibiteur par la surface d'alliage.

Mobin et al [21] ont étudié le comportement d'inhibition de L-Histidine (LHS) sur la corrosion d'un acier doux dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1 M) dans un intervalle de température de 30-60°C, par des techniques gravimétrique et de polarisation potentiodynamique. L'effet d'addition de très petites concentrations de tensioactifs, sodium dodecyl sulfate (SDS) et cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) a été également étudié. La morphologie de surface corrodée de l'acier a été évaluée par microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM). L-Histidine réduit significativement la vitesse de corrosion d'acier avec un maximum d'efficacité de 71,09 % à 30 °C avec une concentration de 500 mg/L, et agit comme inhibiteur anodique par une forte interaction avec la surface d'acier. L'ajout de (SDS) et (CTAB) a augmenté l'efficacité de (LHS) ce qui explique l'existence d'effet de synergie.

Barouni et al [91] ont traité l'inhibition de corrosion du cuivre dans un milieu d'acide nitrique HNO_3 (1 M) par quatre acides aminés tels que : proline (Pro), phénylalanine (Phe), tyrosine (Tyr) et tryptophane (Try) par des techniques, gravimétrique et de polarisation électrochimique, les résultats obtenus par les deux techniques sont comparables et ont montré que tyrosine et tryptophane agissent comme des inhibiteurs efficaces de corrosion du cuivre.

Radovanović et al [47] ont étudié le processus de corrosion du laiton en milieu neutre et faiblement alcalin du sulfate de sodium et leur inhibition en présence de la cystéine comme inhibiteur de corrosion non toxique et écologique. Les mesures potentiodynamique, du potentiel à circuit ouvert et chronoampérométrique ont montré que la cystéine se comporte comme un inhibiteur mixte par la formation d'un film protecteur en présence de 10^{-4} mol/dm³ de cystéine sur la surface du laiton.

Oguzie et al [22] ont étudié l'effet d'inhibition de la cystéine vis-à-vis de la corrosion d'un acier à faible teneur en carbone dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,5 M) à l'aide des techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage. Les résultats de spectroscopie d'impédance ont révélé que la présence de la cystéine à des faibles

concentrations (0,1-0,5 mmol/L) accélère le processus de corrosion, alors que l'effet inhibiteur a été observé à des concentrations élevées (1-5 mmol/L) qui a été renforcée par la désaération de la solution d'essai, tandis que les résultats de polarisation ont montré que la cystéine à différentes concentrations empêche le processus cathodique mais il motive la réaction de la dissolution du métal.

Ghareba [2] a utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique, les courbes de polarisation de Tafel et des mesures gravimétriques pour évaluer l'efficacité d'inhibition de 11-aminoundecanoic acide (11AA) et 12-aminododecanoic acide (12AA) vis-à-vis de corrosion généralisée de l'acier au carbone dans un milieu chlorhydrique HCl et sous différentes conditions. Les résultats obtenus ont montré que les deux inhibiteurs ont un certain pouvoir inhibiteur et le mécanisme d'inhibition se traduit par adsorption sur la surface d'acier suite à la formation d'une monocouche auto-assemblée qui se présente comme une barrière hydrophobe serrée en raison de la présence de longue chaîne de type (-CH₂).

Mobin et al [25] ont étudié les caractéristiques d'inhibition de corrosion d'acier doux par L-tryptophane dans un milieu d'acide chlorhydrique HCl (0,1 M) , par les techniques, gravimétrique, et de polarisation potentiodynamique. L-tryptophane réduit significativement la vitesse de corrosion avec une efficacité de l'ordre de 83 % pour 500 mg/L.

En conclusion, le choix des acides aminés étudiés dans ce mémoire pour déterminer leur efficacité comme inhibiteurs de corrosion d'acier au carbone X60 dans un milieu d'acide chlorhydrique (1 M), vient du fait qu'ils n'ont pas été suffisamment abordé dans ce contexte d'après les travaux réalisés auparavant.

CHAPITRE3

TECHNIQUES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce chapitre fait l'objet d'une présentation du matériel et divers appareils de mesure employés au cours de ce mémoire, qui ont permis de déterminer l'efficacité de quatre (04) acides aminés de différentes structures du radical à savoir : sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane, comme inhibiteurs de corrosion d'acier au carbone X60 dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) à 25 °C.

❖ Matériau

Le matériau étudié est un alliage fer-carbone, nuance X60, Analysé au laboratoire du centre de recherche en soudage et contrôle d'Alger, sa composition chimique, en pourcentage massique, est donnée dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.

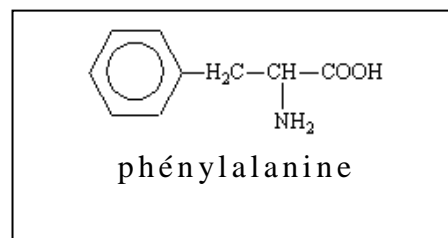
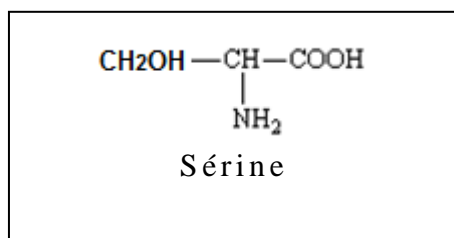
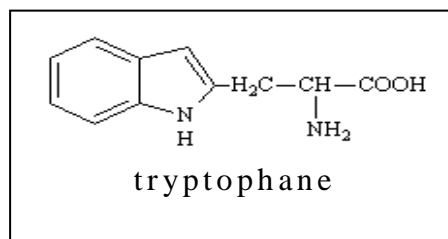
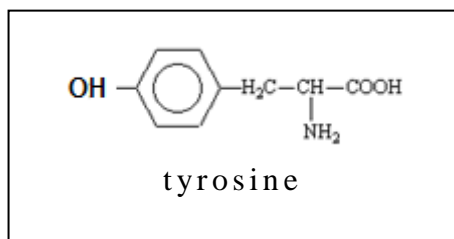
Elément	C	Mn	Si	S	Cu	Nb	Cr	P	Ni	Fe
%massique	0,176	1,500	0,320	0,043	0,042	0,018	0,012	0,01	<0,02	reste

❖ Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique (1M) préparée à partir d'une solution commerciale de (37%) et avec une densité 1,19.

❖ Inhibiteurs

Dans cette étude, quatre (04) acides aminés commerciaux: la sérine, phénylalanine, tyrosine et le tryptophane ont été testés comme inhibiteurs de corrosion d'acier.



3.1. Dispositifs et protocoles expérimentaux

3.1.1. Dispositif des tests électrochimiques

La chaîne de mesure utilisée pour l'ensemble des techniques (droites de Tafel et impédance électrochimique) est schématisée par la Figure 3.1 elle comprend :

- Un potentiostat/Galvanostat EG&G (PAR 273A) muni d'une carte d'interface.
- Un analyseur de fréquence EG&G (type 5210).
- Un micro-ordinateur.
- Une cellule électrochimique à trois électrodes et à double parois en verre pyrex de 350 mL de contenance, reliée à un bain thermostaté.
- La contre-électrode est une grille en platine de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ placée vis-à-vis de l'électrode de travail.
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

- L'électrode de travail est un disque en acier au carbone de 1 cm² de section.

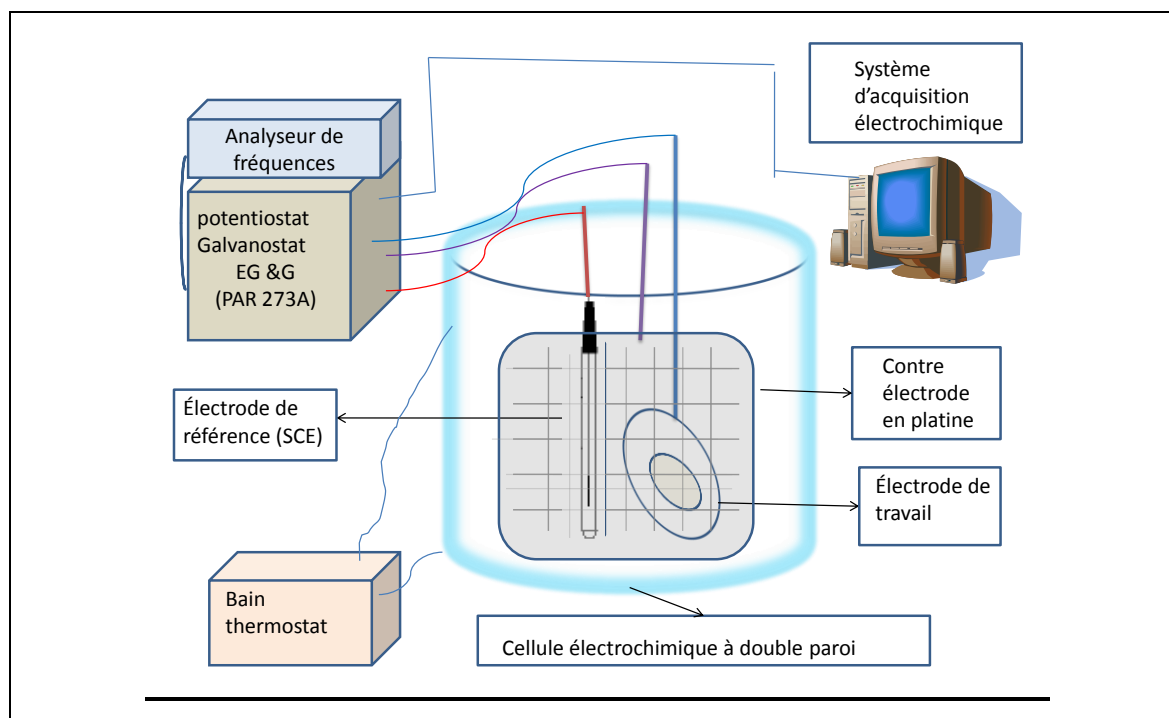


Figure 3.1. Schéma du dispositif de la chaîne électrochimique.

3.1.1.1. Elaboration de l'électrode de travail

Au centre de la pièce métallique d'acier au carbone, est soudé un fil conducteur. L'ensemble est enrobé dans une résine thermodurcissable.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode qu'est réalisé à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (280, 400, 600 et 1200 mesh). Après le polissage, l'électrode subit un dégraissage avec l'éthanol, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

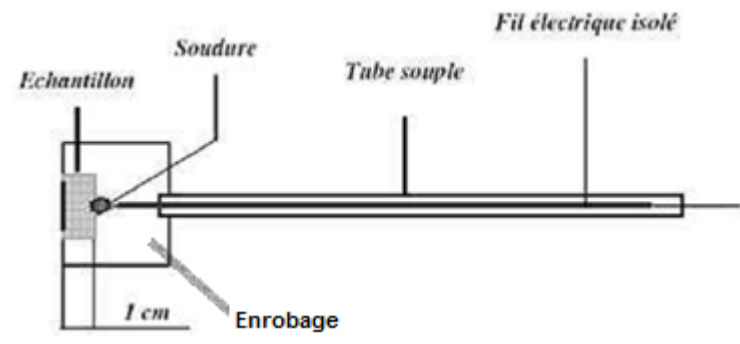


Figure 3.2. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

3.1.2. Protocole des mesures électrochimiques

Pour la caractérisation du comportement électrochimique de l'acier vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisées pour l'étude des inhibiteurs.

- ❖ Evolution du potentiel de repos en fonction du temps.
- ❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique
- ❖ Résistance de polarisation R_p
- ❖ Courbes de polarisation (intensité-potentiel) et détermination des droites de Tafel.

3.2. Acquisition et traitement des données

Deux types de logiciels pilotent la chaîne de mesure à travers deux cartes d'interface:

- ❖ Le logiciel de corrosion SOFT CORRIII : Ce logiciel permet entre autres d'effectuer la technique de mesure du potentiel de corrosion et celle des droites de Tafel.
- ❖ Le logiciel POWER SUITE : Ce logiciel permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

2.3. Paramètres électrochimiques

Tableau 3.2. Les paramètres des essais électrochimiques.

Méthode utilisée	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel libre	Circuit ouvert (courant nul)	$I = 0A$
	Temps final de stabilisation du potentiel	3600 s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	100000 – 0.01 (Hz) Et jusqu'à 1 Hz pour la phénylalanine
	Amplitude de signal	5 mV
	Potentiel de travail	E corr
Technique de Tafel	Potentiel initial	-200 mV/Ecorr
	Potentiel final	200 mV/Ecorr
	Vitesse de balayage	0.5 mV/s
Résistance de polarisation	Potentiel initial	-25mV/Ecorr
	Potentiel final	25 mV/Ecorr

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à analyser et interpréter les résultats des techniques électrochimiques employées dans ce mémoire, au sujet d'efficacité d'inhibition de corrosion d'acier au carbone par quatre acides aminés à savoir : la sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane dans un milieu d'acide chlorhydrique HCl (1 M) et à 25 C°.

4.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteurs

Les figures 4.1- 4.4 présentent l'évolution du potentiel de corrosion de notre électrode d'acier au carbone X60, pendant 1 h d'immersion dans une solution acide HCl (1 M) à 25 C°, en absence et en présence des quatre acides aminés et à différentes concentrations.

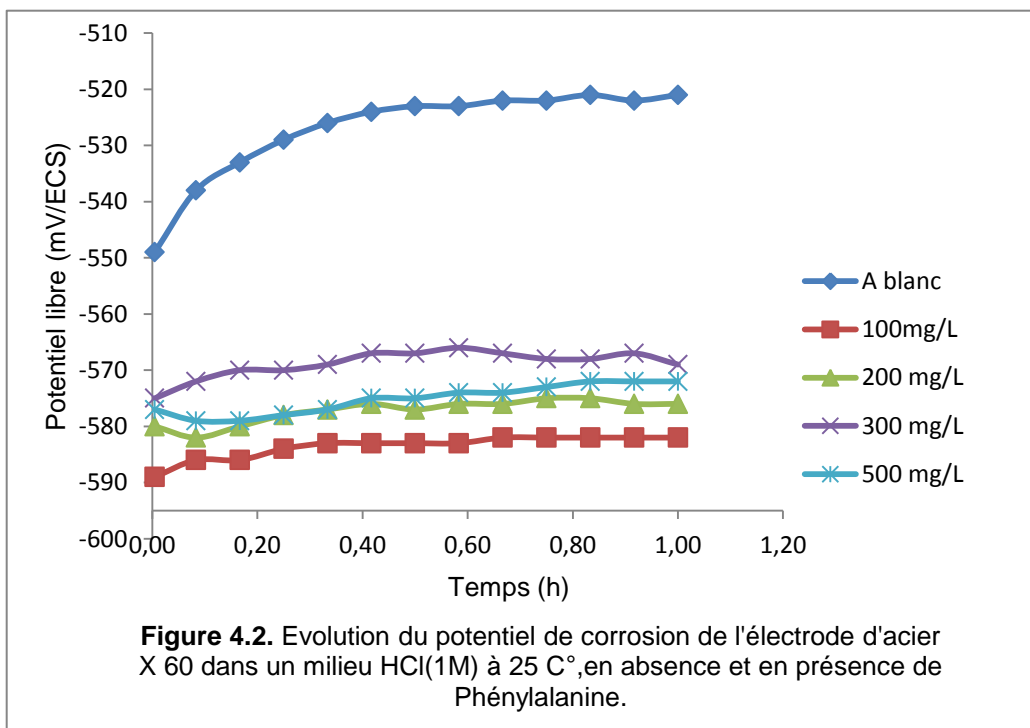
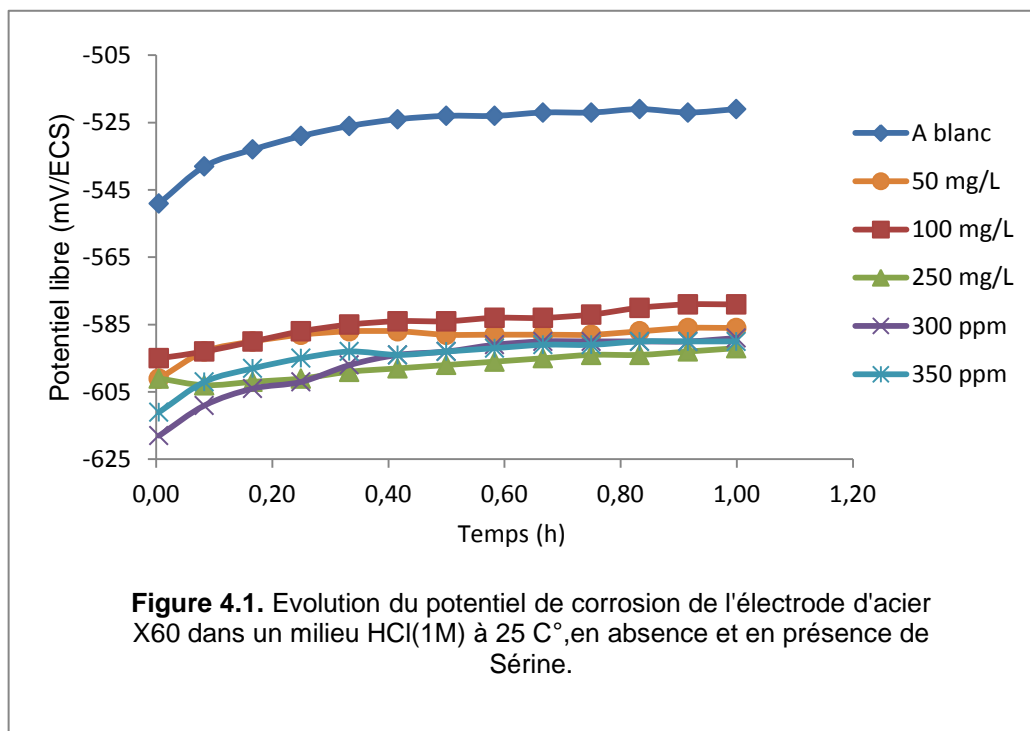
En absence d'inhibiteurs, il apparaît que le potentiel évolue dans le sens positif pour atteindre, au bout de 30 min une valeur stable de -521mV . En effet, ce comportement est dû vraisemblablement au dépôt des produits de corrosion formés sur la surface d'acier.

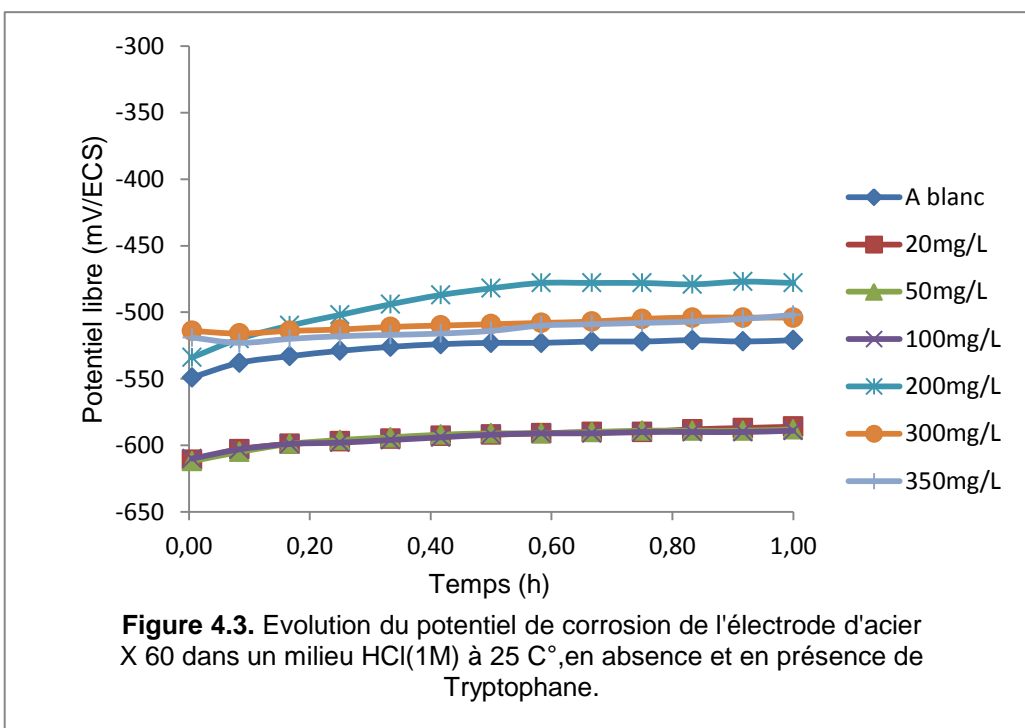
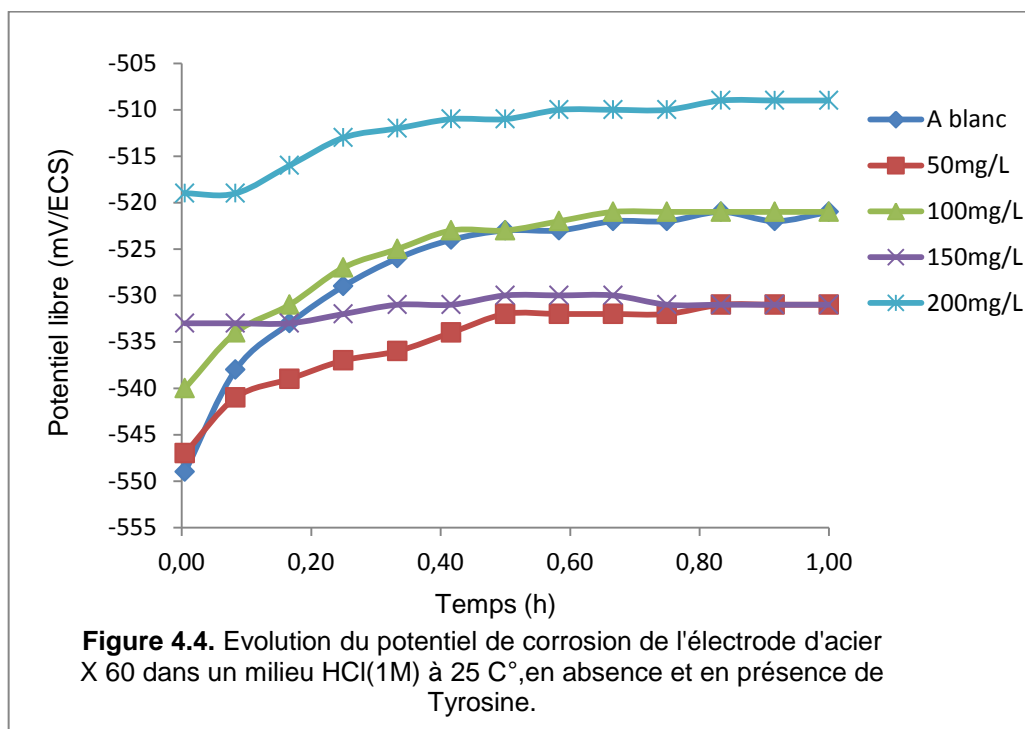
Il a été prouvé que le sens de variation du potentiel dépend du type et de la concentration de l'acide aminé et aussi de la nature et la composition de la surface ou de l'alliage métallique [35].

Le potentiel de corrosion fluctue du sens négatif vers le sens positif par rapport du potentiel de corrosion en absence d'inhibiteur, pour les différentes concentrations de tyrosine. Ce comportement traduit le caractère mixte de tyrosine.

En effet, l'addition de sérine et phénylalanine déplace le potentiel vers des valeurs plus négatives. Dans ce cas, ces acides aminés se comportent comme des inhibiteurs cathodiques.

Par ailleurs, le potentiel de corrosion évolue dans le sens négatif pour des concentrations de 20,50 et 100 mg/L de tryptophane, puis il tend vers des valeurs plus positives pour le reste des concentrations. Ceci reflète le caractère mixte à tendance cathodique du tryptophane.



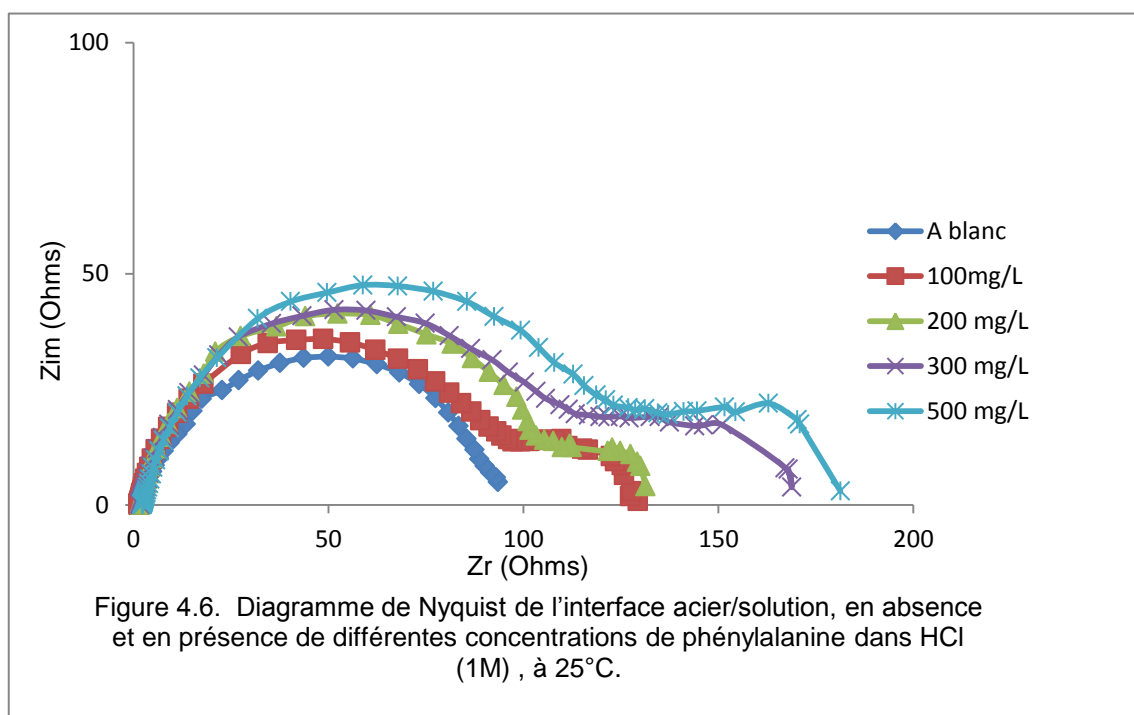
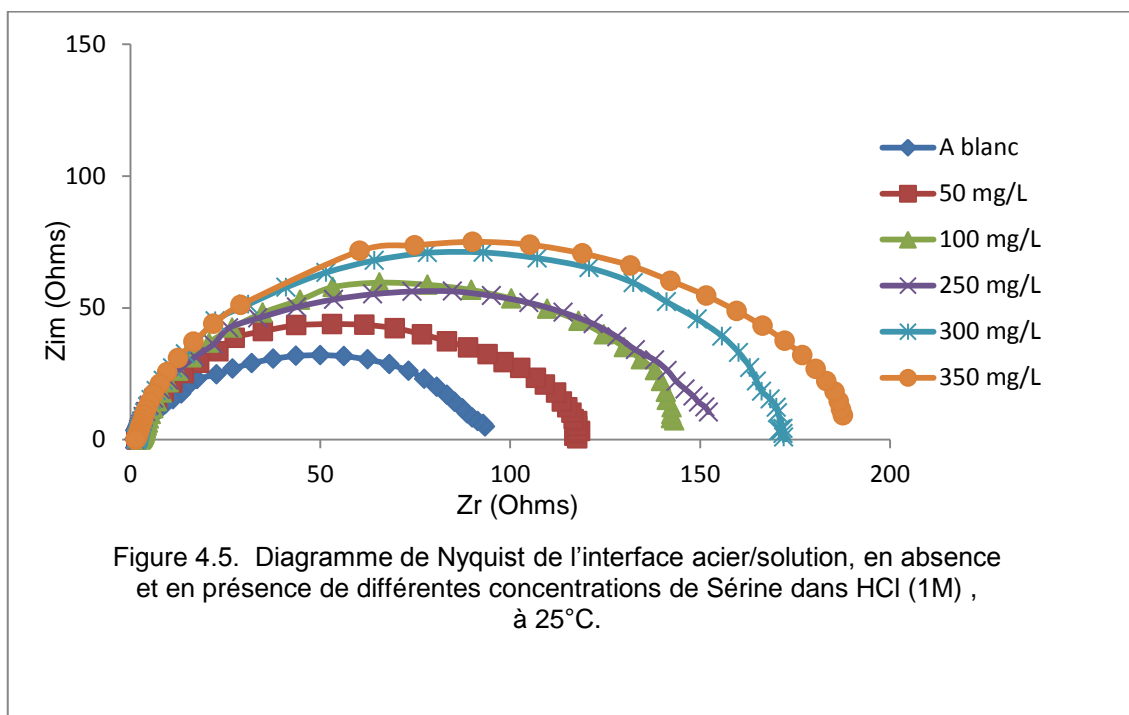


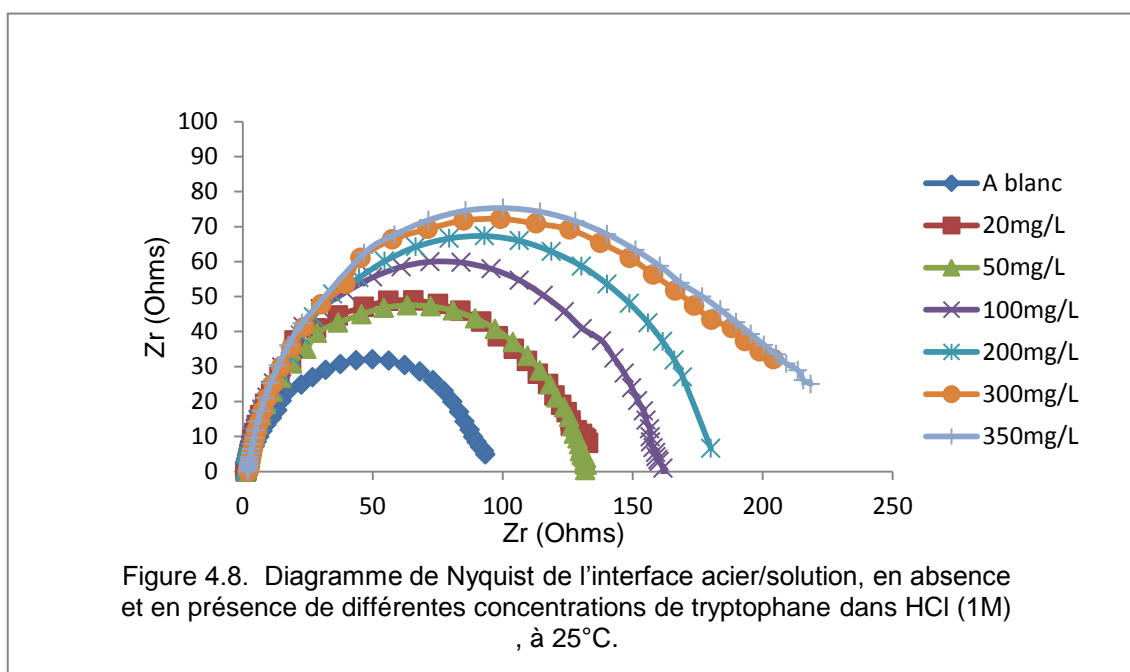
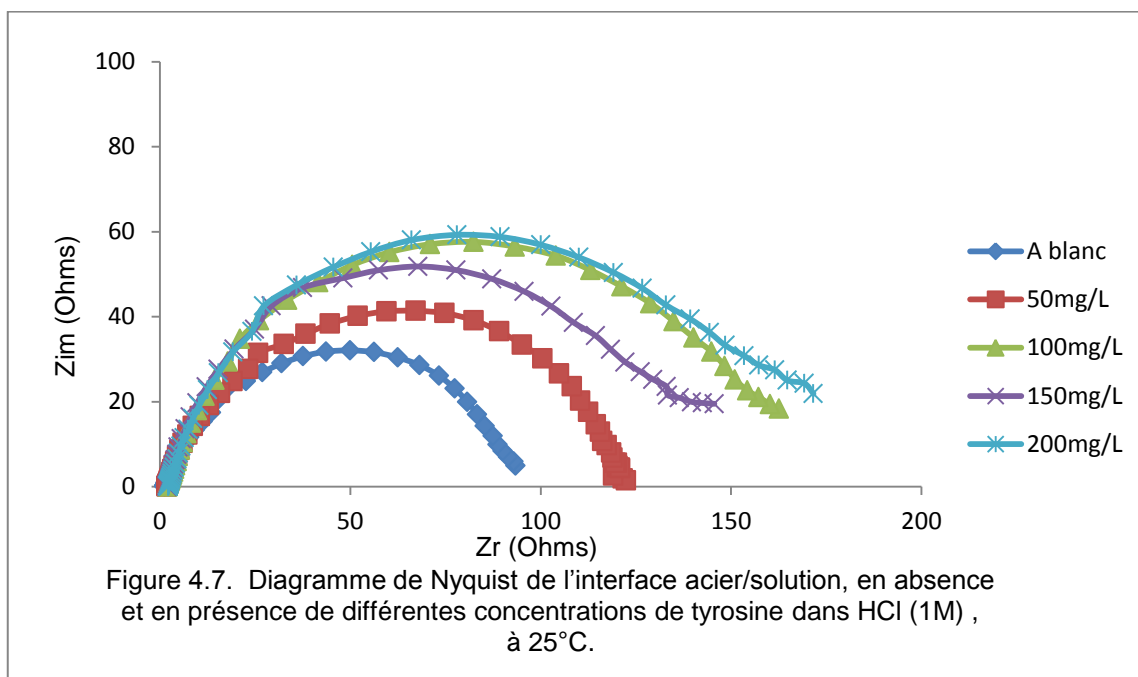
4.2. Détermination d'efficacité des inhibiteurs par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. L'avantage de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, tels que les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [92].

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 1 h d'immersion en milieu HCl (1 M) à 25 C° pour différentes concentrations en inhibiteurs.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane sont présentés respectivement dans les figures 4.5 à 4.8.





Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelé diagramme de Nyquist qui ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [51].

Les diagrammes de Nyquist obtenus en absence et en présence de différentes concentrations sérine, tyrosine et tryptophane se présentent sous forme d'une seule boucle capacitive plus ou moins aplatie sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe des réels (caractéristique des électrodes solides de surface hétérogène et irrégulière). Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène [92].

La forme semi-circulaire des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un schéma électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques du système : la résistance de l'électrolyte (R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence) mise en série avec la résistance de transfert de charge (R_p est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence) en parallèle avec une capacité de la double couche qui a été définie par la relation suivante [93] :

$$C_{dc} = \frac{1}{2 \pi R_t f_c} \quad (20)$$

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

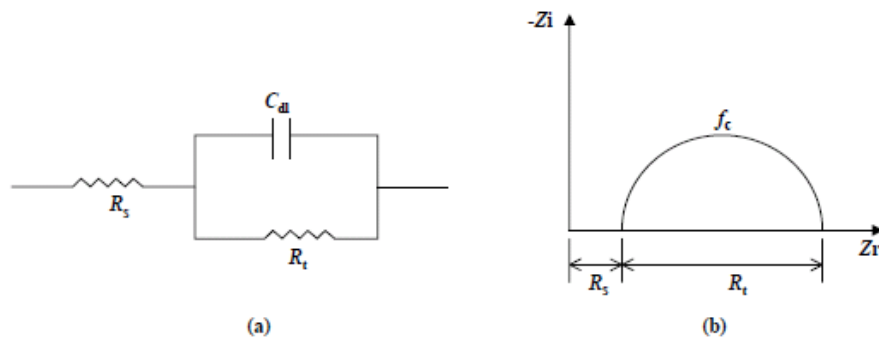


Figure 4.9. a) représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.

Il est intéressant de constater que le diamètre de la boucle capacitive (R_t) obtenue augmente avec l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur, ce qui traduit une adsorption de ces molécules sur la surface métallique. Le changement des valeurs de R_t serait dû à un remplacement progressif des molécules d'eau et/ ou des anions de l'acide par l'adsorption de molécules organiques sur la surface, en diminuant ainsi la vitesse de la dissolution du métal.

Dans le cas d'addition de phénylalanine à différentes concentrations, ces diagrammes montrent l'apparition de deux boucles capacitives indiscernables à basses fréquences (1 mHz), la première boucle est due au fait que le système électrochimique est sous contrôle d'activation pur alors que la deuxième boucle est la conséquence d'une adsorption, à la surface, d'un composé chimique. Cette forme de diagramme est interprétée par la croissance d'un film passivant à la surface de l'électrode suite à l'interaction avec la substance inhibitrice injectée dans la solution.

Ces deux boucles représentent la résistance de transfert de charge (R_t) et celle du film formé par l'inhibiteur (R_f). Dans ce cas, le modèle de circuit électrique correspondant à ce phénomène est illustré par la figure suivante [94] :

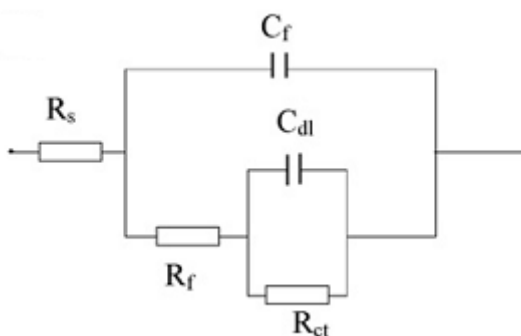


Figure 4.10 : modèle de circuit équivalent du processus de corrosion en milieu HCl (1 M) en présence de différentes concentrations de phénylalanine après 1 h d'immersion (R_s : résistance de l'électrolyte ; R_{ct} : résistance de transfert de charge ; R_f : résistance du film ; C_f : capacité du film).

En absence de la phénylalanine, les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont celles de la résistance de transfert de charge (R_t). Or en présence de différentes concentrations de phénylalanine, la valeur de résistance de polarisation (R_p) est la somme des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et celle du film (R_f).

$$R_p = R_{ct} + R_f \quad (21)$$

Alors, les valeurs de résistance de polarisation deviennent plus en plus importantes en présence de phénylalanine, comme il a été montré dans la figure (4.6) :

L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal a modifié l'interface entre la solution électrolytique et la surface d'acier ce qui a diminué sa capacité électrique. Cette modification engendre l'augmentation de la résistance de polarisation quand le film adsorbé isole le métal du milieu corrosif ce qui va réduire la dissolution du métal.

Le calcul d'efficacité inhibitrice de phénylalanine à partir des diagrammes de Nyquist est basé sur les valeurs de résistance de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur, comme il est montré dans la relation suivante :

$$E\% = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (22)$$

Avec R_p et R_p^0 représentent les valeurs de résistance de polarisation avec et sans addition de phénylalanine respectivement.

L'efficacité inhibitrice ainsi que les paramètres d'impédance dérivés des diagrammes de Nyquist sont rassemblés dans les tableaux 4.1- 4.4.

Tableau 4.1. Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C. sans et avec addition de différentes concentrations de sérine (Ser)

Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-521	100,5	1440	/	/
50	-586	120,7	414,7	0,1673	16,73
100	-579	145,7	309,5	0,3102	31,02
250	-594	159,4	383,9	0,3695	36,95
300	-589	173,7	361,1	0,4214	42,14
350	-590	192,8	306,1	0,4787	47,87
400	-582	183	413,2	0.4508	45,08

Tableau 4.2. Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C. sans et avec addition de différentes concentrations de Phénylalanine (Phe)

Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-521	100,5	1440	/	/
100	-582	135,27	629,1	0,257	25,7
200	-576	134	706,8	0,25	25,0
300	-569	173,7	678,1	0,4214	42,14
500	-572	183,5	602,2	0,4523	45,23
600	-536	156,64	604,5	0,3584	35,84

Tableau 4.3. Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C. sans et avec addition de différentes concentrations de Tyrosine (Tyr)

Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-521	100,5	1440	/	/
50	-531	129,2	1119	0,2221	22,21
100	-521	168,1	803,8	0,4021	40,21
150	-531	149,3	1073	0,3268	32,68
200	-509	199	787,8	0,495	49,5
250	-521	165,1	784,3	0,3912	39,12

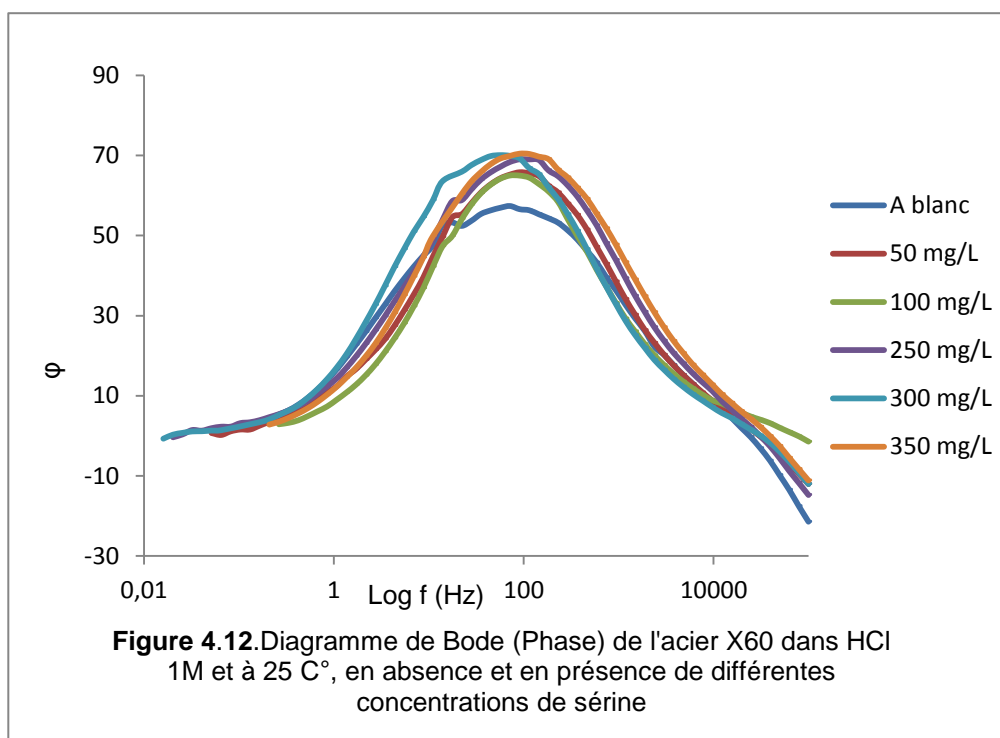
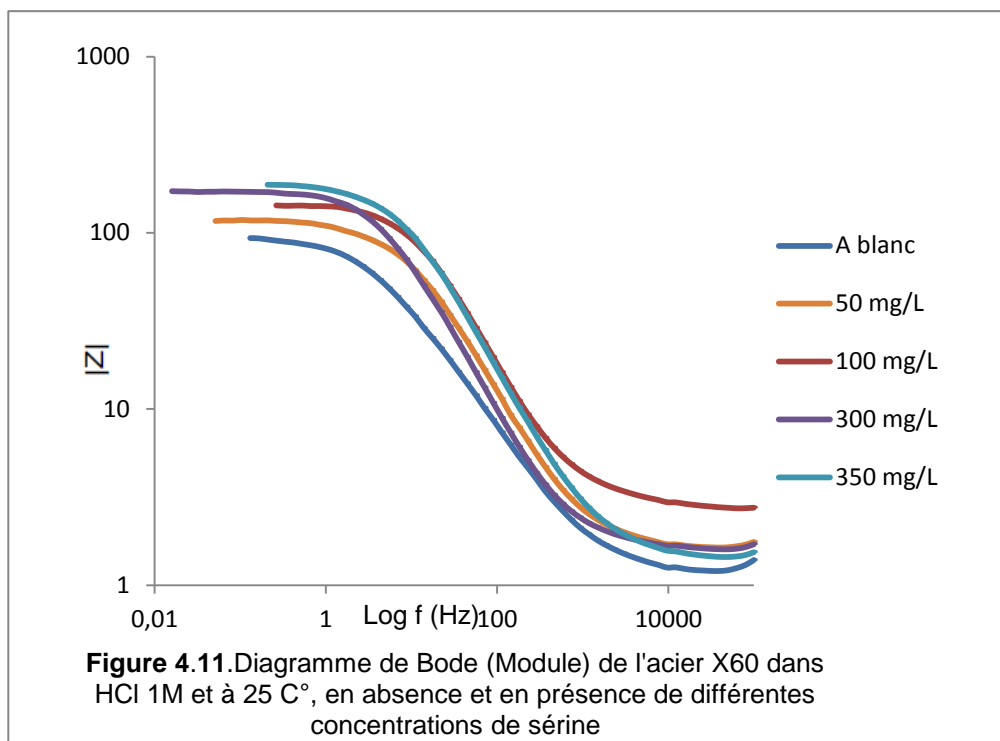
Tableau 4.4. Paramètres de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique déterminés à partir des diagrammes de Nyquist d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C. sans et avec addition de différentes concentrations de Tryptophane (Try)

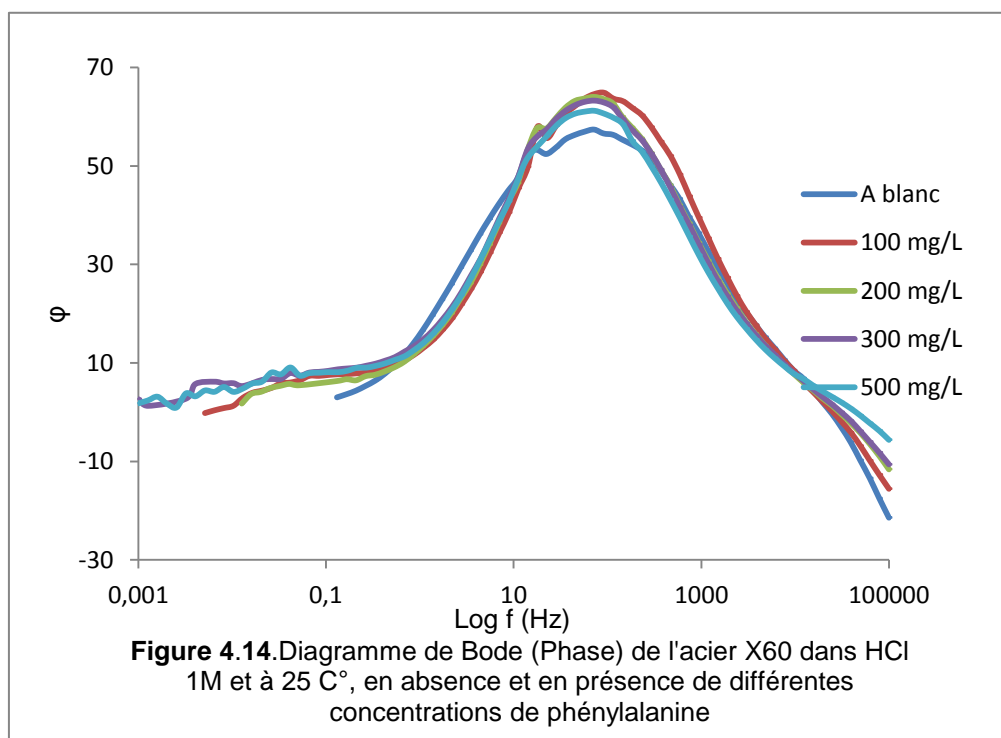
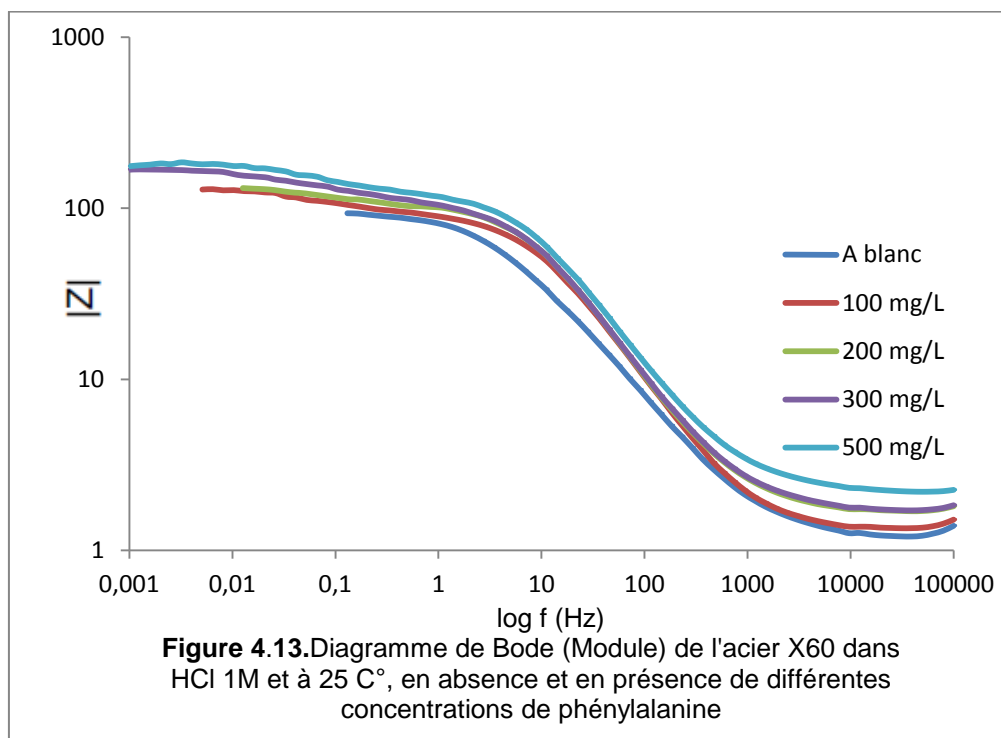
Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-521	100,5	1440	/	/
20	-586	134,5	593,8	0,2527	25,27
50	-588	136,2	610,6	0,2621	26,21
100	-590	163,8	613,6	0,3864	38,64
200	-479	193	687,8	0,4792	47,92
300	-502	229,3	486,9	0,5617	56,17
350	-510	234,8	401,9	0,5719	57,2
400	-505	174,6	743,9	0,4244	42,44

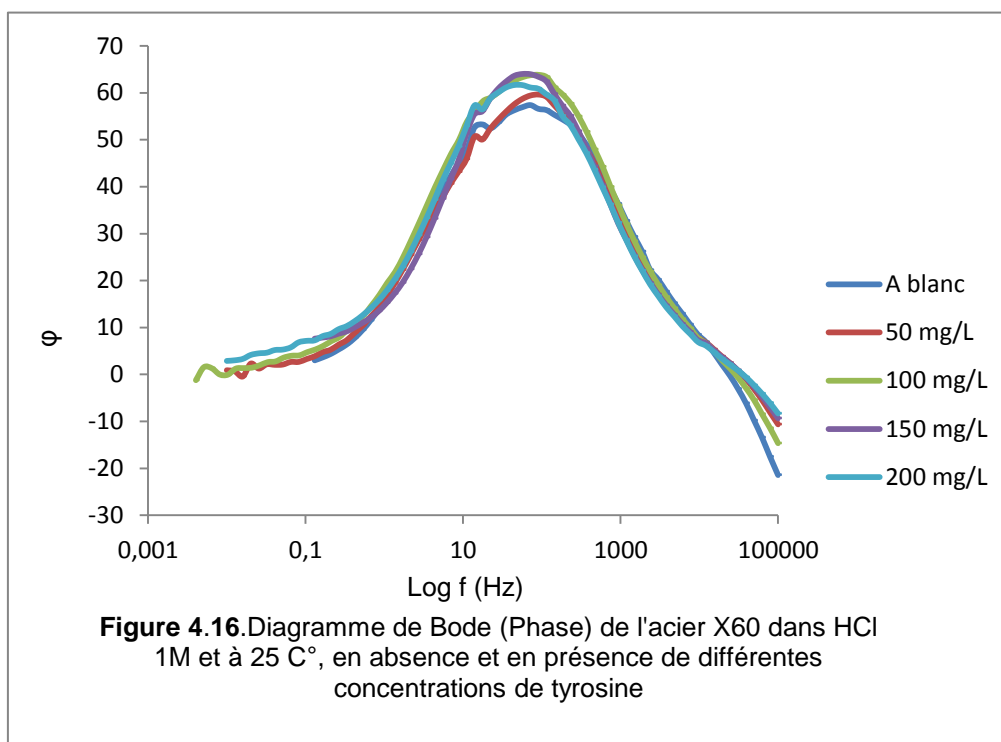
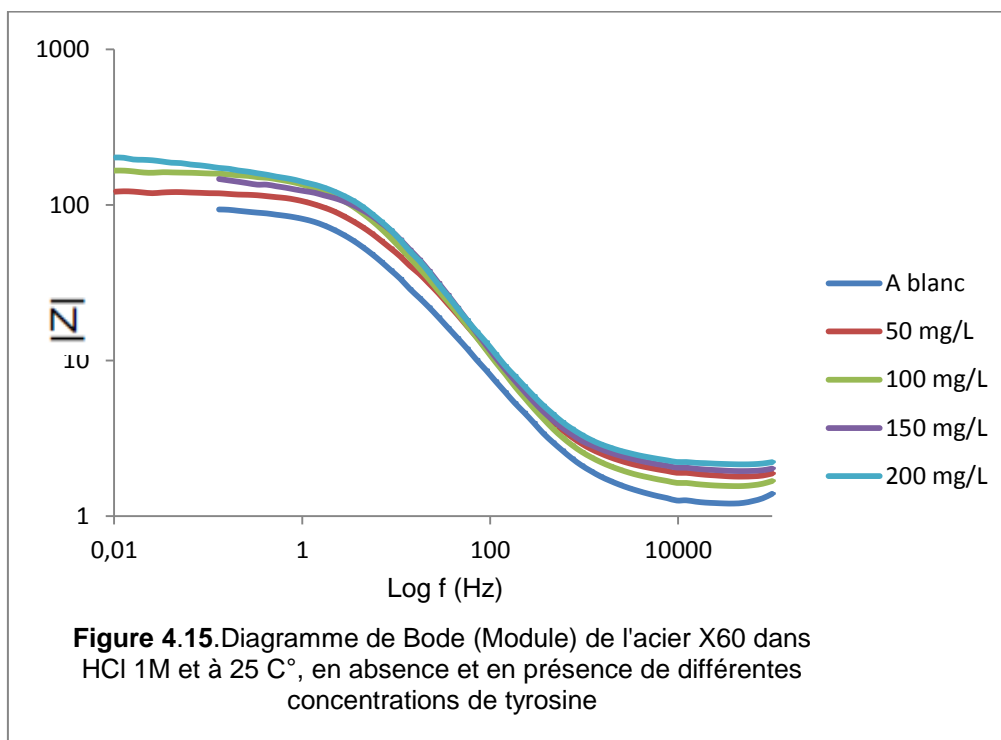
L'analyse des résultats montre clairement que les quatre acides sont dotés d'un pouvoir inhibiteur intéressant, et l'efficacité d'inhibition suit l'ordre suivant : Try>Tyr >Ser>Phe.

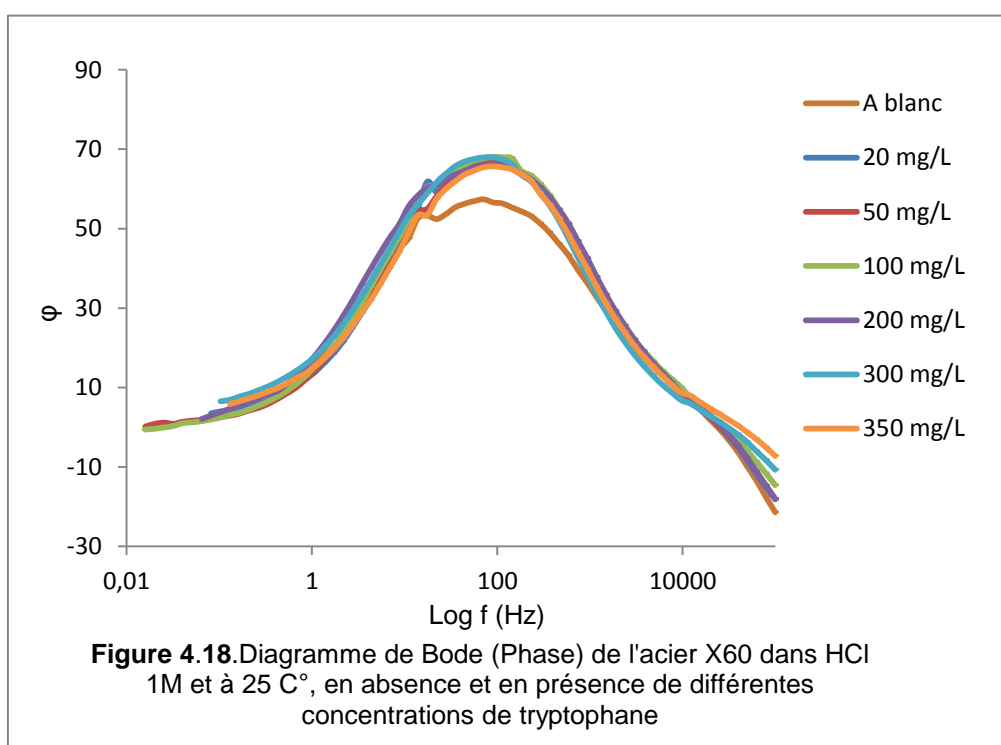
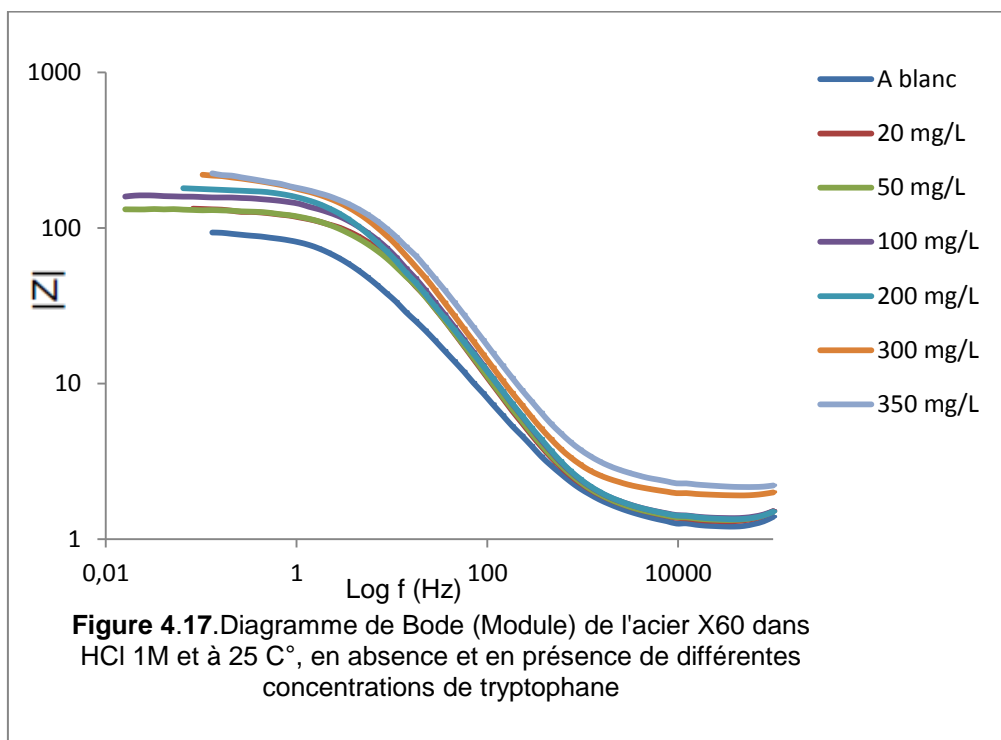
Les valeurs de résistance de transfert de charge Rct augmentent proportionnellement avec la concentration en inhibiteur, tandis que les valeurs de la capacité de la double couche Cdl diminuent. Cette augmentation de Rct est attribuée à la formation d'un film protecteur à l'interface métal/solution. Alors que la diminution des valeurs de Cdl peut être interprétée par la réduction du constant diélectrique local et/ou par une augmentation d'épaisseur de la double couche électronique qui résulte de l'adsorption des molécules d'acides aminés à la surface d'acier [12].

Les figures (4.11- 4.18) présentent les diagrammes de Bode (module et phase) pour les quatre inhibiteurs et à différentes concentrations :



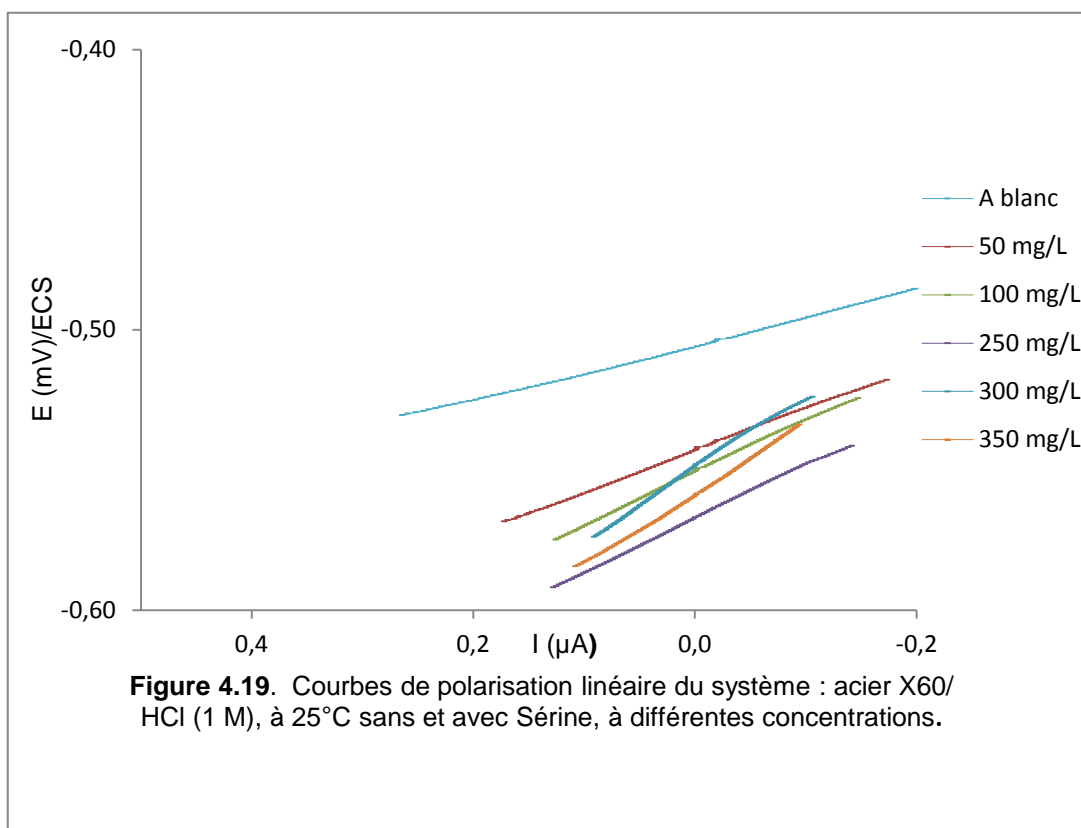






4.3. Détermination d'efficacité des inhibiteurs par la technique de la résistance de polarisation

Les figures (4.19 à 4.22) illustrent les courbes de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion de notre électrode d'acier au carbone immergée dans une solution d'acide chlorhydrique (1M), sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs respectivement ; sérine, phénylalanine, tyrosine et tryptophane, à 25 C°.



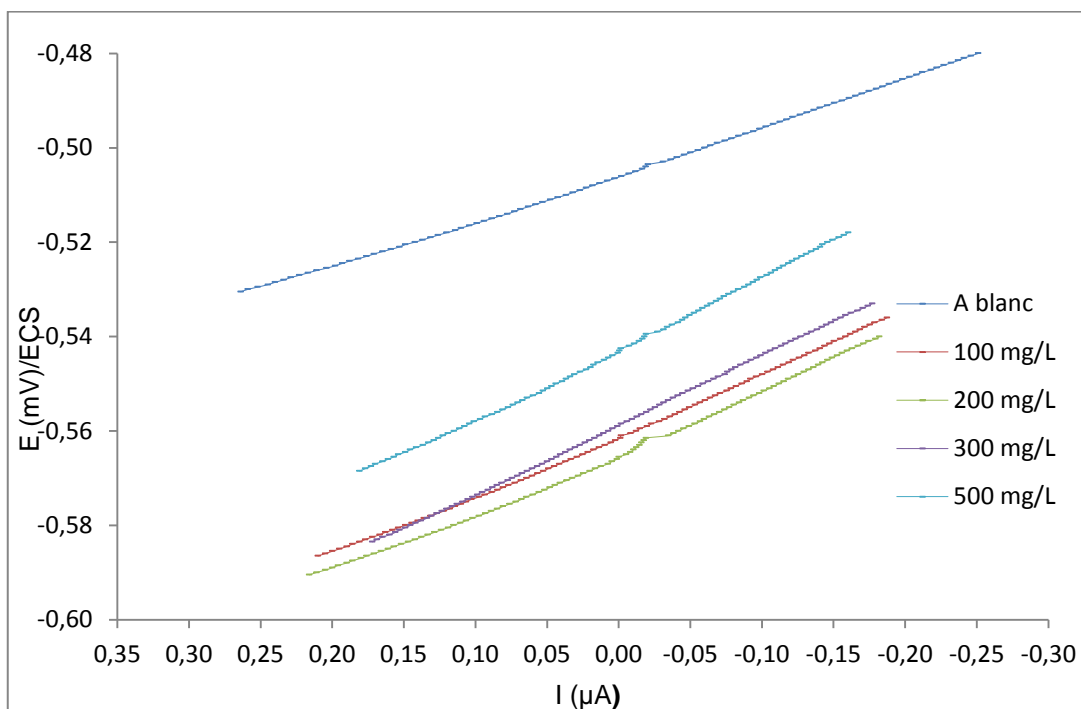


Figure 4.20. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Phénylalanine, à différentes concentrations.

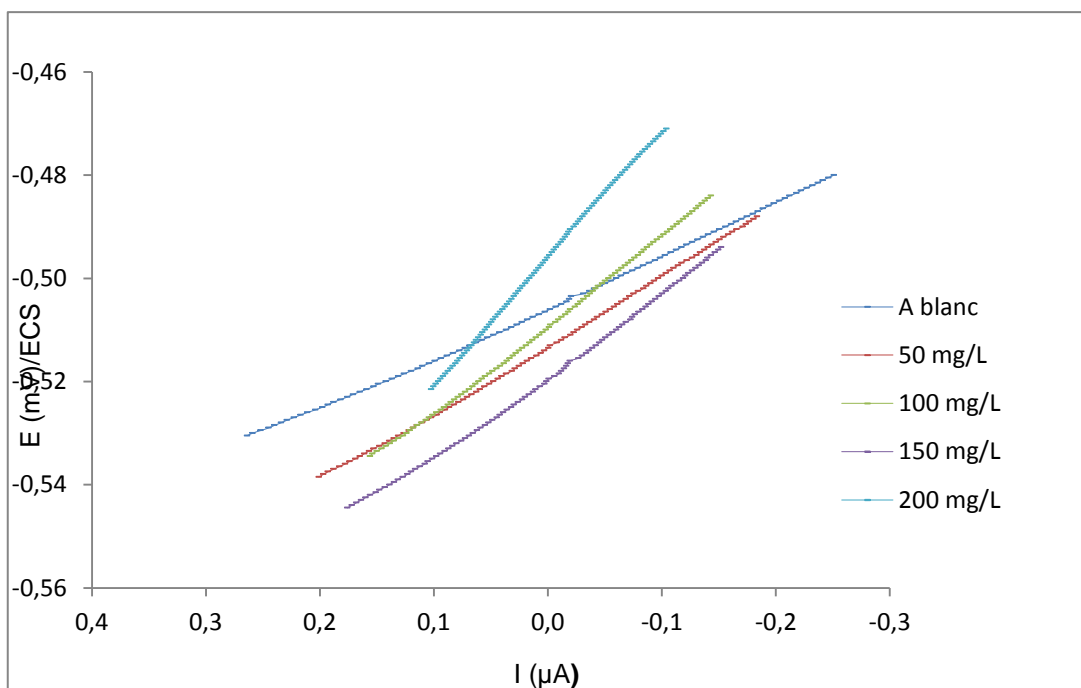
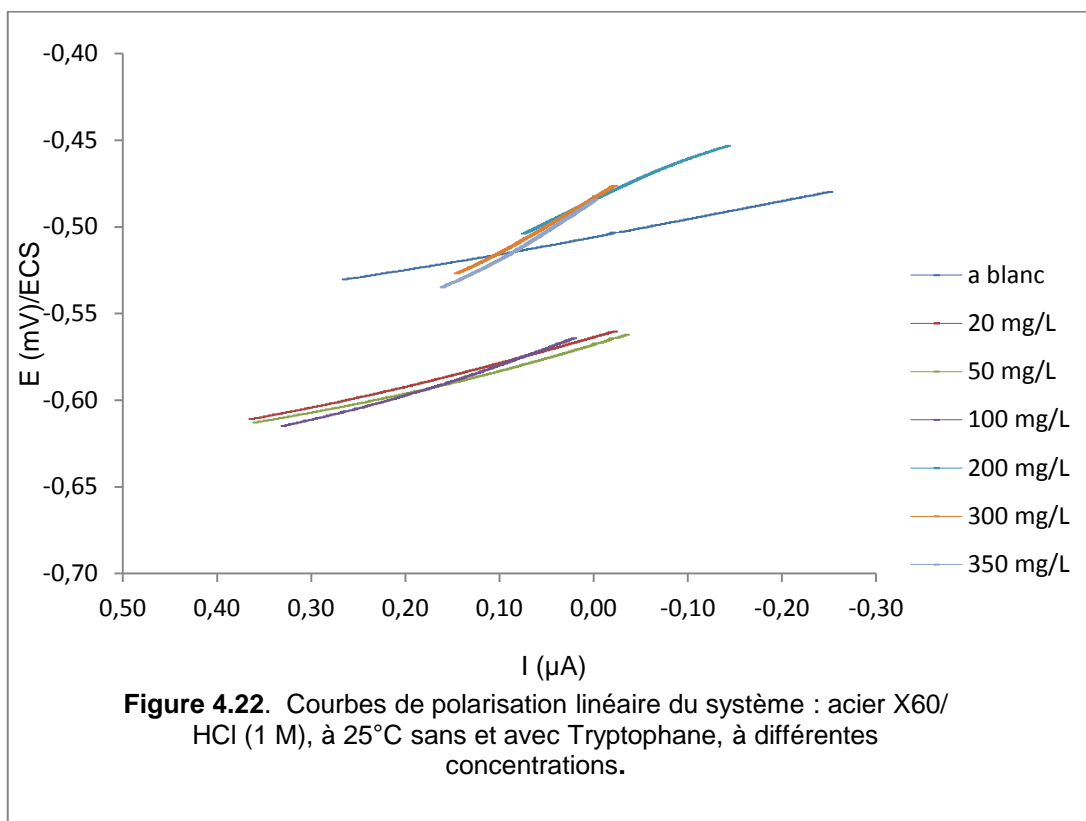


Figure 4.21. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ HCl (1 M), à 25°C sans et avec Tyrosine, à différentes concentrations.



Les paramètres électrochimiques tels que la vitesse de corrosion, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation ainsi que l'efficacité inhibitrice, sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau 4.5. Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec sérine, à 25°C dans HCl (1 M), obtenues par la méthode de Rp.

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	R _p (Ω.cm ²)	Efficacité (%)
A blanc	217,0	100,2	99,4	/
50	180,11	83,38	119,75	17,0
100	131,97	61,1	163,43	39,18
250	130,2	60,27	165,67	40,0
300	86,8	40,18	253,2	60,74
350	82,46	38,17	263,2	62,23
400	71,85	33,19	236,66	58,0

Tableau 4.6. Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec phénylalanine, à 25°C dans HCl (1 M), obtenues par la méthode de Rp.

Quantité (mg/L)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/an)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	Efficacité (%)
A blanc	217,0	100,2	99,4	/
100	166,96	77,29	129,2	23,06
200	167,09	77,35	129,7	23,36
300	146,69	67,91	147,2	32,47
500	121,52	56,25	177,5	44,0
600	147,56	68,31	146,17	32,0

Tableau 4.7. Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec tyrosine, à 25°C dans HCl (1 M), obtenues par la méthode de Rp.

Quantité (mg/L)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/an)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	Efficacité (%)
A blanc	217,0	100,2	99,4	/
50	161,71	74,86	133,4	25,48
100	125,86	58,26	171,4	42,0
150	138,27	64,01	156,0	36,28
200	86,62	40,1	249,0	60,08
250	112,84	52,24	191,0	48,0

Tableau 4.8. Les caractéristiques électrochimiques de l'acier X60, sans et avec tryptophane, à 25°C dans HCl (1 M), obtenues par la méthode de Rp.

Quantité (mg/L)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/an)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	Efficacité (%)
A blanc	217,0	100,2	99,4	/
20	167,22	77,41	129,0	22,94
50	162,18	75,08	133,0	25,26
100	129,93	60,15	166,0	40,12
200	89,51	41,44	241,0	58,75
300	70,04	32,42	308,0	67,72
350	68,26	31,6	316,0	68,54
400	119,35	55,25	180,7	45,0

L'examen des valeurs consignées dans les tableaux nous permet de constater que l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la densité de courant de corrosion, et une augmentation de la résistance de polarisation, ce qui témoigne du pouvoir inhibiteur intéressant des quatre acides aminés étudiés.

4.4. Détermination d'efficacité des inhibiteurs par la technique de polarisation de Tafel

Les figures 4.23 à 4.26 représentent les courbes de polarisation anodiques et cathodiques d'acier au carbone immergé dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1 M) à 25 C°, sans et avec addition de différentes concentrations de Ser, Phe, Tyr et Try respectivement.

Les paramètres électrochimiques tels que les densités de courant de corrosion (i_{corr}), la vitesse de corrosion (V_{cor}), les pentes anodiques et cathodiques de Tafel (b_a et b_c), le pourcentage d'efficacité inhibitrice et les taux de recouvrements pour différentes concentrations des quatre acides aminés sont regroupés dans le tableau (4.9-4.12).

Le pourcentage d'efficacité d'inhibition ainsi que le taux de recouvrement sont calculés par les formules suivantes :

$$EI (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (23)$$

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad (24)$$

Avec i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les densités de courant de corrosion, respectivement sans et avec addition d'inhibiteur.

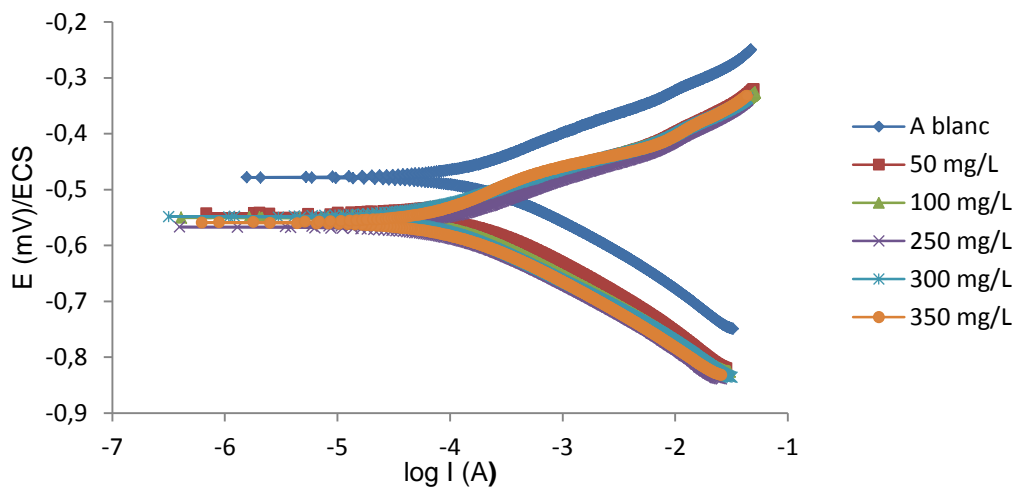


Figure 4.23. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec sérine, à différentes concentrations

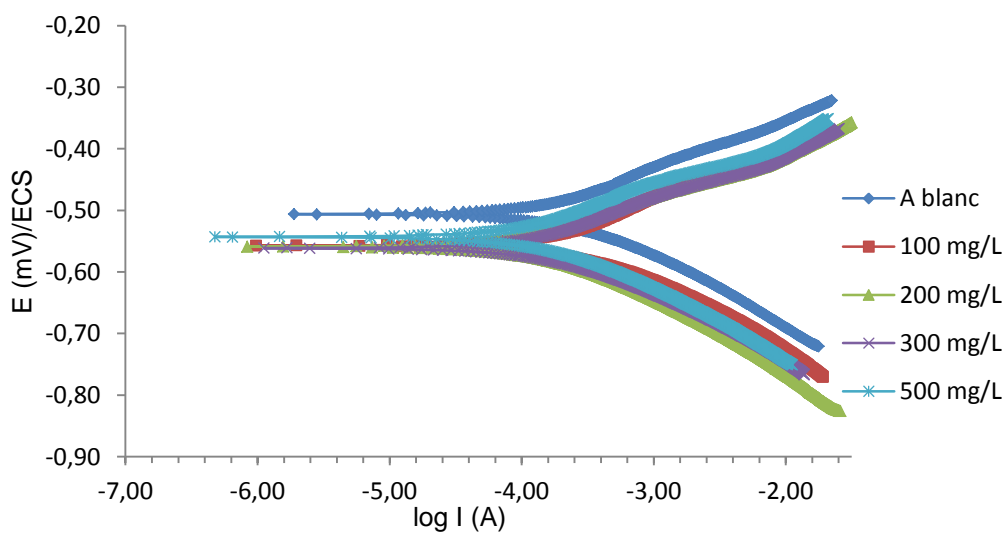


Figure 4.24. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl (1 M), à 25°C sans et avec phénylalanine, à différentes concentrations

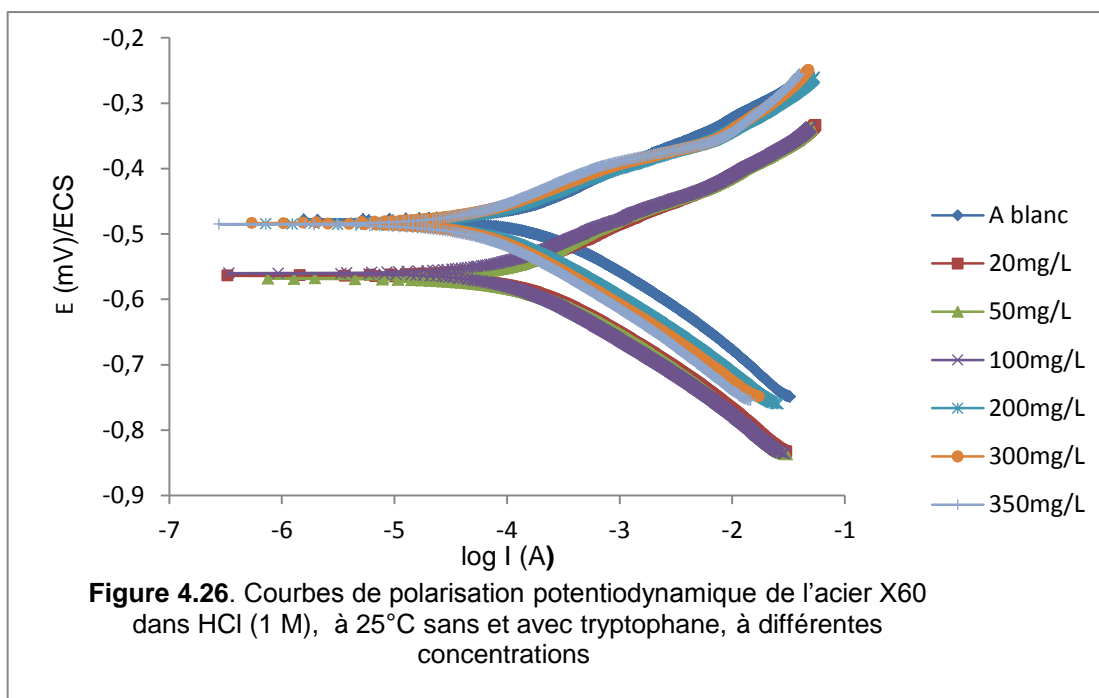
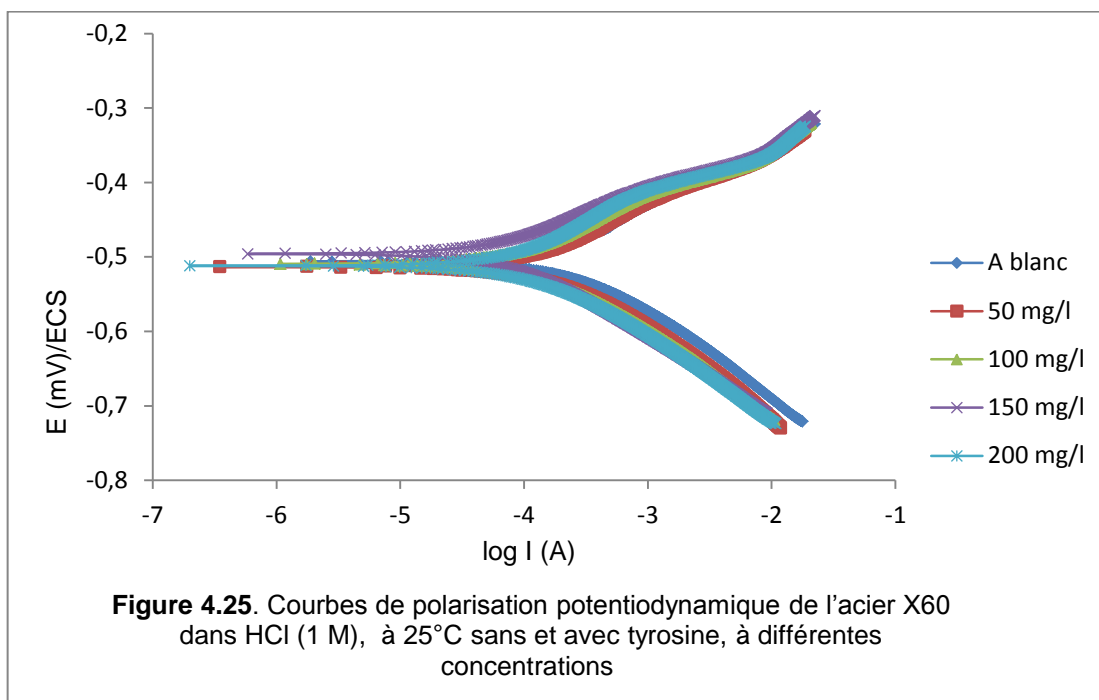


Tableau 4.9. Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de Sérine (Ser)

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	ba (mV.dec ⁻¹)	bc (mV.dec ⁻¹)	Taux de recouvrement	Efficacité (%)
0	203,1	93,8	94	106	/	/
50	165,83	76,77	82	113	0,1853	18,35
100	120,68	55,87	79	107	0,4058	40,58
250	119,72	55,42	81	103	0,4105	41,05
300	83,37	38,59	71	102	0,5895	58,95
350	77,01	35,65	77	99	0,6208	62,08
400	84,65	39,19	75	104	0,5832	58,32

Tableau 4.10. Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de Phénylalanine (Phe)

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	ba (mV.dec ⁻¹)	bc (mV.dec ⁻¹)	Taux de recouvrement	Efficacité (%)
0	203,1	93,8	94	106	/	/
100	153,2	70,77	91	109	0,2457	24,57
200	146,7	67,78	87	112	0,2777	27,77
300	137,5	63,51	84	95	0,323	32,3
500	111,3	51,41	82	97	0,452	45,2
600	114,2	52,76	90	95	0,4377	43,77

Tableau 4.11. Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de Tyrosine (Tyr)

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	ba (mV.dec ⁻¹)	bc (mV.dec ⁻¹)	Taux de recouvrement	Efficacité (%)
0	203,1	93,8	94	106	/	/
50	156,1	72,1	92	112	0,2314	23,14
100	98,86	45,67	81	98	0,5132	51,32
150	112,2	51,83	90	99	0,452	45,2
200	63,46	29,31	70	96	0,6875	68,75
250	83,61	38,62	83	95	0,5883	58,83

Tableau 4.12. Paramètres de la technique de polarisation de Tafel d'acier X 60 dans une solution de HCl (1 M) à 25°C, sans et avec addition de différentes concentrations de Tryptophane (Try)

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	ba (mV.dec ⁻¹)	bc (mV.dec ⁻¹)	Taux de recouvrement	Efficacité (%)
0	203,1	93,8	94	106	/	/
20	168,57	78,04	85	110	0,17	17,0
50	144,2	66,75	86	105	0,29	29,0
100	120,56	55,81	79	107	0,4064	40,64
200	92,45	42,8	74	106	0,5448	54,48
300	77,17	35,73	75	107	0,62	62,0
350	65,21	30,19	75	107	0,6789	67,89
400	109,93	50,89	80	110	0,4587	45,87

D'après les résultats, on peut conclure :

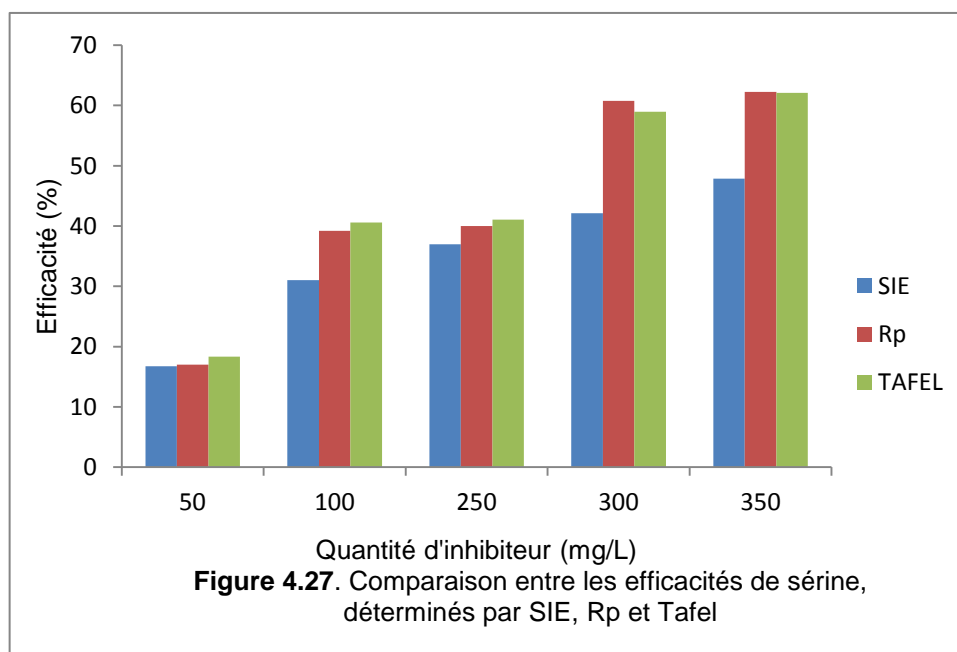
- Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que les concentrations de différents acides aminés s'élèvent, il en est de même pour les vitesses de corrosion, Ces résultats montrent que l'ajout de ces composés à des solutions HCl réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde également la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène. ce qui confirme leurs pouvoir inhibiteur qui suit l'ordre suivant : Tyr>Try>Ser>Phe.
- Il est clair à partir des données potentiodynamiques que la présence des acides aminés diminue la vitesse de corrosion. Cela se reflète également sur les valeurs des pentes anodiques et cathodiques de Tafel, dans le cas de sérine et phénylalanine, La branche cathodique de la courbe de polarisation est notamment déplacée vers des valeurs de densité de courant plus élevées tandis que la branche anodique reste à peu près inchangée. En présence de tyrosine, une diminution des valeurs des pentes anodiques et cathodiques a été enregistrée, cela signifie que les deux taux de réaction anodique et cathodique ont diminué. Ce qui montre clairement leur caractère mixte.

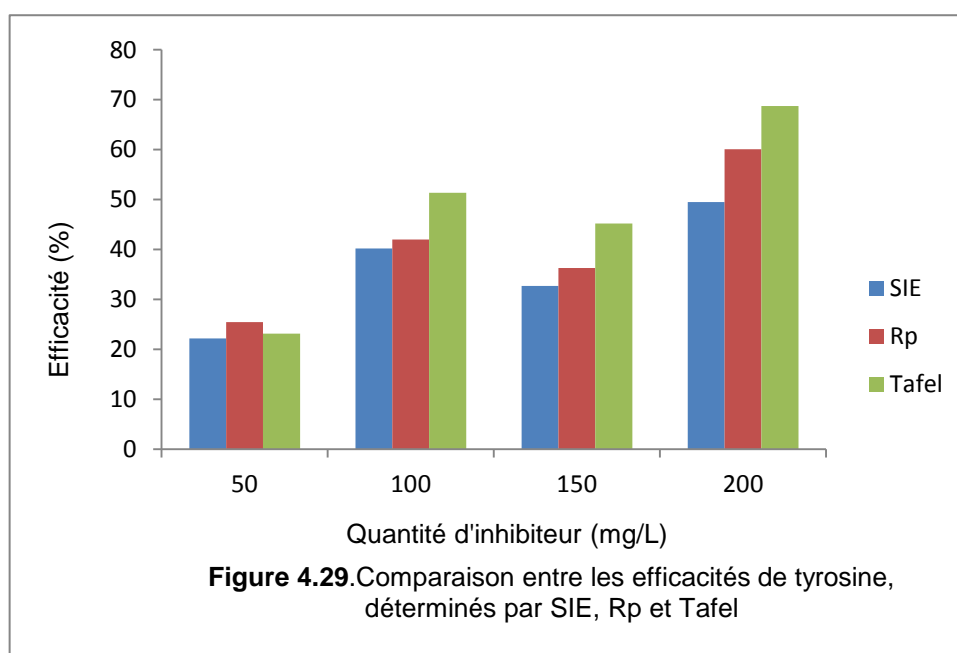
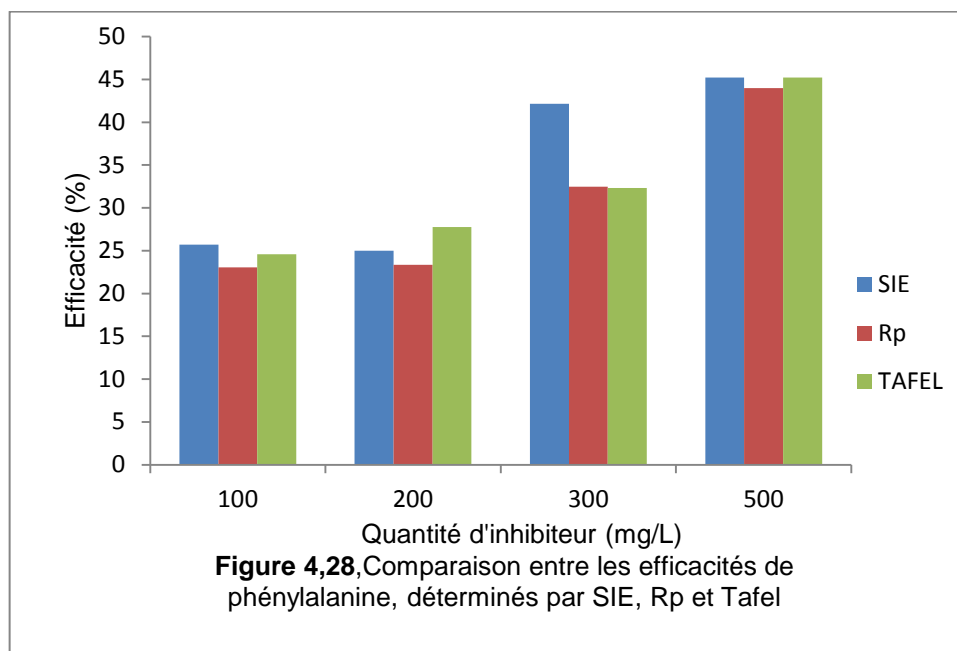
Les valeurs des pentes cathodiques ne sont pas affectées par l'addition de tryptophane, or les pentes anodiques connu une diminution, ce qui prouve que le tryptophane agit par un blocage des sites anodiques. D'autre part à des concentrations de 20 à 100 mg/L, le potentiel se déplace dans un sens plus négatif, mais à partir de 200 mg/L, le potentiel devient plus en plus noble et dépasse le potentiel de corrosion de la solution sans inhibiteur. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'à des concentrations faibles, le tryptophane agit sur les sites anodiques de la surface d'acier tandis qu'à partir d'une concentration déterminée, il affecte de plus en plus la réaction de dégagement d'hydrogène, donc, on peut lui attribué le caractère mixte à tendance cathodique.

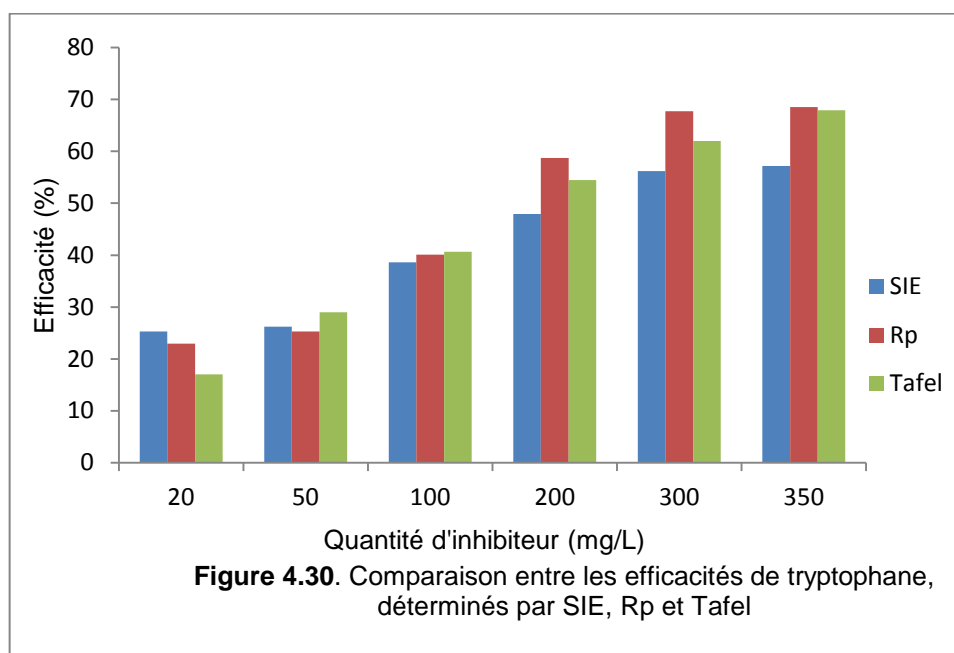
4.5. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les efficacités des quatre inhibiteurs déterminées par les trois techniques, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique, la résistance de polarisation (R_p), les droite de Tafel ; en fonction de la concentration des acides aminés, en milieu HCl 1M et à 25 C°, sont représentées sous forme d'histogrammes sur les figures (4.27-4.30).

Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs d'efficacités déterminées par les trois méthodes cités précédemment. Sauf que l'efficacité obtenue par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est plus faible par rapport aux deux autres techniques (R_p et Tafel), cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion (1 h) de notre électrode en milieu corrosif en absence et en présence de différents inhibiteurs.







4.6. Les isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte [49].

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme d'adsorption ainsi sur le type d'interaction entre les différents acides aminés et la surface de l'électrode en milieu acide, différentes isothermes d'adsorption ont été testés, à savoir, Langmuir, Temkin et celui de Frumkin, afin de déterminer l'isotherme d'adsorption convenable à chaque inhibiteur.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées à partir de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Selon Kiani et al [41] :

$$\theta = \left(\frac{1/R_{ct}^0 - 1/R_{ct}}{1/R_{ct}^0} \right) \quad (25)$$

Parmi les différentes isothermes testées, seules l'isotherme de Langmuir dans le cas de sérine et tryptophane et celui de Temkin, pour la phénylalanine et tyrosine qui ont vérifié une meilleure corrélation entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur.

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (26)$$

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

L'équation de Langmuir, est réarrangée pour donner la relation linéaire suivante :

$$C/\theta = 1/K + C \quad (27)$$

Où C c'est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte et K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption qui est proportionnel à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (28)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}), R c'est la constante des gaz parfaits et T c'est la température thermodynamique.

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad (29)$$

L'équation est réarrangée afin d'obtenir une relation linéaire :

$$\theta = -\frac{\ln C}{2a} - \frac{\ln K}{2a} \quad (30)$$

Avec a c'est la constante d'interaction entre particules adsorbées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 4.13. Paramètres des isothermes d'adsorption et de l'énergie libre standard d'adsorption.

Inhibiteur	L'isotherme	R ²	a	K (M ⁻¹)	ΔG [°] _{ads} (kJ mol ⁻¹)
Sérine	Appropriée Langmuir	0,954	/	1000	-27,084
Phénylalanine	Temkin	0,997	-3,16	26,40	-18,074
Tyrosine	Temkin	0,967	-3,10	29,43	-18,343
Tryptophane	Langmuir	0,984	/	1000	-29,075

Dans le cas de sérine et tryptophane, la variation de (C/θ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur (C) est linéaire avec des coefficients de corrélation proches de l'unité, respectivement de l'ordre de 0,954 et 0,984, ce qui confirme que le processus d'adsorption suit le modèle de Langmuir, ainsi on observe une déviation des pentes par rapport à l'unité (1,64 et 1,51), cet écart peut être attribué aux interactions entre les espèces d'adsorbant et la surface du métal ainsi qu'aux changements de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement [4].

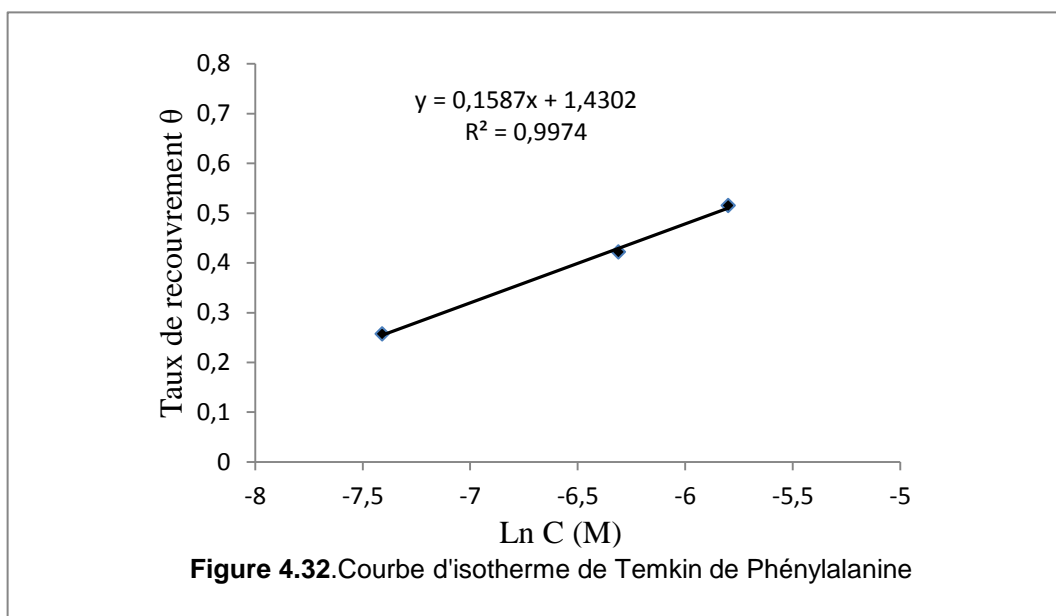
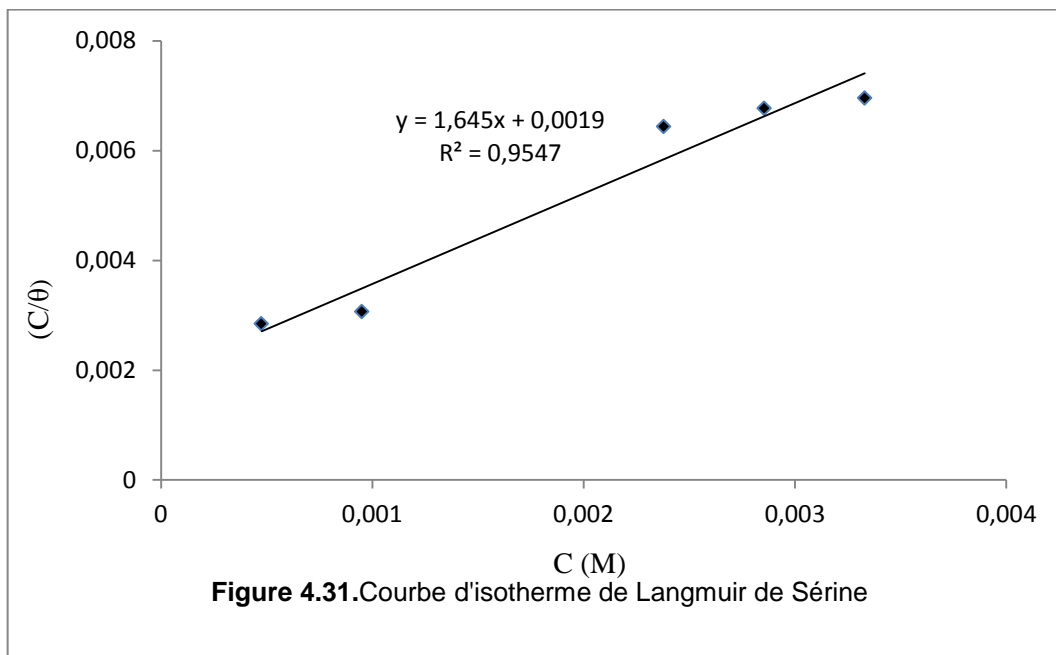
La valeur obtenue de la constante d'adsorption de Langmuir est de l'ordre de 1000 L/mol pour le cas de sérine et tryptophane, ce paramètre reflète l'affinité des molécules inhibitrices vers des sites d'adsorption de surface [2].

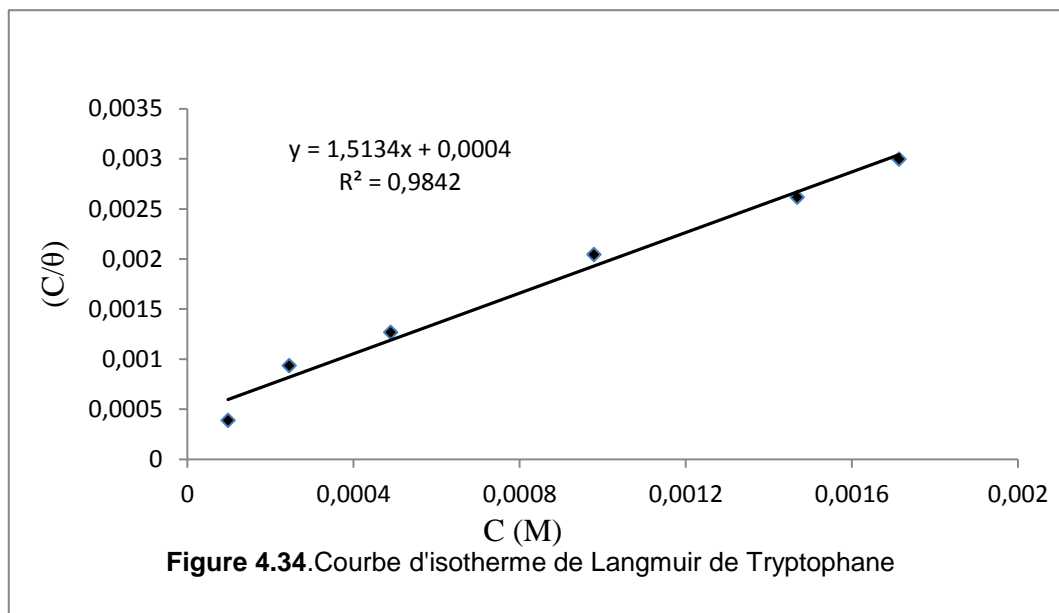
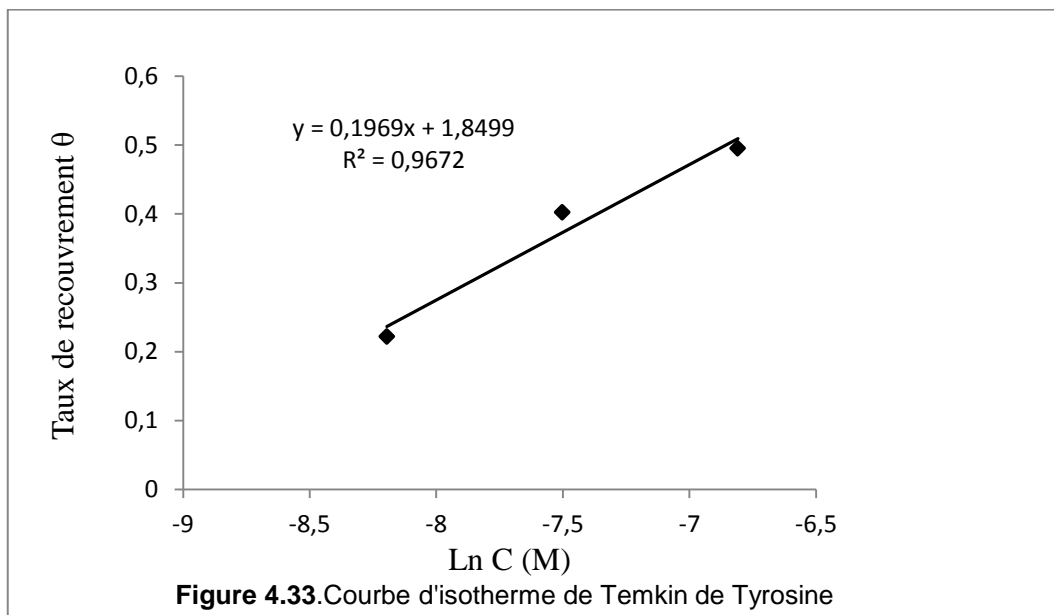
De même une meilleure linéarité entre la variation du taux de recouvrement en fonction du logarithme de concentration de phénylalanine et tyrosine avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,997 et 0,967, confirmant que l'adsorption de ces inhibiteurs obéit à l'isotherme de Temkin.

Les valeurs calculées de K (déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine de l'isotherme de Temkin) et a (déterminé par le biais de la pente de l'isotherme) pour phénylalanine et tyrosine sont respectivement 26,40 et 29,43 L/mol et -3,16 et -3,10. La valeur négative de a indique l'existence d'une interaction répulsive avoisinant des sites d'adsorption. De plus la valeur de la constante d'équilibre K montre la force de fixation des acides aminés sur la surface de l'acier.

Les valeurs négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ pour les différents acides aminés indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ voisines de -20 kJ/mol ou supérieures, sont liés à des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface du métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ/mol ou inférieures impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique [49]. Les valeurs calculées de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ pour sérine, phénylalanine et tyrosine sont respectivement -27, -18 et -18 kJ/mol, ce qui indique l'existence d'une interaction électrostatique spontanée entre les molécules chargées et le métal chargé.

Mobin et al [25] ont attribué un caractère d'adsorption mixte de tryptophane en milieu HCl 0.1 M où $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ égale -26 à -34 kJ/mol. Dans notre cas le mécanisme d'adsorption de tryptophane varie entre une adsorption physique et chimique.

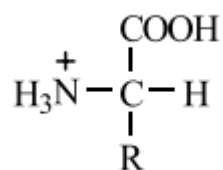




4.7. Mécanisme d'adsorption et influence de structures des acides aminés sur l'efficacité inhibitrice

Le mécanisme d'inhibition est basé sur l'adsorption des molécules d'acides aminés au niveau des sites actifs et / ou au dépôt des produits de corrosion sur la surface du métal. Ainsi, une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration en inhibiteur indique qu'autant de molécules sont adsorbées sur la surface métallique, ce qui conduit à une grande couverture de surface.

En milieu acide, les acides aminés se dissocient en tant que bases, le groupement NH_2 de l'acide est protoné, et peut être adsorbé sur les sites cathodiques de la surface, la charge négative de l'atome d'oxygène dans la molécule d'acide aminé contribue également à leur adsorption via la stabilisation de groupement amine protoné [13].



Dans des solutions acides où la valeur du pH est inférieure au point isoélectrique, l'effet d'inhibition des acides aminés augmente grâce au grand pourcentage des espèces présentes en solution ayant un moment dipolaire élevé [95].

Les points isoélectriques des acides aminés étudiés respectivement :(sérine : 5,68, phénylalanine : 5,49, tyrosine : 5,64, tryptophane : 5,89) sont tous inférieurs au pH du milieu (pH=0).

La tyrosine a montré un pouvoir inhibiteur intéressant ceci peut être attribué aux électrons délocalisés π du noyau aromatique présent dans sa structure, ainsi que la présence du groupement hydroxyde (OH) à l'extrémité de la molécule de tyrosine fait augmenter l'efficacité d'inhibition de tyrosine [35].

Le tryptophane est facilement protoné et devrait impliquer deux façons d'adsorption. Tout d'abord, il peut être adsorbé par des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de l'anneau indole et les paires d'électrons non partagés de l'hétéroatome pour former une liaison avec les orbitales vacantes d de la surface du métal [20]. En second lieu, le groupe- NH_2 de l'acide aminé en milieu acide est facilement protoné et peut s'adsorber sur la surface métallique par l'intermédiaire des anions d'acides chargés négativement [25]. Dans notre cas et suite aux résultats de polarisation ainsi qu'aux données thermodynamiques qui sont en bon accord et qui ont suggéré un comportement mixte d'adsorption de cet inhibiteur impliquant à la fois une physisorption et chimisorption.

L'hypothèse la plus acceptée et selon Mobin et al [25] que le tryptophane est réellement protonné et il peut s'adsorber via des interactions électrostatiques sur la surface d'acier par le biais des ions chlorures déjà adsorbés sur la surface métallique, entre autres la présence du groupement indole diminue la stabilité de la charge positive du tryptophane, ce qui va mener à la formation d'un complexe insoluble à travers une liaison entre les électrons π de l'anneau aromatique et ceux des atomes d'azotes avec les orbitales vacantes de la surface d'acier, ce qui va augmenter significativement l'efficacité d'inhibition.

La sérine, quant à elle va se lier directement sous sa forme cationique par des liaisons physiques et bloque les sites actifs cathodiques de la surface d'acier de même elle a la possibilité de s'adsorber à la surface d'acier par le biais des hétéroatomes présents dans sa structure [12].

La présence du groupement phényle dans la molécule de phénylalanine fragilise les liaisons des atomes d'oxygène et d'azote et provoque une faible adsorption sur la surface métallique ce qui explique son pouvoir insignifiant comme inhibiteur de corrosion [13].

CONCLUSION

L'objectif principal du présent travail est l'étude du pouvoir d'inhibition des acides aminés, nommés respectivement : Sérine, phénylalanine, Tyrosine et Tryptophane, qui font partie des inhibiteurs dits « verts », vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique (1M) à 25 C°.

L'étude a été menée à l'aide de différentes méthodes électrochimiques y compris la mesure du potentiel de corrosion pendant 1 h d'immersion, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la résistance de polarisation ainsi que les tracés des courbes courant-intensité de Tafel.

Les résultats obtenus révèlent de bonnes performances de ces acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion. L'efficacité maximale (68,75%) a été enregistrée avec la tyrosine à 200 mg/L. Le pouvoir d'inhibition dépend de la concentration et de la structure chimique du radical de chaque acide aminé.

Les quatre acides aminés à savoir : sérine, tyrosine et tryptophane et phénylalanine à des concentrations bien déterminées, inhibent la corrosion par leurs adsorptions sur les sites actifs de la surface d'acier.

Par ailleurs, le tryptophane et tyrosine empêchent les deux réactions, anodique et cathodique, donc ils sont caractérisés par un caractère mixte. Par contre un comportement cathodique est attribué à la sérine et phénylalanine.

Une comparaison des trois techniques électrochimiques a été établie, et elle a révélé que ces méthodes sont en bon accord.

Les résultats montrent que le modèle d'adsorption de sérine et tryptophane obéit à l'isotherme de Langmuir, tandis celui de phénylalanine et tyrosine suit l'isotherme de Temkin.

De même, l'influence de la structure des acides aminés et surtout celle du radical sur le comportement d'inhibition de corrosion d'acier en milieu acide chlorhydrique (1M) a été également discuté à la lumière des résultats des techniques électrochimiques et des paramètres thermodynamiques.

Finalement, cette étude nous a permis de développer une nouvelle catégorie, vu le nombre de recherches effectuées dans ce domaine. Ces acides aminés apparaissent prometteurs en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans les conditions utilisées. Il serait intéressant comme perspectives de compléter cette étude par l'examen approfondie de l'influence de certains paramètres tels que le temps d'immersion, pH, la nature du milieu corrosif et la température, afin de mieux définir et élargir leur domaine d'application.

REFERENCES

1. Devarayan, K., Mayakrishnan, G., Nagarajan, S., "Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review", *Chemical Science Review and Letters*, V.1, (2012), 1-8.
2. Ghareba, S., "Inhibition of carbon steel corrosion by long alkyl-chain amino acid corrosion inhibitors», These de PhD, université de McGill, Montreal, Canada, (2011).
3. Constantin, F., " tude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement", Thèse de Doctorat, université de Pitesti , Roumanie, (2011).
4. Oguzie, E.E., Li, Y., Wang, F.H., "Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 310, (2007), 90–98.
5. Zor, S., Kandemirli, F., Bingul, M., "Inhibition Effects of Methionine and Tyrosine on Corrosion of Iron in HCl Solution: Electrochemical, FTIR, and Quantum-Chemical Study", *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, V. 45, (2009), 46-53.
6. Moretti, G., Guidi, F., Grion, G., "Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5M deaerated sulphuric acid", *Corrosion Science*, V.46,no.2, (2004),387–403.
7. Hluchan, V., Wheeler, B.L., Hackerman, N., "Amino acids as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solutions", *Werkstoffe Und Korrosion-materials and corrosion*, V.39, (1988),512-517.
8. Zerfaoui, M., Oudda, H., Hammouti, B., Benkaddour, M., Kertit, S., Zertoubi, M., Azzi, M., et Taleb, M., " tude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du fer dans une solution citrique-chlorure par la méthionine  thyle ester", *Revue de M tallurgie-CIT/ Science et Génie des Matériaux*, (D cembre 2002), 1105-1110.
9. Morad, M.S., "Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids", *Journal of applied electrochemistry*, V.38, (2008), 1509–1518.
10. Morad, M.S., "Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions: Behavior under polarization conditions", *Journal of applied electrochemistry*, V.35, (2005), 889–895.
11. Morad, M.S., "Effect of sulfur-containing amino acids on the corrosion of mild steel in sulfide-polluted sulfuric acid solutions», *Journal of applied electrochemistry*, V.37, (2007), 1191–1200.

12. Fu, Jia-jun., Li, Su-ning., Wang, Ying., Cao, Lin-hua., et Lu, Lu-de., "Computational and electrochemical studies of some amino acid compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Journal of Materials Science*, V.45,(2010), 6255-6265.
13. Makarenko, N. V., Kharchenko, U. V., et Zemnukhova, L. A., "Effect of Amino Acids on Corrosion of Copper and Steel in Acid Medium" *Applied electrochemistry and corrosion protection of metals*, V.84,no.8,(2011),1362-1365.
14. Özcan, Muzaffer., "AC impedance measurement of cystine adsorption at mild steel/sulfuric acid interface as corrosion inhibitor", *Journal of Solid State Electrochemistry*, V.12, (2008), 1653-1661.
15. Fu, Jia-jun., Li, Su-ning., Wang, Ying.,Liu, Xiao-dong.,et Lu, Lu-de., "Computational and electrochemical studies on the inhibition of corrosion of mild steel by L-Cysteine and its derivatives", *Journal of materials science*,V.46,(2011),3550-3559.
16. Chaouki, H., Chtaini, A., El Bouadili, A., "Résistance à la corrosion des alliages utilisés comme implants en milieu biologique", *Scientific study&Research*, V.6, no.1, (2005), 35-42.
17. Ghareba, S., Omanovic, S., "12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel", *ElectrochimicaActa*, V.56, (2011), 3890-3898.
18. Ghareba, S., Omanovic, S., "Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 2104–2113.
19. Amin, M. A., Abd El Rehim, S. S., et Abdel-Fatah, H. T. M., "Electrochemical frequency modulation and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy methods for monitoring corrosion rates and inhibition of low alloy steel corrosion in HCl solutions and a test for validity of the Tafel extrapolation method", *Corrosion Science*, V. 51, no. 4,(2009),882–894.
20. Abdel-Fatah, H. T. M.,Abdel-Samad, H.S.,Hassan,A.A.M.,El-Sehiety,H.E.E., "Effect of variation of the structure of amino acids on inhibition of the corrosion of low-alloy steel in ammoniated citric acid solutions", *Research on Chemical Intermediates*, (2013).
21. Mobin, M.,Mosarrat Parveen, Rafiquee, M.Z.A., "Inhibition of mild steel corrosion using L-Histidine and synergistic surfactants additives", *Journal of Materials Engineering and Performance*, V. 22, (2013), 548-556.
22. Oguzie, E.E., Li, Y., Wang, F.H., "Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid", *Electrochimica Acta*, V. 53, (2007), 909–914.

23. Gowri, S., Sathiabama, J., Rajendran, S., Robert Kennedy, Z., AgilaDevi, S., "Corrosion inhibition of carbon steel in sea water by glutamic acid - Zn^{2+} system», chemical science transactions, V. 2, no. 1, (2013), 275-281.
24. Rahuma, M., El-Sabbah, M., et Hamad, I., " Effect of Serine and Methionine on Electrochemical Behavior of the Corrosion of Mild Steel in Aqueous Solutions ", ISRN Corrosion, vol. 2013,(2013),1-7.
25. Mobin, M., Parveen, M., AlamKhan, M., "Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using amino acid L-tryptophan", Recent Research in Science and Technology, V.3,no.12,(2011),40-45.
26. Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M. R., et Seyyedi, K., "Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution" , Applied Surface Science, vol. 225, no. 1–4, (2004), 176–185.
27. Mobin, M., Mosarrat Parveen, "Adsorption and corrosion inhibition behavior of L-Cystine and synergistic surfactants additives on mild steel in 0.1 M H_2SO_4 ", Journal of Dispersion Science and Technology,(2013).
28. Lowmunkhong, P., Ungthararak, D., Sutthivaiyakit, P., "Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution", Corrosion Science, V.52, (2010), 30–36.
29. Silva, A.B., Agostinho, S.M.L., Barcia, O.E., Cordeiro, G.G.O., et D'Elia, E., "The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid", Corrosion Science, V. 48, (2006), 3668–3674.
30. Kalota, D. J., Silverman, D. C., "Behavior of Aspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for Steel", Corrosion, V. 50, no. 2, (1994), 138-145.
31. Madkour, L., Ghoneim, M., "Inhibition of the corrosion of 16/14 austenitic stainless steel by oxygen and nitrogen containing compounds", Bulletin of Electrochemistry, V. 13, no. 1,(1997), 1-7.
32. Gomma, G.K., "Inhibition of corrosion of steel by amino acids in acid medium", Bulletin of electrochemistry, V.14,no.12,(1998),456-461.
33. Imamura, K., Mimura, T., Okamoto, M., Sakiyama, T., et Nakanishi, K., "Adsorption Behavior of Amino Acids on a Stainless Steel Surface", Journal of colloid and interface science, V.229,no.1,2000,237-246.
34. Nnabuk, O.E., "Theoretical study on some amino acids and their potential activity as corrosion inhibitors for mild steel in HCl", Molecular Simulation, V. 36, no. 5, (2010), 354–363.
35. Helal, N.H., Badawy, W.A., "Environmentally safe corrosion inhibition of Mg–Al–Zn alloy in chloride free neutral solutions by amino acids", Journal of Electrochimica Acta , V.56 , (2011), 6581– 6587.

36. Ashassi-sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D., "The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ solution", *Journal of Applied Surface Science*, V. 249, (2005), 408–418.
37. Badawy, W. A., Ismail, Khaled M., Fathi, Ahlam M., "Corrosion control of Cu–Ni alloy in neutral chloride solutions by amino acids", *Electrochimica Acta*, V. 51, (2006), 4182–4189.
38. Abdel Rahman, H.H., Moustafa, A.H.E., Awad, M.K., "Potentiodynamic and Quantum Studies of Some Amino Acids as Corrosion Inhibitors for Copper", *International Journal of Electrochemical Science*, V. 7, (2012), 1266 – 1287.
39. Ismail, Khaled M., "Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions", *Electrochimica Acta*, V. 52, (2007), 7811–7819.
40. Helal, N.H., El-Rabiee, M.M., Abd El-Hafez, Gh.M., et Badawy, W.A., "Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 456, (2008), 372–378.
41. Kiani, M.A., Mousavi, M.F., Ghasemi, S., Shamsipur, M., Kazemi, S.H., "Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution", *Corrosion Science*, V. 50, (2008), 1035–1045.
42. Ghasemi, Z., Tizpar, A., "The inhibition effect of some amino acids towards Pb–Sb–Se–As alloy corrosion in sulfuric acid solution", *Applied Surface Science*, V. 252, (2006), 3667–3672.
43. El-Rabiee, M.M., Helal, N.H., Abd El-Hafez, Gh.M., Badawy, W.A., "Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 459, (2008), 466–471.
44. Gravgaard, M., Lanschot, J.V., "Cysteine as a non-toxic corrosion inhibitor for copper alloys in conservation", *Journal of the Institute of Conservation*, V. 35, no. 1, (2012), 14–24.
45. Gece, G., Bilgic, S., "A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3435–3443.
46. Aksüt, A.A., Bilgic, S., "The effect of amino acids on the corrosion of Nickel in H₂SO₄", *Corrosion Science*, V. 33, no. 3, (1992), 379–387.

47. Radovanović, MB., Petrović, MB., Simonović, AT., Milić, SM., Antonijević, MM., "Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions", *Environmental science and pollution research international*, V.20, no.7, (2013),4370-4381.
48. JeanPhilibert, Alain Vignes, Yves Bréch, Pierre Combrade. *Métallurgie du minerais au matériau*, édition MASSON,(1998).
49. Lebrini, Mounim., "Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide ", Thèse de Doctorat, université de Lille 1, (2005).
50. Normand, B., Pébère, N., Richard, C., wery, M., "Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique ", édition PPUR presses polytechniques, France, (2004).
51. Labjar, Najoua., "Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat,(2010).
52. McCafferty, E., "Introduction to Corrosion Science», édition Springer, France, (2010).
53. Faustin, Milcard., " Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)", thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France, (2013).
54. Munoz, A.I., Anton, J.G.,Guinon, J.L. , Herranz, V.P., " Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques", *Corrosion science*, V.49, (2007), 3200.
55. Blin, F., Leary, S.G., Deacon, G.B., Junk, P.C., Forsyth, M., "The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors", *Corrosion science*, V.48, (2006), 404.
56. Felhosi, I., Telegdi, J., Palinkas, G., Kalman, E., "Kinetics of self-assembled layer formation on iron", *Electrochimica Acta*, V.47, (2002), 2335.
57. Felhosi, I., Kálmán, E., Póczik, P., "Corrosion Protection by Self-Assembly", *Russian Journal of Electrochemistry*, V. 38, (2002), 230.
58. Quraishi, M.A., Jamal, D., "Technical Note: CAHMT—A New and Eco-Friendly Acidizing Corrosion Inhibitor", *Corrosion*, V.56, (2000), 983.
59. Twite, RL.,Bierwagen, GP., "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Progress in Organic Coating*, V.33, (1998), 91-100.

60. Bethencourt, M., Botana, FJ., Calvino, JJ., Marcos, M., Rodriguez-Chacon, MA., "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: A review", *Corrosion science*, V.40, (1998), 1803-1819.
61. Agency for toxic substance, "Toxicological profile for chromium", US Public Health Service, Report, no. ATSDR/TP-88/10,(1989).
62. Arenas, A., Bethencourt, M., Botana, FJ., de Damborenea, J., Marcos, M., "Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanized steel by lanthanide salts", *Corrosion science*, V.43, (2001), 157-170.
63. Bernal, S., Botana, FJ., Calvino, JJ., Marcos, M., Perez-Omil, JA., Vidal, H., "Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors", *Journal of Alloys and Compounds*, V.255, (1995), 638-641.
64. Raja, PB.,Sethuraman, MG., "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review", *Materials Letters*, V.62, (2008),113-116.
65. Ansari, R., Alikhani, AH.,"Application of polyaniline/nylon composites coating for corrosion protection of steel", *Journal of Coatings Technology and Research*, V. 6, (2009), 221-227.
66. 51. Zaarei, D., Sarabi, AA., Sharif, F., Gudarzi, MM., Kassiriha, SM., "A new approach to using submicron emeraldine-base polyaniline in corrosion-resistant epoxy coatings", *Journal of Coatings Technology and Research*, V.9, (2011).
67. Mobin, M., Tanveer, N., "Corrosion performance of chemically synthesized poly (aniline-co-o-toluidine) copolymer coating on mild steel", *Journal of Coatings Technology and Research*, V.9, (2011), 27-38.
68. Alam, J., Riaz, U., Ashraf, SM., Ahmad, S., "Corrosion-protective performance of nanopolyaniline/ferrite dispersed alkyd coatings",*Journal of Coatings Technology and Research*, V. 5, (2008), 123-128.
69. Zaarei, D., Sarabi, AA., Sharif, F., Kassiriha, SM., "Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates", *Journal of Coating Technology and Research*, V.5, (2008), 241-249.
70. Jadhav, RS., Hundiwale, DG., Mahulikar, PP., "Synthesis of nanopolyaniline and poly-o-anisidine and applications in alkyd paint formulation to enhance the corrosion resistivity of mild steel", *Journal of Coating Technology and Research*, V.7, (2010), 449-454.
71. Martinez, S., Stern, I., "Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, V.31, (2001), 973-978.

72. Abdallah, M., "Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions", *Portugaliae Electrochimica Acta*, V.22, (2004), 161-175.
73. Umoren, SA., Ogbobe, O., Igwe, IO., Ebenso, EE., "Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives", *Corrosion science*, V.50,(2008),1998-2006.
74. Umoren, SA., Obot1, IB., Ebenso, EE., Okafor, PC., "Eco-friendly Inhibitors from Naturally occurring exudate gums for aluminium corrosion inhibition in acidic medium" , *Portugaliae Electrochimica Acta*, V.26, (2008), 267-282.
75. Bayol, E., Gürten, AA.,Dursun, M., Kayakirilmaz, K., "Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium" , *ActaPhysico-Chimica Sinica*, V.24, (2008), 2236-2243.
76. Solomon, MM.,Umoren, SA., Udosoro, II., Udoh, AP., "Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution", *Corrosion science*, V.52, (2010), 1317-1325.
77. Umoren, SA., Solomon, MM., Udosoro, II., Udoh, AP.,"Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution", *Cellulose*, V.17, (2010), 635-648.
78. Mobin, M., Khan, MA.,Parveen, M., "Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using starch and surfactants additives", *Journal of Applied Polymer Science*,V.121, (2011), 1558-1565.
79. Farooqi, H.I., Quraishi, M.A., Saini, P.A., "Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems", *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97)*, V.I, (1997), 186.
80. Abdel-Gaber, A.M., Abd-El-Nabey, B.A., Sidahmed, I.M., El-Zayady, A.M., Saadawy M, M., "Inhibitive Action of Some Plant Extracts on the Corrosion of Steel in Acidic Media", *Corrosion science*, V. 48, (2006), 2765.
81. Loto, CA., "The effect of mango bark and leaf extract solution additives on the corrosion inhibition of mild steel in dilute sulphuric acid Part 1", *Corrosion prevention and control*, V.48, (2001), 38-41.
82. Gunasekaran, G., Chauhan, LR., " Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium", *Electrochimica Acta*, V.49, (2004),4387-4395.
83. Satapathy, AK.,Gunasekaran, G., Sahoo, SC., Kumar, A., Rodrigues, PV., "Corrosion inhibition by *Justiciagendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution", *Corrosion science* , V.51,(2009), 2848-2856.

84. Okafor, PC., Ikpi, ME., Uwah, IE., Ebenso, EE., Ekpe, UJ., Umoren, SA., "Inhibitory action of *Phyllanthusamarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", *Corrosion science*, V. 50,(2008), 2310-2317.
85. Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., " Pennyroyal oil from *Menthapulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl", *Materials Letters*, V.60, (2006), 2840-2843.
- 86 .Sève, Michel., « les acides aminés : propriétés physico-chimiques », université Joseph Fourier de Grenoble, Année universitaire 2010/2011.
87. Gowri, S., Sathiyabama, J., Rajendran, S., "Corrosion inhibition by amino acids-an over review", *European Chemical. Bulletin*, V. 1, 470-476.
88. Zhang , Da-Quan., Xie, Bin., Gao, Li-Xin., GounJoo , Hyung., Yong Lee, Kang., "Inhibition of copper corrosion in acidic chloride solution by methionine combined with cetrimonium bromide/cetylpyridinium bromide ", *Journal of Applied Electrochemistry*, V.41, (2011), 491–498.
89. Zhang, Da-Quan., Cai, Qi-Rui., He, Xian-Ming., Gao, Li-Xin., Zhou,Guo-Ding., "Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution", *Materials Chemistry and Physics*, V. 112, (2008), 353–358.
90. Zhang, Da-Quan.,Wu, Huan.,Gao, Li-Xin., "Synergistic inhibition effect of l-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution», *Journal of Materials Chemistry and Physics* ,V.133, (2012, 981– 986.
91. Barouni, K., Kassale,A., Bazzi,L., Salghi, R., Hammouti,B., Albourine,A., El Issami,S., Jbara, O., Bouachrine, M., "Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by four amino acids", *Research on Chemical Intermediates*,(2013).
92. Outirite, Moha., "Synthèse et étude des propriétés complexantes et inhibitrices de corrosion des oxadiazoles et des pyrazoles substitués par des groupements potentiellement chélatants ", Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologie de Lille, (2008).
93. Srisuwan, Nakarin., "Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone", Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
94. Avci, G., "Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5M HCl", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.317, (2008), 730–736.
95. Berket, G.,Yurt, A., "The inhibition effect of amino acids and hydroxyl carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075",*Journal of corrosion science*, V.43,(2001),1179-1195.

