

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté Des Sciences Technologiques

Département de Chimie industrielle



MEMOIRE DE MASTER

En Génie Des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement.

**Etude de l'effet inhibiteur de la Méthionine et de
synergie de l'iodure de sodium sur la corrosion acide
d'un acier doux.**

Par
Belferai Ali.

Devant le jury

Dr A. Hadj-Ziane.	Professeur	Université de Blida	Président
Dr S-Aoudj.	Maître de conférences A	Université de Blida	Examineur
Dr L.Touafri	Maître de conférences A	Université de Khemis Miliana	Directeur de mémoire

Promotion 2019-2020

Dédicace



En hommage à la mémoire de mon cher père

A ma très chère maman

A ma femme

A mon fils

A mes deux filles

A mes frères, mes sœurs et ma famille

A tous mes collègues et amis.

ALI

في هذا العمل دراسة التأثير المانع للحمض الأميني (ميثيونين) على التآكل للفولاذ العادي
H₂SO₄ 0.1 في بيئة حمضية
القياسات الجاذبية تظهر لنا خصائص مثيرة للاهتمام للميثيونين ضد التأكل الحمضي للفولاذ

أدت إضافة كمية قليلة (5 جزء في المليون) من NaI في وسط المتآكل إلى تباطؤ سرعة
التآكل وتساعد كفاءة التثبيط من 69.67% إلى 84.23%. هذه الظاهرة يتم تفسيرها من خلال
التأثير NaI في عملية تثبيط التآكل.

تمعادلة لانجمير بتحديد المعلمات الديناميكية الحرارية اللازمة للوصف الفيزيوكيميائي
لعملية الامتزاز على المستوى الجزيئي.
صنفت معادلة أرينيوس نوع ظاهرة الامتصاص حسب قيم طاقة تفعيلها.

RESUME

Dans ce travail, l'effet inhibiteur d'un acide aminé (Méthionine) sur la corrosion d'un acier ordinaire immergé dans un milieu de H₂SO₄ à 0.1 M a été étudié.

Les mesures gravimétriques montrent des propriétés inhibitrices intéressantes de la Méthionine contre la corrosion acide de l'acier, en dépit de l'hostilité du milieu.

L'addition de très faible dose (5ppm) en NaI dans le milieu corrosif a fait ralentir la vitesse de corrosion et augmenter l'efficacité d'inhibition de 69.67% à 84.23%. Ce phénomène est expliqué par l'effet de synergie qu'exerce le NaI dans le processus d'inhibition de la corrosion.

L'équation de Langmuir a permis la détermination des paramètres thermodynamiques nécessaires pour la description physico-chimique du processus d'adsorption à l'échelle moléculaire.

L'équation d'Arrhenius a mis en classification le type du phénomène d'adsorption selon les valeurs de l'énergie de son activation.

ABSTRACT

In this work, the inhibitory effect of an amino acid (Méthionine) on the corrosion of ordinary steel immersed in 0.1 M H₂SO₄ medium was studied.

Gravimetric measurements show interesting inhibitory properties of Méthionine against the acid corrosion of steel, despite the hostility of the medium.

The addition of a very low dose (5ppm) of NaI in the corrosive medium slowed the corrosion rate and increased the inhibition efficiency from 69.67% to 84.23%. This phenomenon is explained by the synergistic effect exerted by NaI in the process of corrosion inhibition.

The Langmuir equation allowed the determination of the thermodynamic parameters necessary for the physico-chemical description of the adsorption process at the molecular scale.

The Arrhenius equation classified the type of the adsorption phenomenon according to the values of the energy of its activation



REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs Personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

-A monsieur le Dr L.TOUAFRI, qui a pris la responsabilité d'encadrer ce mémoire ainsi pour sa confiance et son support inestimable.

- Toute ma gratitude pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.
 - Mes remerciements d'adressent aussi à tous mes enseignants de l'université de Blida ainsi que les responsables administratifs et pédagogiques.
 - Je désire aussi remercier monsieur l'ingénieur de laboratoire M.CHAOUCHI, qui m'a fourni les outils nécessaires à la réussite de ce mémoire.
 - Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers mon collègue N.RAFED qui m'a apporté son support moral et intellectuel tout au long de ma démarche.
- * Un grand merci au personnel de l'entreprise E.I.M.S de Miliana pour ses différentes aides.

A.BELFERAI



TABLE DES MATIERES

Introduction	01
--------------------	----

CHAPITRE I

CORROSION, INHIBITEURS DE CORROSION ET METHODES D'ETUDE

1.1 Généralités sur la corrosion.....	03
1.2 Moyens de lutte contre la corrosion.....	05
1.2.1 Définition de l'inhibiteur de corrosion.....	06
1.2.2 Conditions d'utilisations.....	07
1.2.3 Utilisations industrielles courantes.....	07
1.2.4 Classes d'inhibiteurs.....	08
1.2.5 Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	11
1.2.6 Effet de synergie et l'inhibition de la corrosion.....	11
1.2.7 Isothermes d'adsorption.....	14
1.2.8 Energie d'adsorption.....	17
1.2.9 Effet de température sur l'inhibition de la corrosion.....	18
1.2.10 Inhibiteurs amis de l'environnement.....	20
1.2.11 Généralités sur les aides aminés.....	20
1.3 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	25

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1 Introduction.....	29
2.2 Préparation des échantillons.....	29
2.3 Conditions et protocole expérimentaux.....	31
2.4 Technique gravimétrique.....	32

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction.....	34
3.2 Mesure du pH du milieu en présence de la Méthionine.....	34
3.3 Spectres UV-visible.....	35
3.4 Mesures gravimétriques.....	36
3.5 Effet de synergie.....	40
3.6 Isotherme d'adsorption.....	44
3.7 Paramètres thermodynamique.....	48
3.8 Isotherme de Temkin.....	50
3.9 Energie d'activation et la loi d'Arrhenius.....	54
3.10 Etude comparative.....	58
Conclusion	63
Annexe.....	A à M
Références bibliographiques.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Symboles et abréviations.....	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. 1.1	Principaux facteurs de corrosion.....	03
Tableau. 1.2	Equivalences de la vitesse de la corrosion.....	04
Tableau. 1.3	Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion.....	05
Tableau. 1.4	Valeurs de pi pour les 20 acides aminés.....	26
Tableau. 2.1	Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	30
Tableau. 2.2	Quelque propriété de La méthionine.....	32
Tableau. 2.3	Conditions et paramètres opératoires.....	32
Tableau.3.4	Evolution de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes concentrations.....	40
Tableau.3.5	Efficacité synergétique en fonction de la concentration de la méthionine+ 5 ppm NaI à différentes températures.....	44
Tableau.3.6	Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de la Méthionine avec et sans NaI (5ppm) à 30 °C.....	44
Tableau.3.7	Energie libre de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur sans NaI (Isotherme de Langmuir).....	50
Tableau.3.8	Enthalpie et entropie standards de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur sans NaI (Isotherme de Langmuir).....	50
Tableau.3.9	Energie libre de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur avec NaI (Isotherme de Langmuir).....	51
Tableau.3.10	Enthalpie et entropie standards de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur avec NaI (Isotherme de Langmuir).....	51
Tableau.3.11	Energie d'activation de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur sans NaI.....	56
Tableau.3.12	Energie d'activation de dissolution de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence d'inhibiteur avec NaI.....	57
Tableau.3.13	Tableau comparatif de l'effet inhibiteur avec l'effet synergique.....	58

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Figure. 1.1	Les moyens de protection contre la corrosion.....	06
Figure. 1.2	Formule générale des acides aminés.....	22
Figure. 1.3	Les propriétés acido-basiques des acides aminés.....	24
Figure. 2.1	Image photographique d'un échantillon en plaquette d'acier DC06EK.....	31
Figure. 2.2	Image photographique des échantillons dans le bain marie.....	34
Figure.3.1	Evolution du pH en fonction de la concentration de la méthionine avant et après immersion de l'acier en milieu d'acide H ₂ SO ₄ (0.1M).....	36
Figure.3.2	Les spectres UV-Visible du produit inhibiteur (Méthionine) et avec NaI en solution corrosive après immersion.....	37
Figure.3.3	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M), sans inhibiteur.....	38
Figure.3.4	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier DC06EK en contact d'une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence de différente température de la méthionine.....	39
Figure.3.5	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK en contact d'une solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence de différente concentration de La méthionine.....	40
Figure.3.6	Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H ₂ SO ₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).....	41
Figure.3.7	Variation de la vitesse synergétique en fonction de la concentration de la méthionine à différente température.....	42
Figure.3.8	Variation de la vitesse synergétique en fonction de la température à différente concentration de la méthionine.....	43
Figure.3.9	Efficacité inhibitrice avec et sans NaI (5ppm) en fonction de la concentration de la méthionine à 30°C.....	45
Figure.3.10	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la concentration de la méthionine à différente température. Log(C/ θ)= f (C _{inh}).....	46
Figure.3.11	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la température à différente concentration de la méthionine. Log (C/ θ)=f(T).....	47
Figure.3.12	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence de l'inhibiteur (Méthionine)+5 ppm de NaI, pour différente températures du milieu. Log(C/θ)=f(C _{inh}).....	48
Figure.3.13	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la température pour différente concentration de la méthionine (+5 ppm de NaI). Log(C/θ)=f(T).....	49
Figure.3.14	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en présence de l'inhibiteur (Méthionine) pour différente températures du milieu. Log (θ/C)= f(C _{inh})...	52
Figure.3.15	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M) en fonction de la température, pour différente concentration de la méthionine. Log (θ/C _{inh})=f(T).....	53
Figure.3.16	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur(Méthionine) +5ppm NaI pour différente températures du milieu. Log (θ/C _{inh})=f(C _{inh}).....	54
Figure.3.17	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en fonction de la température, pour différentes concentrations de la Méthionine +5ppm de NaI. Log (θ/C _{inh})=f(T).....	55

Figure.3.18	Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur(Méthionine) sans NaI.....	57
Figure.3.19	Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK Dans H ₂ SO ₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur(Méthionine) avec NaI.....	58
Figure.3.20	Comparaison de l'effet inhibiteur (sans NaI) avec l'effet synergique (Avec NaI).....	59
(a, b, c, d, e, f, g)		62

**Symboles
et
abréviations**

Symboles et abréviations.

AA :	Acide aminé
COOH :	fonction carboxylique
EIMS :	Entreprise industrielle du matériel sanitaire
$E_{wl}(\%)$:	Efficacité inhibitrice de méthode gravimétrique
NACE :	National Association of Corrosion Engineers
NH_2 :	Fonction d'amine primaire
PF :	point de fusion
pH :	potentiel d'hydrogène
V_0 :	la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur
V_{corr} :	la vitesse de corrosion
V_{inh} :	la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur
m :	la perte de masse en g.
H° :	variation d'enthalpie standard.
G° :	Variation d'enthalpie libre standard.
S° :	Variation d'entropie.
K_{ad} :	Constante d'adsorption.
K_{des} :	Constante de désorption
K :	Constante d'équilibre.
E_a :	Energie d'activation
pHi :	point isoélectrique.
UV :	Ultraviolet.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

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

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

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

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressé à utiliser un acide aminé dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone au contact des solutions aqueuses de H₂SO₄ (0.1 M). Le choix de ces molécules, appelées aussi « Environmentally friendly products » ou des produits amis de l'environnement, comme inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier est motivé par plusieurs facteurs tous aussi importants les uns que les autres :

- Solubles dans les milieux
- Aqueux
- Non toxiques
- Biodégradables

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

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

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

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

CHAPITRE I

**CORROSION, INHIBITEURS DE
CORROSION ET METHODES
D'ETUDE.**

1.1. Généralités sur la corrosion.

1.1.1. Définition.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [9].

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

On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [12]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

1.1.2. Les facteurs de la corrosion.

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

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

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

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

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

1.1.3. Différentes expressions de la vitesse de corrosion.

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

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

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

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

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

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

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

1.1.3.1. Amplitude des vitesses de corrosion.

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

Tableau .1.3. Comportement du métal en fonction de la vitesse de corrosion ^[16]

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

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

1.2. Moyens de lutte contre la corrosion.

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

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

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

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

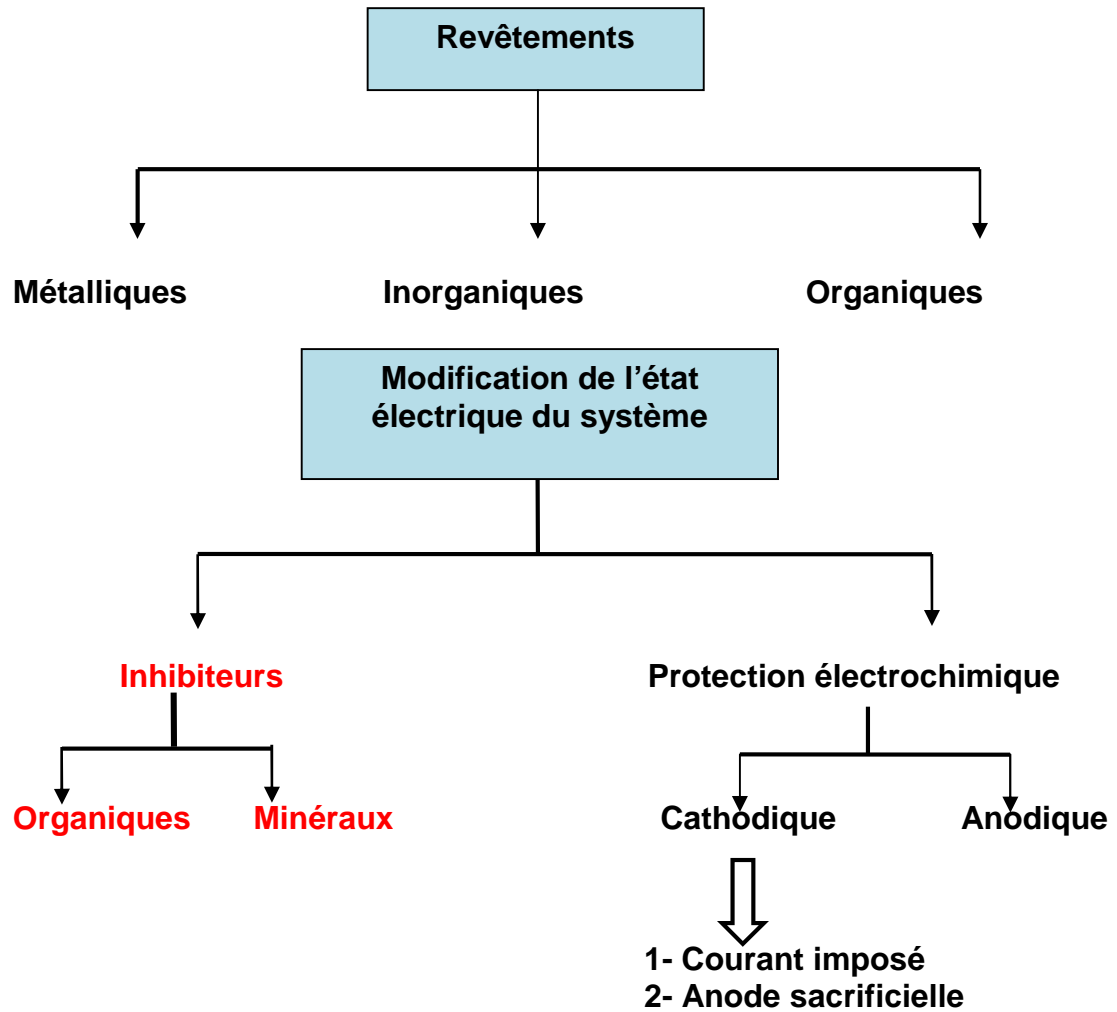


Figure 1.1: Les moyens de protection contre la corrosion ^[18].

1.2.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion

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

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

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

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

1.2.2. Conditions d'utilisations

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose ^[12] ;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

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

1.2.3. Utilisations industrielles courantes

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

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

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

1.2.4. Classes d'inhibiteurs

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

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

a) Classement selon la nature chimique de l'inhibiteur

1) Les inhibiteurs organiques

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

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

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

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficace que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Les groupes

fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine (NH_2), mercapto ($-\text{SH}$), hydroxyde ($-\text{OH}$) et le carboxyle ($-\text{COOH}$).

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

2) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^- , tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ^[13, 14].

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

b) Classement selon le mécanisme d'action

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

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide ^[15,16], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu acide chlorhydrique ^[17,18]. Aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés ^[19,20] et les aminoacides ^[21] sont efficace dans le même milieu.

1) **Inhibiteurs anodiques**

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

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

2) **Inhibiteurs cathodiques**

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

3) **Inhibiteurs mixtes**

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

c) **Classement selon le domaine d'application**

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

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

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

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

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules de type organique. Ces dernières agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

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

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

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

a) Introduction

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

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

b) Notion de l'effet de synergie.

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

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

c) L'effet des halogénures

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

Le pouvoir d'adsorption ascensionnelle des inhibiteurs à la surface du matériau résulte des effets synergiques sur ces derniers. Il montre l'amélioration de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace d'obtenir une meilleure performance ou pour diminuer le montant de l'utilisation de l'inhibiteur. ^[31].

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

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

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

d) Mécanismes d'adsorption et l'effet de synergie

- **Adsorption compétitive, coopérative**

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

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

e) Quelques études sur l'effet de synergie

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

L'utilisation des halogénures a été reconnue par la première fois par WALPERT^[35] en 1930, qui a montré que l'addition de HCl diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique. De nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène tel que LOFA^[35] PUTILOVA et al^[36], AMMAR^[37], SHUMIRA^[38], HENKERMAN^[39,40] CONWAY^[41], KOLOTYRKIN^[42].

1) (LARABI & HAREK)^[43], ont étudié l'influence des ions Γ sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M par le P4VP.

- Le P4VP s'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de l'acier. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint 78% à 10 mg/L^[33].
- Des effets de synergie ont été observés entre le P4VP et les ions Γ . L'addition de KI à la solution fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP (Poly(4-Vinylpyridine) ^[44].

2) M. LEBRINI ^[45] a démontré que le 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1, 3,4-thiadiazole présente une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI.

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

3) A. MECEDDED et F. HARATH^[3], ont démontré que la phénylalanine et la tyrosine présentent une meilleure efficacité inhibitrice en milieu acide sulfurique, en présence de différents halogénures de Sodium tels que NaCl, $NaNO_3$ et NaI.

Le NaI a été trouvé comme le meilleur composé halogénure à utiliser, en matière d'efficacité d'inhibition ^[3]

1.2.7. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes ^[25,46] de : LANGMUIR, FRUMKIN, TEMKIN, FREUDLICH, FLORY-HUGGINS, EL AWARDY...etc.

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

a) Isotherme de LANGMUIR

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

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

Avec:

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$), aussi appelée taux de recouvrement de la surface.

K : Coefficient d'adsorption. Une constante d'équilibre indiquant l'affinité de l'adsorbat envers la surface. Si K est important l'équilibre se déplace vers l'adsorption et vice versa.

C : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

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

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

b) Isotherme de TEMKIN

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

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

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

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

c) Isotherme de FRUMKIN

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

$$\ln\left(\frac{\theta}{C(\theta-1)}\right) = \ln K + 2a\theta \quad (1.3)$$

Avec:

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

K : Coefficient d'adsorption.

C : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

Cette équation exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.^[26,48]

d) Isotherme de FREUNDLICH

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

$$\ln(\theta) = \ln(K) + \frac{\ln(C_{inh})}{n} \quad (1.4).$$

L'isotherme de Freundlich représente la variation linéaire de $\ln \theta$ en fonction de $\ln C_{inh}$ et n la constante qui prend en compte l'énergie de liaison^[27]

Avec:

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

K : Coefficient d'adsorption.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

e) Isotherme d'El AWARDY

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

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

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

$$\ln(\theta / (1 - \theta)) = \ln K + \ln(C_{inh}) \quad (1.6).$$

Avec :

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

K : Constante d'équilibre d'adsorption.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

On trace linéairement $\ln(\theta / (1 - \theta))$ en fonction de $\ln C_{inh}$. Ce modèle est utilisé pour étudier la force d'adsorption de la molécule sur la surface d'aluminium et la possibilité de la formation d'une couche multimoléculaire d'adsorption.^[27,50]

f) Isotherme de FLORY- HUGGINS

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

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

Après réarrangement on trouve cette relation ^[50] :

$$\ln (\theta / C_{inh}) = \ln k + n \ln (1 - \theta) \quad (1.8)$$

Avec:

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

K : Constante d'équilibre d'adsorption.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

n : Nombre de sites d'adsorption.

$\ln (\theta / C_{inh}) = f(\ln (1 - \theta))$ est une droite affine d'équation (1.8).

1.2.8. Energie d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant par la formule (1.9).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (K_{ad}) \quad (1.9)$$

Avec:

ΔG°_{ads} : L'énergie libre d'adsorption (Kj/mol).

R : Constante de gaz parfait (8.314 Kj/ (mol. °K)).

T : Température absolue (°K).

K_{ad} : Constante d'adsorption (M^{-1}).

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

Gomma ^[12,53], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartrique et / ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle (35-55°C), soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle (30-65°C)). ^[47,53]

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

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

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

$$I_{Corr} = \lambda . exp (-Ea/RT). \quad (1.10)$$

Avec:

i_{Corr} : Densité de courant de corrosion (A .cm⁻²).

λ : Facteur pré exponentiel.

E_a : Energie d'activation (KJ .mol⁻¹)

R : Constante des gaz parfaits (J .mol⁻¹ .K⁻¹)

T : Température absolue (K)

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

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

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

2- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). GOMMA rappelle que, pour MACHU les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. PUTILOVA et al considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.^[55]

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

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

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

1.2.10. Inhibiteurs amis de l'environnement

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

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

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

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

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

1.2.11. Généralités sur les acides aminés

a) Définition

Les acides aminés, unités structurales de base des protéines, sont constitués en général d'une fonction amine primaire (-NH₂), de groupement carboxyle (-COOH), d'atome hydrogène (H) et de radical (R) caractéristique. Le tout est lié à un atome de carbone en position alpha^[57,32]. Le radical R est une chaîne latérale variable^[57], dont la nature fait la disparité des acides aminés. Il peut être une chaîne linéaire ou cyclique,

renfermant une fonction amine, acide, cycle aromatique ou parfois des hétéros atomes tels que le soufre ^[57].

Le caractère fonctionnel original des acides aminés est la présence simultanée des deux fonctions ionisables de natures chimiques opposées : groupe amine (-NH₂) à propriété basique et groupe carboxyle (-COOH) à propriété acide. Ce caractère amphotère leur permet de former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases ^[57], Les formes ionisées des acides aminés sont fonction du pH du milieu.

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

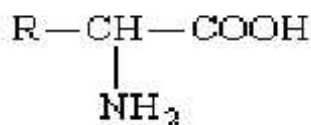


Figure 1.2. Formule générale des acides aminés. ^[57]

b) Classification des acides aminés

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

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

1) Les chaînes latérales des -aminoacides apolaires.

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

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

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

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

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

2) Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires non ionisables.

Elles possèdent des groupes fonctionnels hydroxyle, sulfhydrile ou amide. Les hydroxyles de la sérine et de la thréonine, connue ceux des alcools primaires ou secondaires, sont polaires et très peu ionisables. La thréonine, comme l'isoleucine a deux centres de chiralité. L'hydroxyle phénolique de la tyrosine est plus ionisable que les hydroxyles primaire ou secondaire de la sérine ou de la thréonine et rend la tyrosine moins hydrophobe que phénylalanine. Bien que la chaîne latérale de la cystéine soit assez hydrophobe sou sulfhydrile qui légèrement ionisable lui confère une grand réactivité. Elle peut former des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène ou d'azote, elle peut aussi perdre sou proton et devenir un ion thiolate chargés négativement. [49, 58]

3) Les chaînes latérales des α -aminoacides polaires ionisables.

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

c) Propriétés physico-chimiques

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

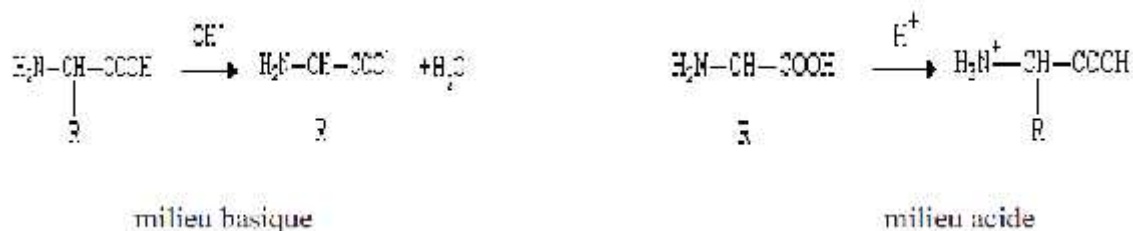


Figure 1.3. Les propriétés acido-basiques des acides aminés. [57]

Les pKa des deux fonctions étant différents, dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel interne ou zwitterion. Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé [56].

$$\text{pH}_i = 1/2(\text{pK}_{\text{aCOOH}} + \text{pK}_{\text{aNH}_2}) \tag{1.11}$$

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

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

1) Solubilité

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

- le double groupement fonctionnel commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution

- la chaîne latérale qui peut avoir un caractère plus ou moins polaire ou apolaire.

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

2) Propriétés ioniques.

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

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

3) Point isoélectrique

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

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

K_1 et K_2 sont les constantes de dissociations respectivement des groupements. COOH et NH_2 de différents acides aminés. Avec $(i, j) = (1, 2)$.

K_R : constante de dissociation de la chaîne latérale. Avec $i = R$.

Dans le cas des acides aminés monoamines mono carboxyliques comme la glycine ; K_i et K_j correspondent à K_1 et K_2 (la chaîne latérale inactive). Alors que dans le cas d'autres acides aminés tel que l'acide aspartique et l'acide glutamique, K_i et K_j sont respectivement K_1 et K_R (la chaîne latérale active). Pour l'arginine et l'histidine et la lysine, K_i et K_j correspondent à K_R et K_2 ^[57,47] Donc le point isoélectrique correspond à une charge globale nulle de l'acide aminé.^[47,57]

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

Acides aminés.	pi (Point isoélectrique).
Alanine	6.02
Valine	5.97
Leucine	5.98
Isoleucine	6.02
Phénylalanine	5.98
Tryptophane	5.88
Glycine	5.97
Méthionine	5.75
Glutamine	5.65
Tyrosine	5.65
Cystéine	5.02
Sérine	5.68
Thréonine	6.53
Asparagine	5.41
Proline	6.1
Histidine	7.58
Acide aspartique	2.87
Lysine	9.74
Arginine	10.7
Acide glutamique	3.22

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

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

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

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

1.3. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

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

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

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

1.3.1. Méthode par perte de masse.

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

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

1.3.2. Méthode électrochimique

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

a) Mesure du potentiel de corrosion

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

b) Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel

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

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

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

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

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

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécule dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.^[51,55].

c) La spectroscopie d'impédance électrochimique

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

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les

propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.^[53]

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

Chapitre II

MATERIELS

ET

METHODES.

2.1. Introduction.

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et des conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de la Méthionine vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux ordinaire. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de H_2SO_4 (0.1 M).

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

Nous utilisons ici, les techniques gravimétriques afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition.

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

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition ; la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques H_2SO_4 (0.1 M). Ainsi que des solutions inhibitrices, s'avèrent indispensables.

2.2. Préparation des échantillons.

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

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

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

Notons ici que ce métal possède d'excellentes caractéristiques mécaniques.

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

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



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


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

Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'acétone, lavés avec de l'eau distillée, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.

Les deux composés testés dans cette étude sont :

- La méthionine : De grand degré de pureté estimé à 99%,fournie par la société Allemande Aldrich et utilisée comme produit inhibiteur avec des concentrations allant de 5 à 400 ppm dans une solution de H_2SO_4 (0,1M)et ce, pour différente températures .tableau 2.2.
- Iodure de sodium(NaI) de concentration fixée à 5 ppm. utilisée comme un produit de synergie.

Tableau 2.2. Quelques propriétés de la méthionine.

Nom	Méthionine.
Abréviation	Met
Formule chimique	$C_5H_{11}NO_2S$
Masse molaire	$149,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	260°C (500°F , $533,15\text{K}$)
Point d'ébullition	368°C (694°F , 641K)
Solubilité dans H_2O à 20°C	$33,81 \text{ g/L}$
pH isoélectrique à 25°C	5.75
Densité (20°C).	1,34
pKa du $COOH$	2.28
pKa du NH_3	9.21
État physique	Solide.
Structure développée	
 <p style="text-align: center;">methionine</p>	

2.3. Conditions et protocole expérimentaux.

- Conditions opératoires.

Les paramètres techniques de mesure gravimétrique utilisés pour le processus de corrosion de l'acier ordinaire par le milieu H_2SO_4 (0.1 M) en absence ou en présence de produit inhibiteur et de synergie sont mentionnés dans le tableau 2.3 ci-dessous.

Tableau 2. 3. Conditions et paramètres opératoires.

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

2.4. Technique gravimétrique.

a) Détermination de la vitesse de corrosion.

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

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

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (1.1)$$

Avec :

V_{corr} : La vitesse de corrosion

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

m_0 (mg) : La masse de l'échantillon avant l'immersion .

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

S : La surface exposée en cm².

t : Temps d'immersion de l'acier doux dans la solution H₂SO₄(0.1 M) avec ou sans additifs...

b) Détermination de L'efficacité inhibitrice.

L'efficacité inhibitrice (E%), des produits testés, est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{V_0 - V_{\text{inh}}}{V_0} \cdot 100 \quad (1.2)$$

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

c) **Protocole expérimental.**

Après polissage, on pèse l'échantillon métallique, ensuite on l'introduit dans un bêcher contenant différente concentration en produit inhibiteur de 0 à 400 ppm dans une solution de H_2SO_4 (0.1 M) sous une température variable allant de $30^{\circ}C$ à $70^{\circ}C$. La durée d'immersion est de 3 heures.

Une fois la durée est achevée, l'échantillon est retiré de la solution, nettoyé avec de l'eau afin d'éliminer les produits de corrosion déposés à la surface.

Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'étuve (à $50^{\circ}C$ pendant 5min), l'échantillon est repesé en notant avec précision sa nouvelle masse suivie par un calcul de la vitesse de corrosion et de l'efficacité appropriée.



Figure 2.2. Image photographique des échantillons dans le bain marie

Chapitre III

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS.

3.1. Introduction

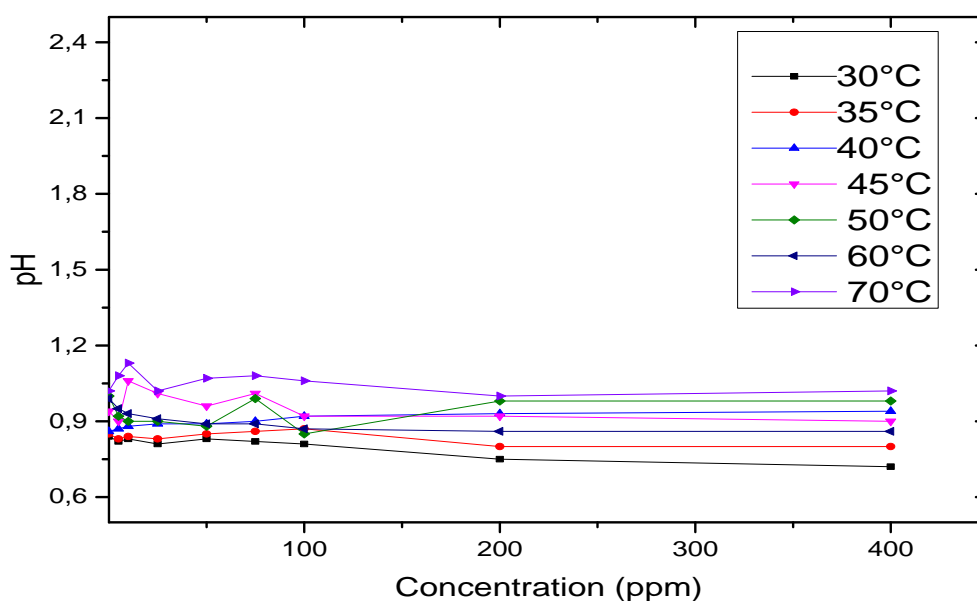
Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution H_2SO_4 (0,1 M) en présence et en absence du produit inhibiteur, sont obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids (gravimétrie). Ces résultats sont présentés sous forme des tableaux et des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

D'autre part, des mesures du pH et des spectres UV-visible sont effectuées tout au long de nos expériences.

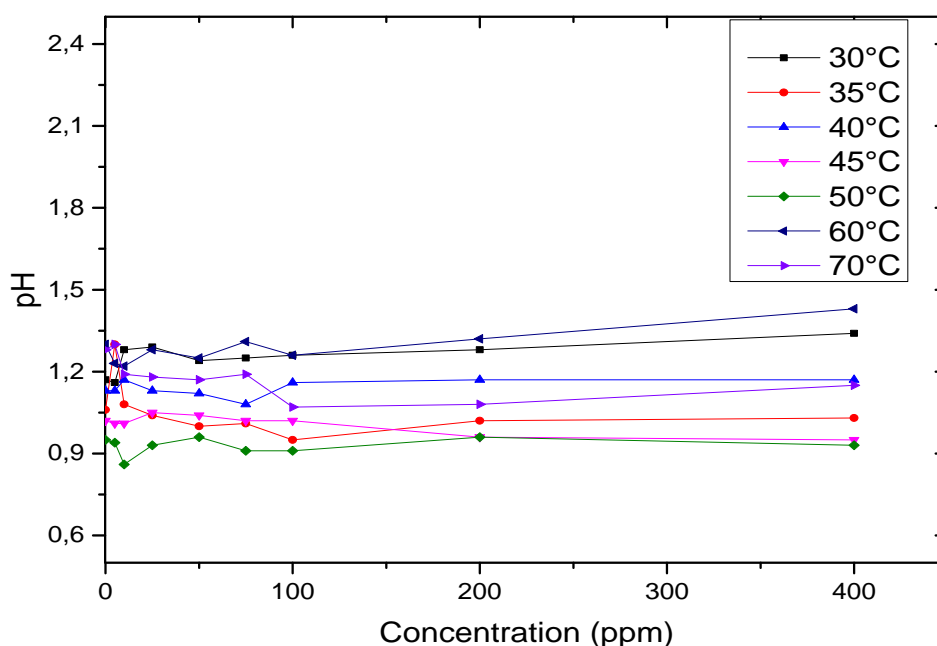
Aussi, des isothermes (LANGMUIR et TEMKIN) d'adsorptions des produits inhibiteurs et synergétiques en solution H_2SO_4 (0,1 M).

3.2. Mesure du pH du milieu en présence de la Méthionine

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



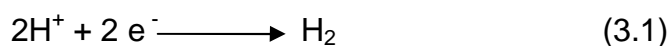
pH Avant l'immersion.



pH Après l'immersion.

Figures 3.1 Evolution du pH en fonction de concentrations de la méthionine avant et après immersion de l'acier en milieu d'acide H₂SO₄ (0.1M).

Les résultats du tableau. (3.1), présentés en annexe et à la figure. (3.1), montrent que quel que soit la concentration de l'inhibiteur (Méthionine) utilisée, la valeur du pH, avant Immersion, demeure quasiment constante ; ce qui montre que l'ajout de la méthionine ne modifie pas les propriétés du milieu. Par contre, une très légère augmentation du pH est à remarquer après immersion du métal pendant 3 heures en milieu corrosif. Cette faible augmentation est peut être due au dégagement de l'hydrogène par réduction des protons (H⁺) du milieu dans la cathode comme le montre la réaction ci-dessous :



3.3. Spectres UV-visible.

Afin de confirmer la possibilité de la formation d'un complexe (inhibiteur-Fe), les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de la Méthionine en eau distillée et en solution corrosive (acide H₂SO₄) et ce, avant et après immersion du métal à 30°C, comme le montre la Figure 3.2.

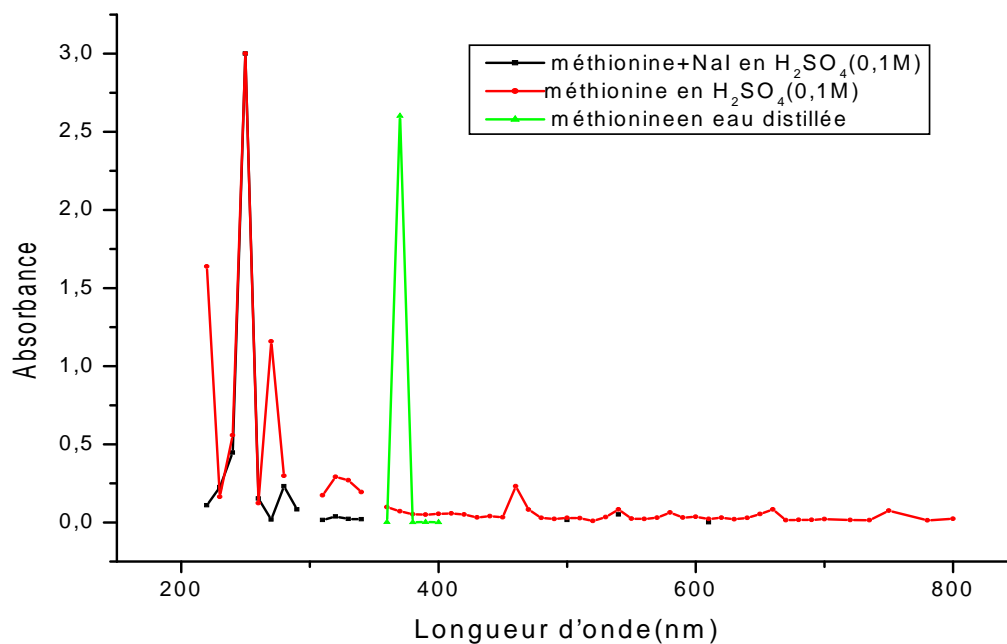


Figure 3.2. Les spectres UV-Visible du produit inhibiteur (méthionine) et avec NaI en solution corrosive après immersion.

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

3.4. Mesures gravimétriques.

3.4.1. Sans inhibiteur.

3.4.1.1. Influence de la température.

Le tableau 3.2 (annexe), montre l'influence de la température sur la corrosion de l'acier DC06EK, pendant une durée d'immersion de trois heures. La vitesse de corrosion étant donnée en $(mg/cm^2 \cdot h)$ et en $(mm \cdot an^{-1})$. La courbe de la figure (3.3), traduit les résultats donnés sur le tableau 3.2 et la formule 2.1.

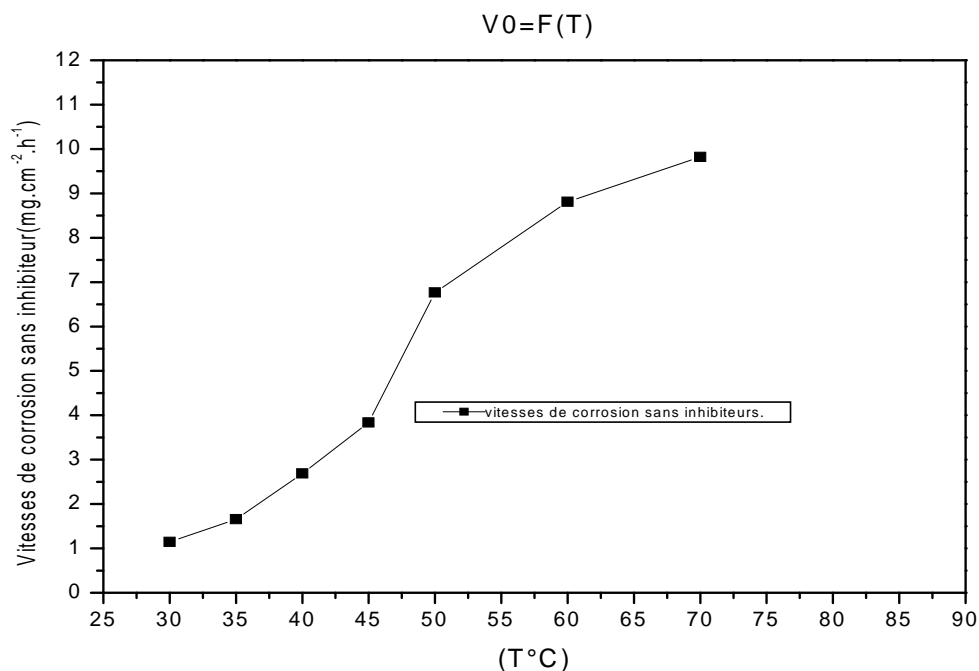


Figure 3.3. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H_2SO_4 (0,1 M), sans inhibiteur.

Les résultats du tableau (3.2) et de la figure (3.2) montrent que:

La vitesse de corrosion est uniformément variable avec l'augmentation de la température de 30°C à 70°C. Le mouvement de corrosion est accéléré à partir de $T=45^\circ C$ supposée comme un point d'inflexion ou l'attaque du métal est accentué par l'agressivité de $H_2SO_4(0.1M)$ à chaud. Le métal perd sa résistance mécanique au fur et à mesure avec l'agressivité thermique du milieu. La température joue un rôle intrinsèque agissant comme un catalyseur du processus de corrosion et ceci, se manifeste amplement sur l'intervalle de température. L'agressivité du milieu prend l'allure d'une droite quasi linéaire de $T=30^\circ C$ à $45^\circ C$ et accélératrice à partir de cette température.

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

Etant donné que la vitesse de la corrosion demeure importante durant toute la période d'immersion provoquant une fragilisation du métal. La protection de ce dernier par une méthode appropriée demeure une nécessité absolue. Dans ce sens, on a utilisé la méthionine comme un produit inhibiteur de corrosion avec des concentrations allant de 5 à 400 ppm à

différentes températures de 30 à 70 °C. Le temps d'immersion du métal dans la solution corrosive est fixé à trois (03) heures.

A) Effets de concentration et de la Température.

Les résultats relatifs à la vitesse de la corrosion en fonction de la température et de la concentration de la méthionine, obtenus par gravimétrie, sont résumés dans le tableau (3.3) en annexe. Les résultats du tableau et des figures. (3.4 et 3.5), montrent que la vitesse de la corrosion est affaiblie, après l'application de l'inhibiteur (Méthionine), à n'importe quelle température et pour toutes les concentrations.

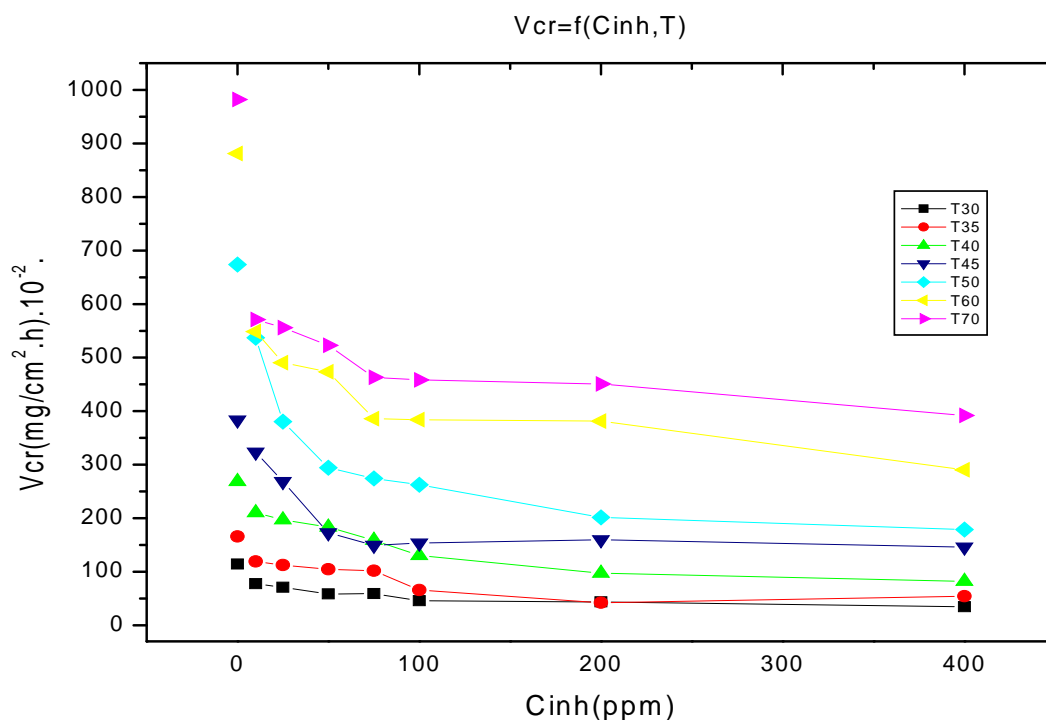


Figure 3.4. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier DC06EK en contact d'une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de Différentes températures de la méthionine.

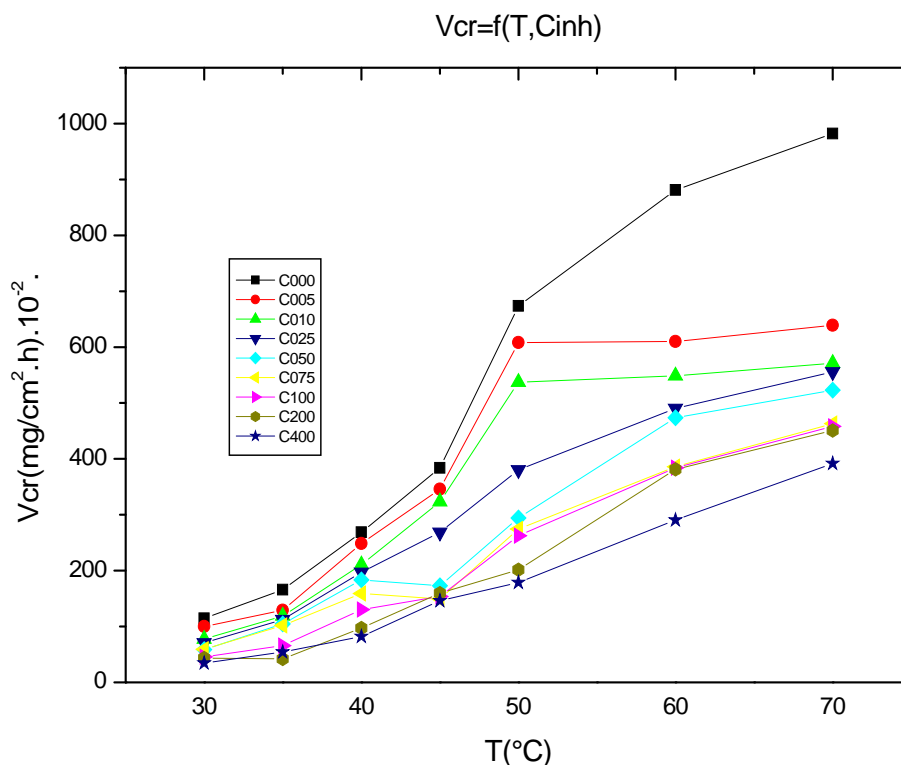


Figure 3.5. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l’acier DC06EK en contact d’une solution H₂SO₄ (0,1 M), en présence de différentes concentrations de La méthionine.

D’autre part, l’efficacité d’inhibition (formule. 2.2) en fonction de la concentration de l’inhibiteur et pour différentes températures est consignée dans le tableau (3.4) ci-dessous.

Tableau.3. 4. Evolution de l’efficacité inhibitrice, de la corrosion de l’acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1 M) en fonction de températures et pour différentes.

Cinh (ppm)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
5	12.25	22.07	7.48	9.85	9.70	30.76	34.93
10	32.25	28.21	21.67	15.72	20.26	37.72	41.85
25	38.11	32.15	24.08	29.98	43.55	44.34	40.30
50	48.77	36.91	31.68	54.93	56.33	46.26	46.74
75	48.25	38.60	40.86	56.78	59.27	56.10	52.83
100	59.96	60.31	51.49	59.96	61.04	56.40	53.33
200	61.89	74.61	63.81	63.61	70.06	56.71	54.11
400	69.67	67.31	69.40	61.91	73.44	67.04	60.09

Les courbes des figurent (3 ,6 et 3,7), relatives aux résultats du tableau (3.4), sont illustrées en annexe. Ils montrent que l'efficacité d'inhibition s'accroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour toutes les températures. Le meilleur taux d'inhibition est 73.44% obtenu pour une dose de 400 ppm en méthionine à T=50°C. D'autre part, on remarque que pour la même dose, le pouvoir d'inhibition de la corrosion diminue avec l'élévation de la température. La résistance du métal à la corrosion diminue avec l'augmentation de la température, ce qui explique la liaison faible métal-Méthionine d'origine électrostatique. On dit que la méthionine est physisorbée à la surface de l'acier.

3.5. Effet de synergie.

3 .5.1. Mesure gravimétrique(en présence de NaI).

Nous étudions ici, l'effet de NaI sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu d'acide H₂SO₄ (0,1 M), en absence et en présence de différentes concentrations de l'acide aminé (Méthionine).L'ajout de 5 ppm en NaI est étudié, à différentes températures, en absence et en présence de différentes concentrations de la méthionine. Le tableau (3.5) (en annexe) et la figure (3.8), Montrent les résultats relatifs à la vitesse de corrosion à différentes températures, obtenus par le blanc H₂SO₄ (0,1 M) + 5 ppm de NaI.

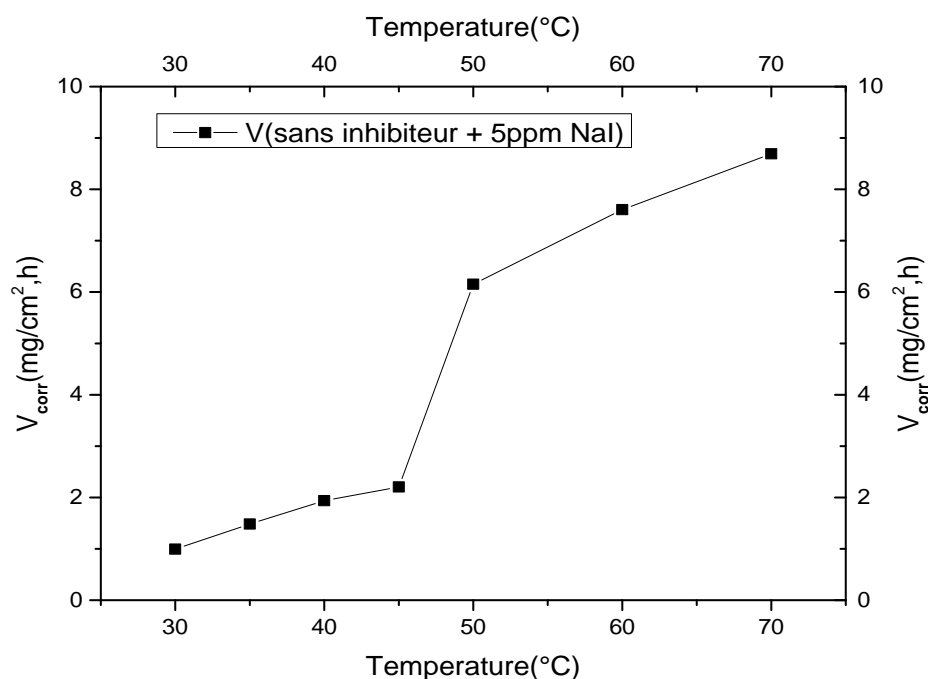


Figure 3.6. Vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier DC06EK dans la solution H₂SO₄ (0,1 M) + 5 ppm (NaI).

Les résultats obtenus, montrent que : La réduction de la vitesse de corrosion est expliquée par l'effet inhibiteur qui peut exercer le produit NaI. Elle cesse d'augmenter avec L'accroissement de la température et surtout à T=50°C. Les valeurs de la vitesse de corrosion, donnée en mm.an⁻¹, indiquent que le métal est faiblement résistant à la corrosivité du milieu. L'adjonction de différentes concentrations en méthionine + 5 ppm de NaI à la solution corrosive de H₂SO₄ (0.1M), au contact de l'acier DC06EK, a donné les résultats qui sont représentés sur le tableau (3.5) (voir l'annexe), et les figures (3.9) & (3.10).

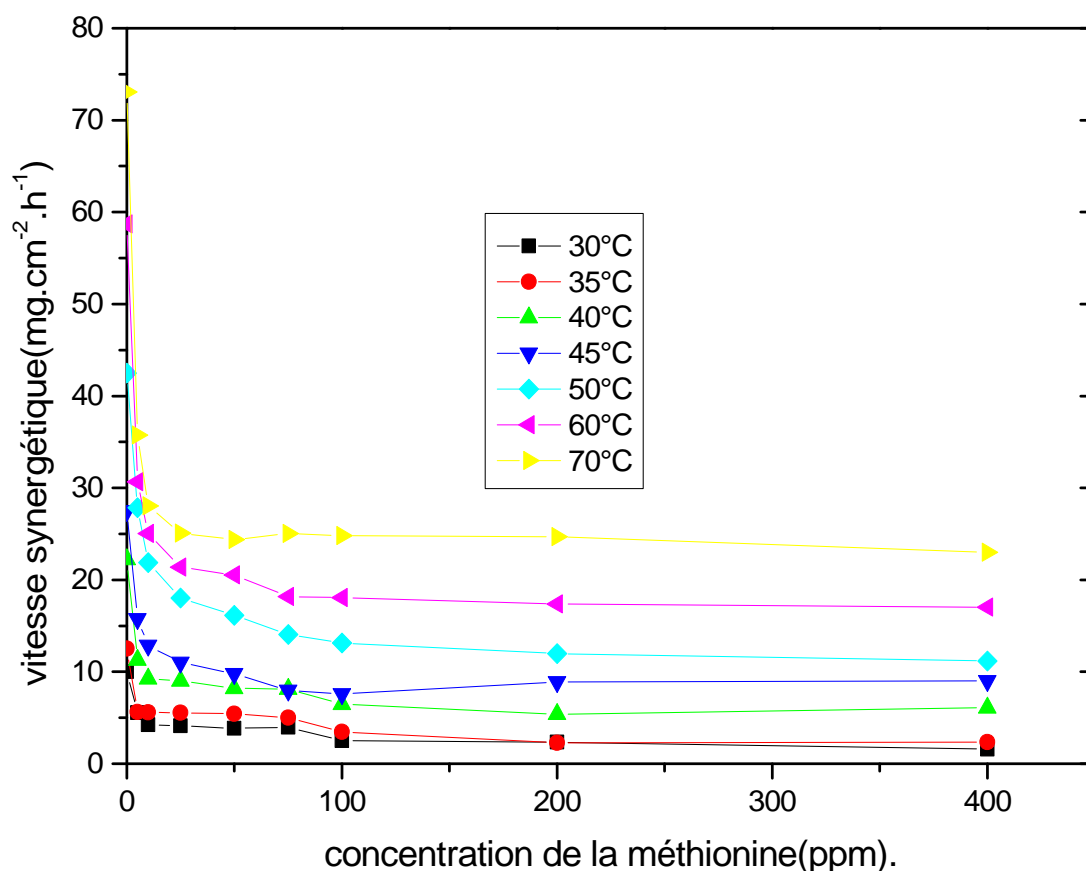


Figure 3.7. Variation de la vitesse synergique en fonction de la concentration de la méthionine à différentes températures.

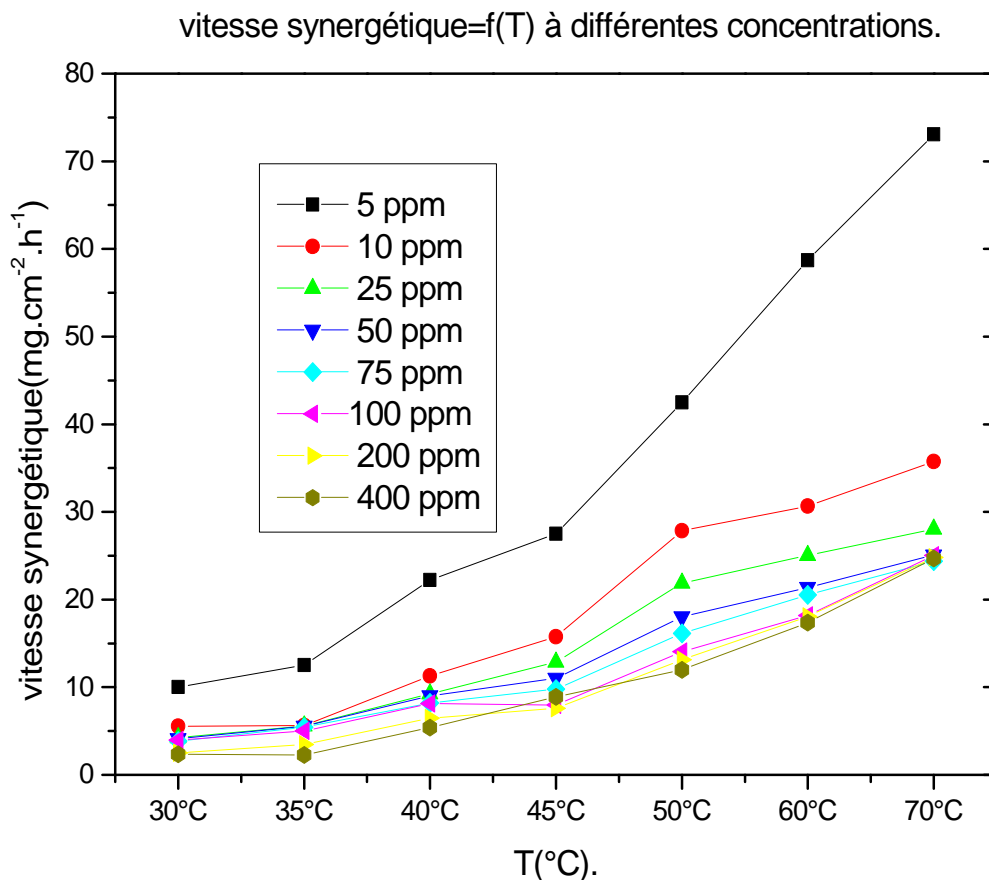


Figure 3.8. Variation de la vitesse synergique en fonction de la température à différente concentration de la méthionine.

Les résultats du tableau 3.5 (Annexe) et des figures (3.9 et 3,10), montrent que la vitesse de corrosion est affaiblie, après l’application de l’inhibiteur (méthionine) et pour toutes les concentrations. Par contre, cette vitesse augmente en fonction de la température même en présence du produit inhibiteur. Dans tous les cas, la vitesse de corrosion diminue après l’ajout du NaI et pour toutes les concentrations du produit inhibiteur. Cette diminution est peut être expliquée par l’effet de synergie qu’exerce le produit NaI.

Le tableau 3.6, ci-dessous, et les figures (3,11 et 3,12) (en annexe) montrent les résultats de l’efficacité d’inhibition en fonction des concentrations de la méthionine, à différentes températures et en présence de 5 ppm en NaI.

Tableau 3.5. Efficacité synergique en fonction de la concentration de la méthionine + 5 ppm NaI, à différentes températures.

C (ppm)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
5	43.51	54.99	49.12	42.73	34.52	47.75	47.75
10	57.88	55.31	58.44	53.27	48.49	57.38	61.60
25	58.88	55.71	59.48	59.89	57.62	63.58	65.68
50	61.48	56.5	63.08	64.44	62.00	65.04	66.61
75	60.28	59.94	63.44	70.98	66.94	69.03	65.75
100	75.15	72.23	70.82	72.44	69.13	69.20	66.06
200	76.46	81.80	75.78	67.71	71.81	70.40	66.21
400	84.23	81.24	72.62	67.20	73.69	71.00	68.54

Les résultats du tableau 3.6 et les figures (3,11 et 3,12) (en annexe) démontrent que le taux de recouvrement de la surface métallique par 400 ppm de méthionine passait de 69.67% à 84.23 % présentant la quasi-totalité de la surface protégé par cet inhibiteur par le biais du sel NaI et ce, pour l'isotherme 30. On admet expérimentalement le point de coordonnées $(C_{inh}, T_{op}) = (400 \text{ ppm}, 30^\circ \text{C})$ comme optimal. On observe que l'efficacité de synergie diminue avec l'accroissement du facteur température ce qui explique l'instabilité de la couche protectrice, ce phénomène de fragilisation fait appel à la physisorption.

Tableau. 3.6. Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration De méthionine avec et sans NaI (5ppm), à 30 °C.

C _{inh} (ppm) (Méthionine)	Efficacité de corrosion évaluée par gravimétrie	
	Sans NaI	Avec NaI (5ppm)
5	12.25	43.51
10	32.25	57.88
25	38.11	58.88
50	48.77	61.48
75	48.25	60.28
100	59.96	75.15
200	61.89	76.46
400	69.67	84.23

Le tableau 3.6, ci-dessus, montre une certaine amélioration de l'efficacité d'inhibition, en présence de NaI à 30 °C, ceci est expliqué par l'effet de synergie de NaI, exercé sur toutes les concentrations de méthionine

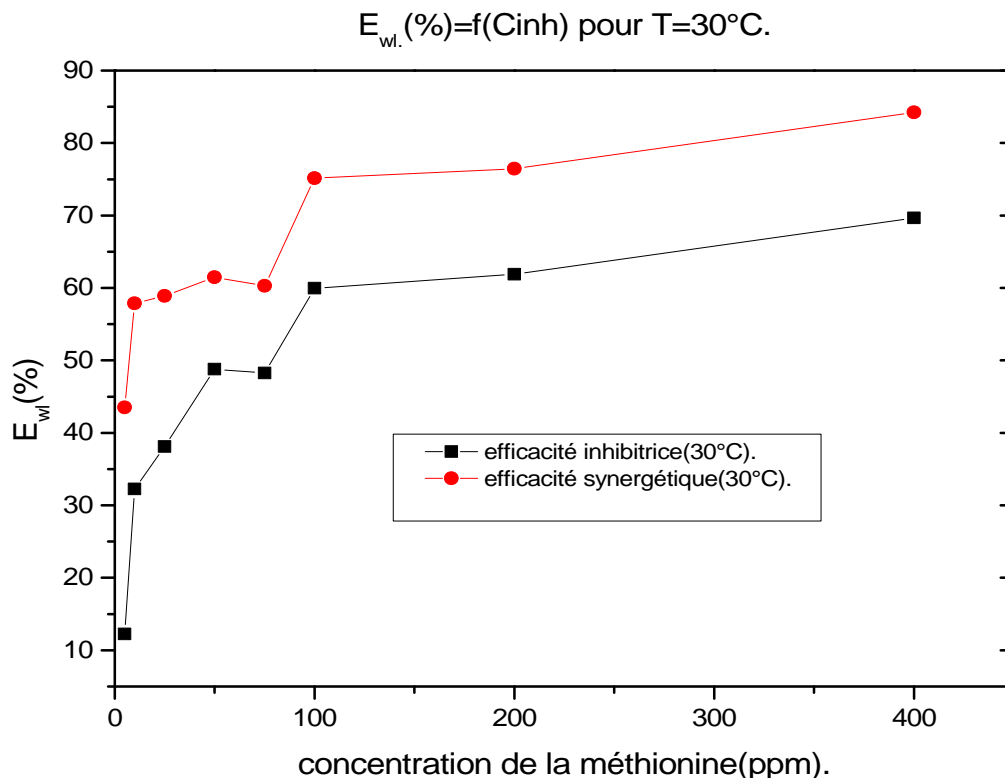


Figure 3.9. Efficacité inhibitrice avec et sans NaI (5ppm), En fonction de la concentration de la méthionine à 30°C.

La figure 3.13, montre clairement l'effet de synergie qu'exerce le NaI dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier.

3.6. Isotherme d'adsorption.

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

3.6.1. Isotherme de Langmuir.

Les figures (3,14 et 3 ,15), présentent la variation de C/θ en fonction de la concentration des produits inhibiteurs sans et avec NaI. Les résultats des valeurs présentés sur le tableau.3.8 sont déduites partir de l'équation de Langmuir :

$$(C/\theta) = C_{inh} + 1/(K) \tag{3.1}$$

Avec:

θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$), aussi appelée taux de recouvrement de la surface.

K : Coefficient d'adsorption. Une constante d'équilibre indiquant l'affinité de l'adsorbat envers la surface. Si K est important l'équilibre se déplace vers l'adsorption et vice versa.

C : Concentration en inhibiteur donnée en moles par litre.

3.6.1.1. Variation du taux d'adsorption avec la concentration inhibitrice.

(Sans NaI).

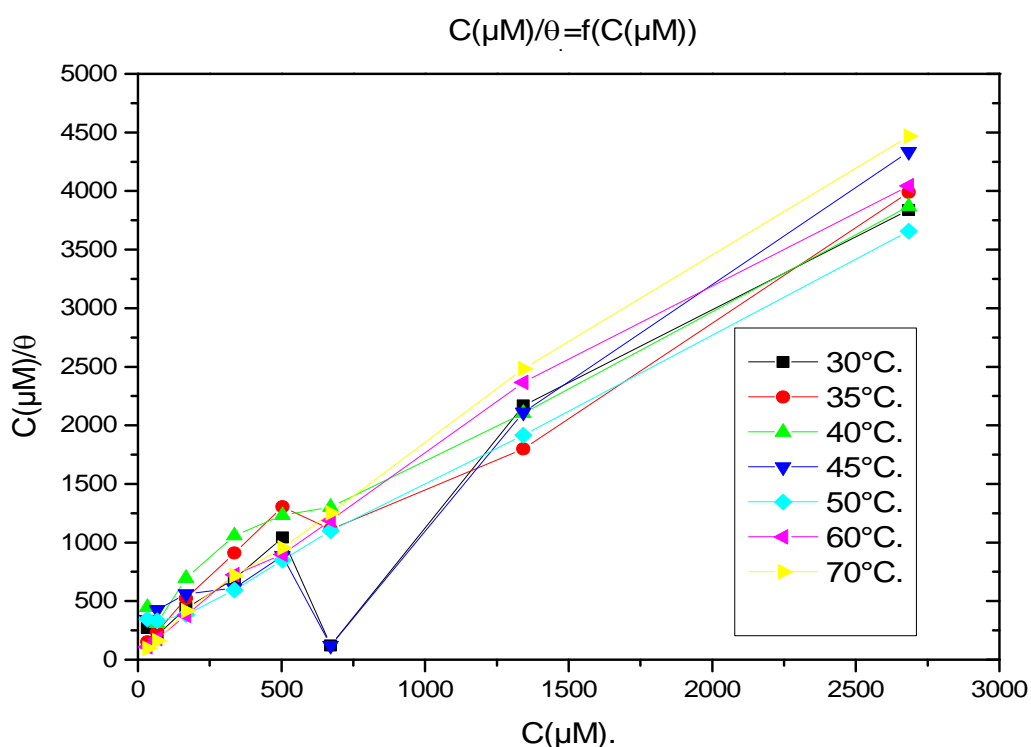


Fig.3.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1 M), en présence de l'inhibiteur méthionine.

$$C/\theta = f(C_{inh})$$

La protection du métal augmente à l'isotherme 70 avec l'accroissement de la concentration de la méthionine jusqu'à un taux maximum d'adsorption de ce produit évalué à $4467.96 \mu\text{M}$. D'autre part, on remarque une stabilité de ce taux figures (3,14 et 3,15), pour toute concentration de la méthionine, par conséquent on peut considérer le dosage de 400 ppm comme concentration optimale.

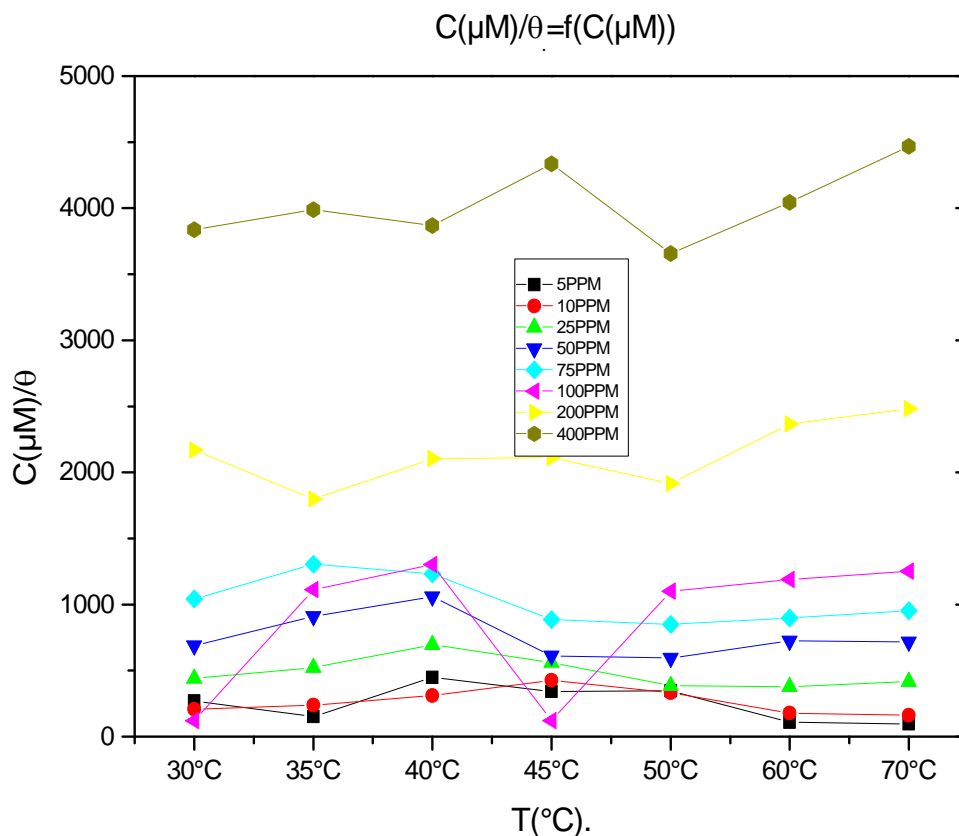


Figure.3.11. Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l’inhibiteur méthionine.
(C/ θ)=f(T)

Toutes les valeurs expérimentales Figure. (3.14) s’ajustent avec le nuage des points vérifiant l’équation de l’isotherme de Langmuir (3.1).L’isotherme de Langmuir constitue une méthode complète, précise et approfondie puisqu’il traite le phénomène de l’inhibition à l’état microscopique, tandis que la méthode gravimétrique s’occupe de l’état macroscopique de l’inhibition.

3.6.1.2. Variation du taux d’adsorption avec la concentration inhibitrice
(Avec NaI).

Les résultats illustrés sur les figures (3,16 et 3,17) confirment que le dosage de 400 ppm en méthionine est une concentration optimale : le taux d’adsorption est stable pour toute température avec un maximum $C/ \theta = 3995.24 \mu\text{M}$ à $T=45^\circ\text{C}$.

Effet synergéque selon langmuir.

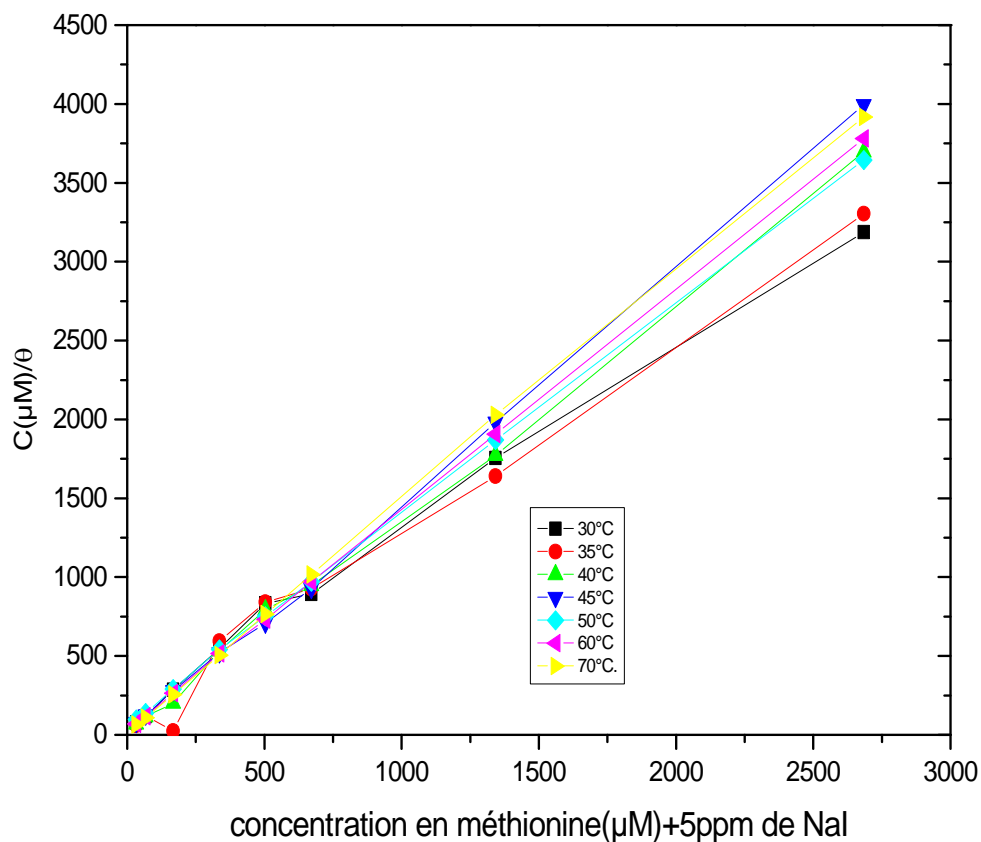


Figure. 3.12. Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l’inhibiteur méthionine+5 ppm de NaI.
 $C/\theta = f(C_{inh})$ pour différentes températures du milieu

T=45°C : Le taux d’adsorption en méthionine s’accroît avec l’augmentation de concentration inhibitrice. Toutes les valeurs expérimentales Figure (3.16) s’ajustent avec le nuage des points vérifiant l’équation de l’isotherme de Langmuir (3.1).

variation du taux d'adsorption synergique avec la température. Model de langmuir.

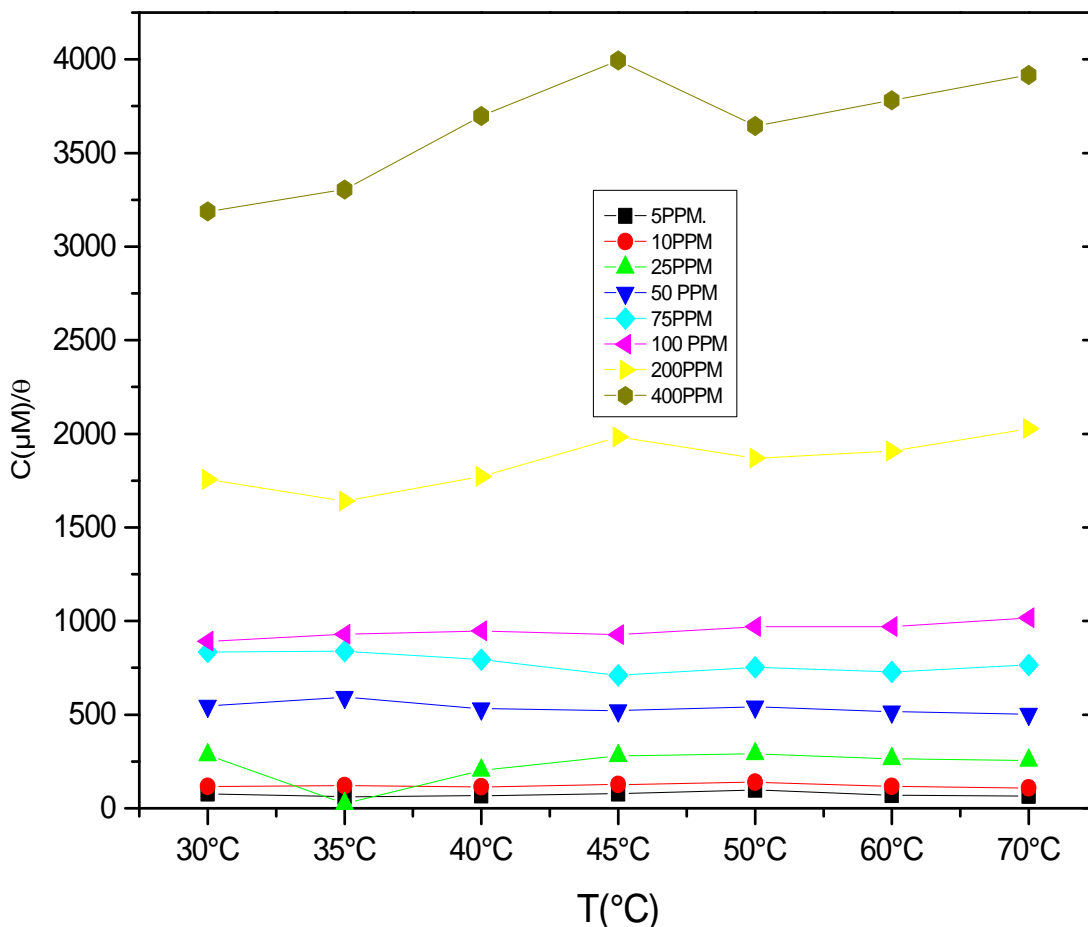


Figure.3.13. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur méthionine. (C/ θ)=f(T) pour différentes concentrations de la méthionine. (+5 ppm de NaI)

Diminution dans le pouvoir d'adsorption après l'apport de 5ppm de NaI ,de 4467.96μM à 39995 μM et déplacement de l'isotherme 70 à l'isotherme 45.D'autre part,onremarque une constance de la concentration optimale(400ppm) avec affaiblissement du pouvoir d'adsorption optimal.

3.7. Paramètres thermodynamique .

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

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

R est la constante des gaz parfaits en J/mol. °K et T la température absolue en ° K. la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/L) [38]. Les valeurs des coefficients d'adsorption (K_{ads}) sont obtenues en extrapolant la droite à l'axe C/. Les tableaux (3,8 et 3,9), montrent que les valeurs des coefficients de corrélation(R^2) sont supérieures à 0.99, ce qui confirme le modèle de Langmuir. D'autre part, les valeurs assez élevées de K_{ads} peuvent être considérées comme une caractéristique d'une forte adsorption de l'inhibiteur sans et avec NaI à la surface du métal.

3.7.1. Paramètres thermodynamiques sans NaI (Isotherme de Langmuir).

Tableau. 3.7. Energie libre de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur sans NaI (Isotherme de Langmuir).

T(°C)	Fig	Equation(C/ =f(C).	R ²	Kad (M ⁻¹).10 ³	ΔG°(kj/mol)	Adsorption
30	III.18a	y= (228.97934)+(1.36084).x	0.9979	5.97	-32.02	Chimi ou physisorption
35	III.18b	y= (268.166) + (1.3575).x	0.9861	5.06	-32.13	Chimi ou physisorption
40	III.18c	y= (450.62092) + (1.3575).x	0.9909	2.83	-28.43	Chimi ou physisorption
45	III.18d	y= (2.1021) + (0.015).x	0.9969	7.14	-34.08	Chimi ou physisorption
50	III.18d	y= (223.4026)+(1.27329).x	0.9992	5.70	-34	Chimi ou physisorption
60	III.18e	y= (157.6396)+(1.47951).x	0.9942	9.38	-36.44	Chimi ou physisorption
70	III.18g	y= (142.2294) + (1.63786).x	0.9975	11.51	-38.12	Chimi ou physisorption

Tableau. 3.8. Enthalpie et entropie standards de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur sans NaI (Isotherme de Langmuir).

Fig	Equation	R ²	ΔH°(kj/mol)	ΔS° (j/mol. °K)	Adsorption
III.19	Y= (-0.18595).x+25.92646	0.827	-25.93	-185.95	exothermique

H^0 et S^0 sont déduites de la formule de Gibbs et Helmholtz $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ (3.3). Les équations des tableaux (3,8 et 3,9) sont représentées en annexe par les figures 3.18 (a, b, c, d, e, f, g) et la figure 3.19.

3.7.2. Paramètres thermodynamique avec NaI(isotherme de langmuir).

Tableau. 3.9. Energie libre de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur avec NaI (Isotherme de Langmuir).

T(°C)	Fig	Equation(C/ =f(C).	R ²	Kad (M ⁻¹).10 ³	ΔG°(kj/mol)	Adsorption
30	III.20a	Y= (1.16728).x+114.85921	0.9973	10.16	-33.36	Chimi ou physisorption
35	III.20b	Y= (1.21874).x+59.90634	0.9935	22.197	-35.91	Chimi ou physisorption
40	III.20c	Y= (1.35714).x+30.95145	0.9991	43.85	-38.27	Chimi ou physisorption
45	III.20d	Y= (1.47781).x+4.97772	0.9996	298.88	-43.93	chimisorption
50	III.20e	Y= (1.33501).x+69.20041	0.9999	19.292	-37.28	Chimi ou physisorption
60	III.20f	Y= (1.39815).x+29.72516	0.99998	47.04	-40.90	chimisorption
70	III.20g	Y= (1.4597).x+23.27108	0.9998	62.73	-42.92	chimisorption

Tableau. 3.10. Enthalpie et entropie standards de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur avec NaI (Isotherme de Langmuir).

Fig	Equation	R ²	ΔH°(kj/mol)	ΔS° (j/mol. °K)	Adsorption
III.21	Y= (-.06238).x+14.39583	0.73	-24.93	-199.5	Exothermique

Les équations des tableaux (3,10 et 3,11) sont représentées en annexe par les figures 3.20 (a, b, c, d, e, f, g) et la figure 3.21. Cette réaction d'adsorption a une tendance chimique que physique, c'est une chimisorption. Elle est spontanée et exothermique. L'apport de 5ppm de NaI a fait diminuer le degré de liberté de la molécule de la méthionine, ce qui résulte une augmentation de son ordre par site de la surface métallique.

3.8. Isotherme de Temkin.

Les figures (3,20 et 3,21), présentent la variation de $\log(\theta/C)$ en fonction de la concentration des produits inhibiteurs sans et avec NaI. Les résultats des valeurs présentés sur le tableau (3.15) sont déduites a partir de la formule de Temkin: $\log(\theta/C) = \theta + \log(Kads)$ (3.4). Ou C (μM) : concentration en méthionine, θ : Efficacité ou taux de recouvrement de surface et Kads (μM⁻¹) : constante de vitesse d'adsorption.

3.8.1. Variation du taux d'adsorption avec la concentration inhibitrice. (Sans NaI).

Le taux d'adsorption en méthionine selon la méthode de Temkin pour l'effet inhibiteur atteint son maximum $\log(\theta/C_{inh})=9.25 \text{ M}^{-1}$, pour une concentration d'inhibiteur supposée

optimale $C_{inh}=5\text{ppm}$ à $T=70^\circ\text{C}$. Figures (3,22 et 3,23)).Le pouvoir d'adsorption en méthionine pour une isotherme constante diminue avec l'accroissement de concentration.

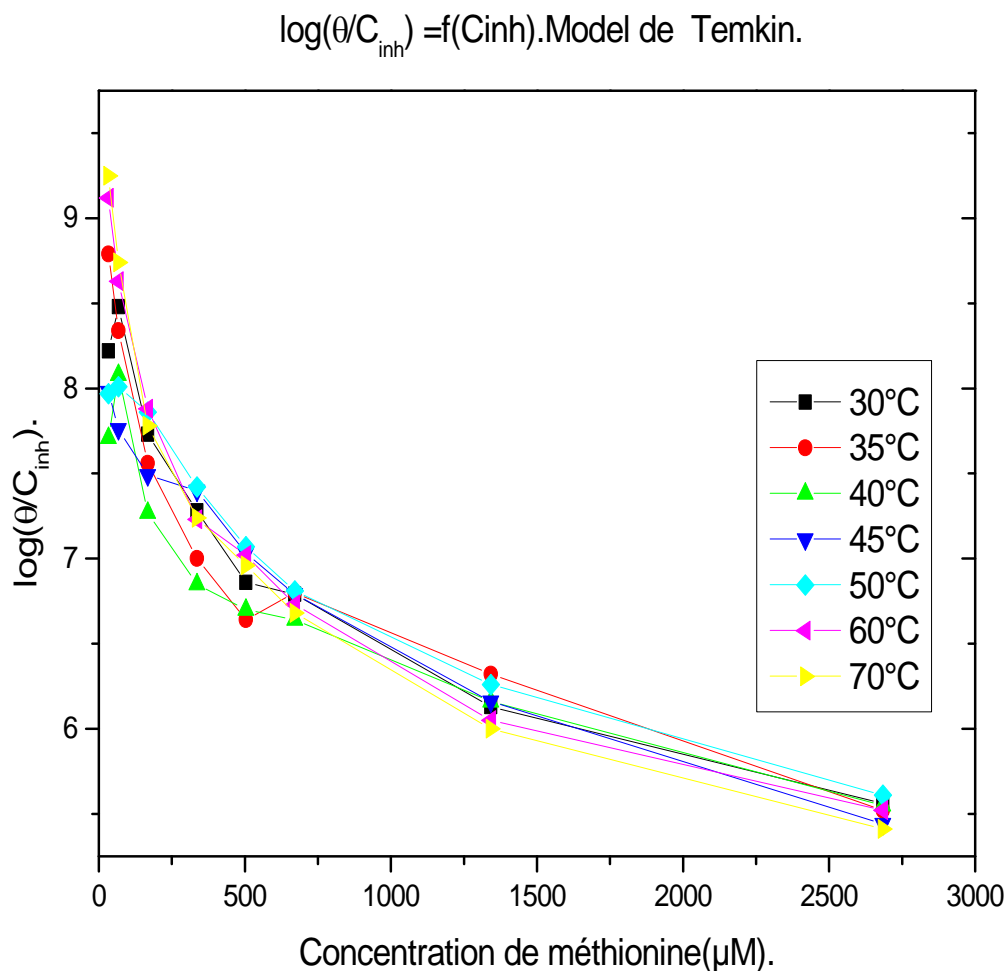


Figure. (3.14). Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H_2SO_4 (0,1 M), en présence de l'inhibiteur méthionine.
 $\text{Log}(\theta/C_{inh})=f(C_{inh})$ pour différentes températures du milieu.

Toutes les valeurs expérimentales figure (3.22) ne s'ajustent pas avec le nuage des points vérifiant l'équation de l'isotherme de Temkin (3.4). Les s valeurs expérimentales vérifient l'équation de Langmuir et elles sont incompatibles à l'équation de Temkin.

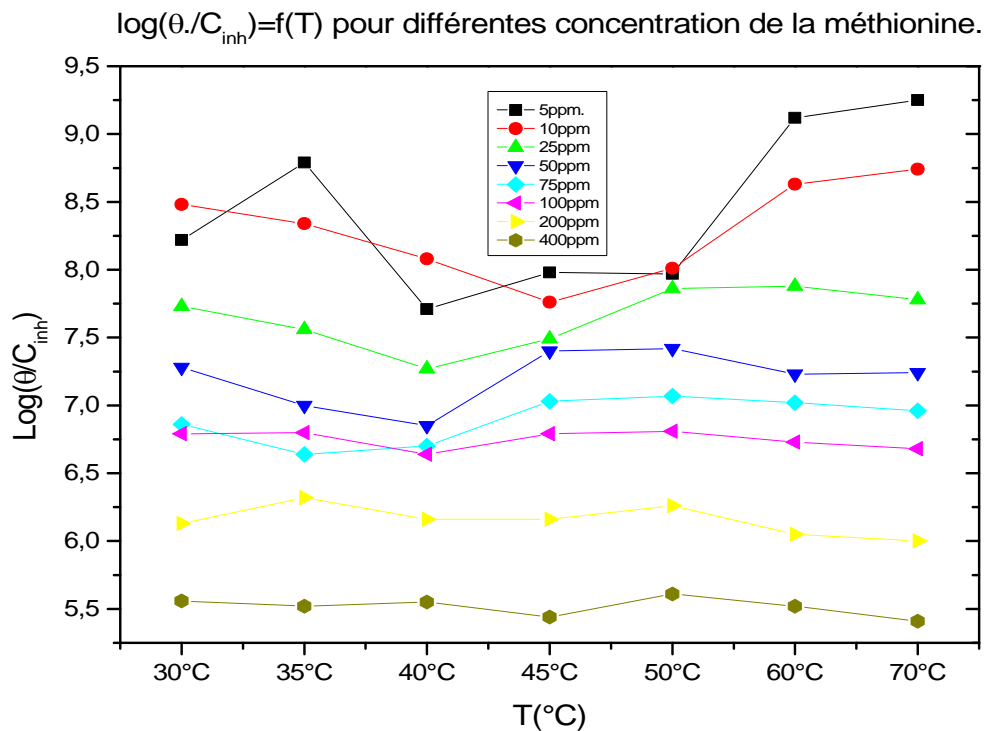


Figure. (3.15). Isotherme d’adsorption de Temkin de l’acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l’inhibiteur méthionine.
 $\text{Log}(\theta/C_{inh})=f(T)$ pour différentes concentrations de méthionine.

3.8.2 Variation du taux d’adsorption avec la concentration inhibitrice (Avec NaI).

Le pouvoir d’adsorption en méthionine est optimal suite à sa stabilité avec l’accroissement de température pour un dosage de 5ppm d’inhibiteur .Il prend une valeur maximale à T=35°C avec une concentration optimale de 5ppm.

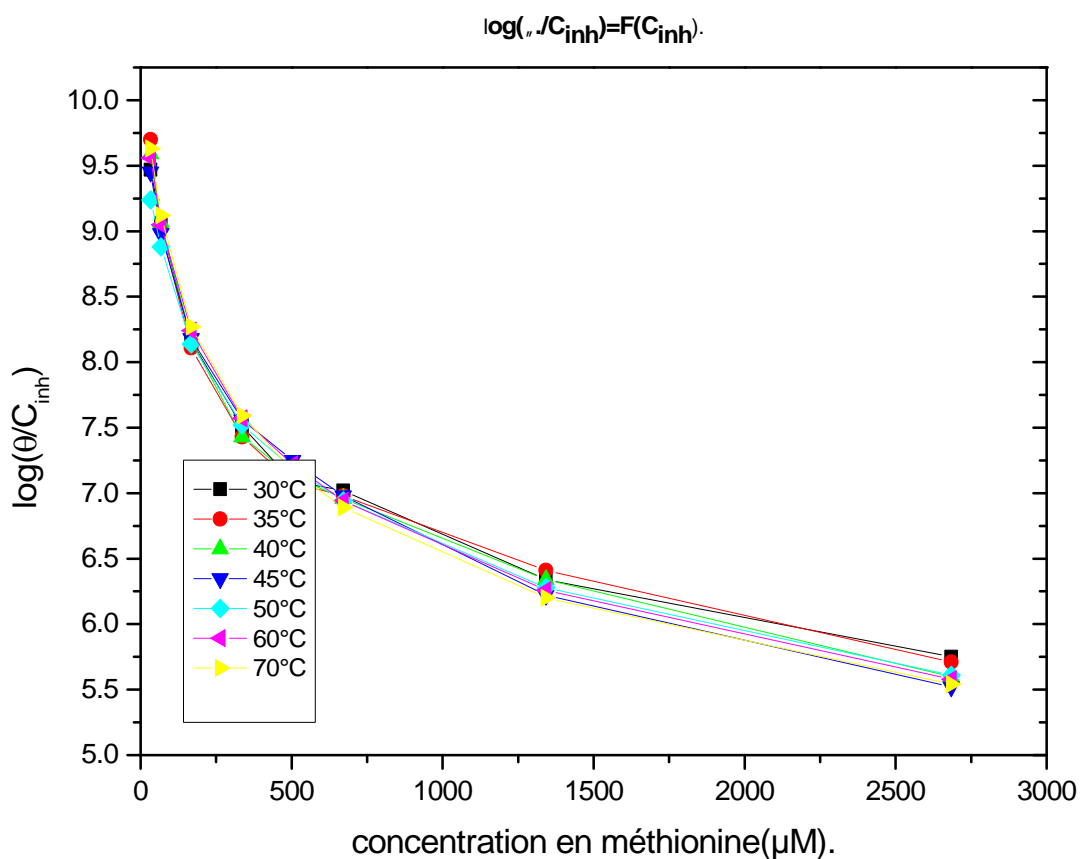


Figure (3.16). Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur méthionine (+5ppm).
 $\text{Log}(\theta/C_{inh})=f(C_{inh})$ pour différentes températures du milieu

Toutes les valeurs expérimentales figure (3.24) ne s'ajustent pas avec le nuage des points vérifiant l'équation de l'isotherme de Temkin (3.4). Les s valeurs expérimentales vérifient l'équation de Langmuir et elles sont incompatibles à l'équation de Temkin.

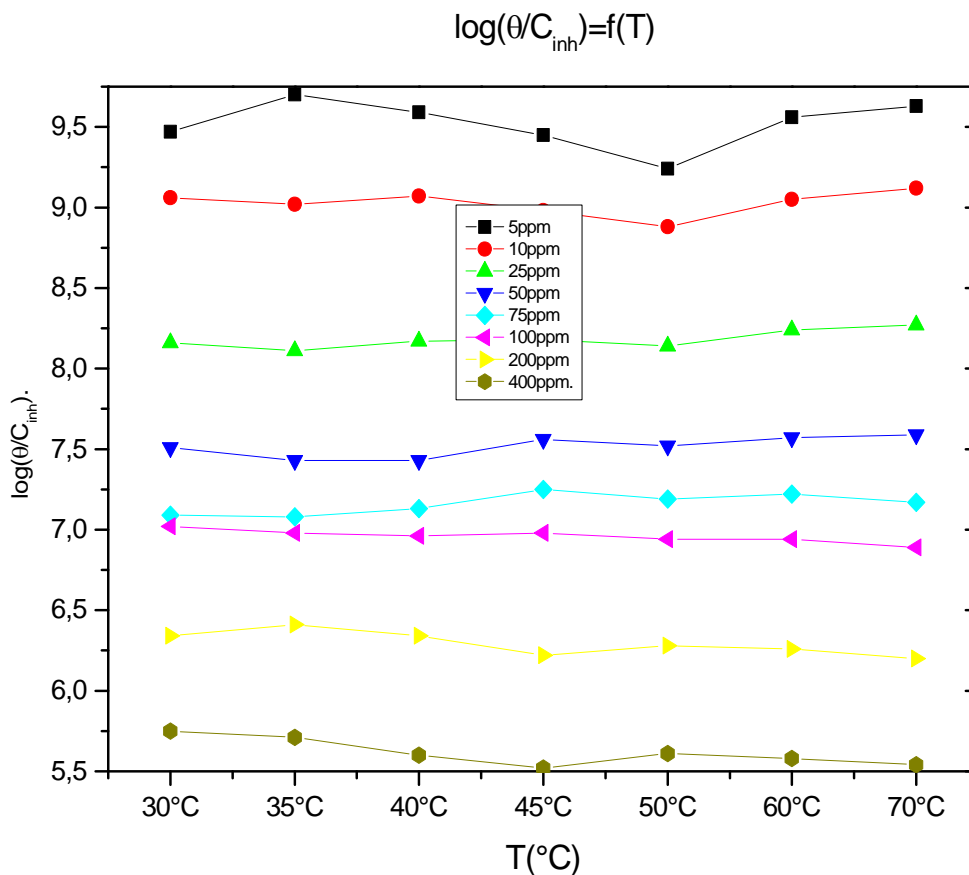


Figure (3.17). Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibiteur méthionine (+5ppm).
Log (θ/C_{inh})=f(T) pour différentes concentrations de méthionine

3.9. Energie d'activation et la loi d'Arrhenius.

Elle est déterminée par l'équation d'Arrhenius :

$$V = A. \text{EXP} (-Ea/R.T). \tag{3.5}$$

Avec :

V. : Vitesse de corrosion (mg.cm⁻².h⁻¹).

Ea : Energie d'activation (kJ/mol).

R : Constante des gaz parfaits(R=8.314 j/mol.K).

T : Température en degré kelvin.

A. : Constante d'Arrhenius.

Les valeurs des énergies d'activités mentionnées dans le tableau ci-dessous sont obtenus graphiquement à partir des équations affines ($\log(V_0)=f(1/T)$) résultantes de la formule d'Arrhenius à l'état exploité $\log(v) = \log(A)-E_a/R.T$. Ces valeurs diffèrent selon le milieu ou le métal est exposé :

- Milieu acide (H_2SO_4 (0.1 M)) : Energie d'activation référentielle notée E_{a0} .
- Milieu inhibiteur (Acide +Méthionine) : Energie d'activation inhibitrice notée E_{ainh} .
- Milieu synergique (Acide+Méthionine+5ppm de NaI) : Energie d'activation synergique notée E_{asy} .

On peut classer les trois types d'adsorptions Méthionine-Métal selon la comparaison d' E_{ainh} , E_{asy} à E_{a0} (Radovici 1965) :

- Physisorption :(E_{ainh}, E_{asy}) $>E_{a0}$, le pouvoir protecteur des inhibiteurs diminue avec l'augmentation de la température. ILS sont incapables de lutter efficacement contre la corrosion suite à leur faible liaison au métal, qui est de nature électrostatiques.
- Chimisorption :(E_{ainh}, E_{asy}) $<E_{a0}$, le pouvoir protecteur des inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la température. Ils sont capables de lutter efficacement contre la corrosion suite à leur forte liaison au métal.
- Réversible :(E_{ainh}, E_{asy}) $=E_{a0}$, le pouvoir protecteur des inhibiteurs demeure constant pour toute température suite à un équilibre d'adsorption avec la désorption.

3.9.1. Energie d'activation sans NaI.

Les valeurs des énergies d'activations sont déterminées a partir des équations affines ($\ln(V)=f(1/T)$) (tableau.3.11) et exploitées graphiquement par la figure (3.18).L'interprétation analytique et graphique est résumée comme suit.

Tableau. 3.11 : Energie d'activation de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur sans NaI.

Cinh (ppm)	Equation ($\log(v)= f(T^{-1} \cdot 10^{-3})$)	Ea (kJ/mol)	R ²	Adsorption
0	$\log(v)= (-5.853) \cdot T^{-3} \cdot 10^{-3} + 21.935$	48.66	0.960	
5	$\log(v)= (-5.138) \cdot T^{-3} \cdot 10^{-3} + 19.485$	42.71	0.924	chimisorption
10	$\log(v)= (-5.361) \cdot T^{-3} \cdot 10^{-3} + 20.006$	44.57	0.927	chimisorption
25	$\log(v)= (-5.212) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 19.519$	44.56	0.923	chimisorption
50	$\log(v)= (-5.522) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 20.365$	46.16	0.964	chimisorption
75	$\log(v)= (-5.189) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 19.129$	43.14	0.968	chimisorption
100	$\log(v)= (-6.126) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 21.926$	50.93	0.972	Chimi ou physisorption
200	$\log(v)= (-6.029) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 21.156$	50.13	0.717	Chimi ou physisorption
400	$\log(v)= (-6.303) \cdot T^{-1} \cdot 10^{-3} + 22.223$	55.12	0.982	Chimi ou physisorption

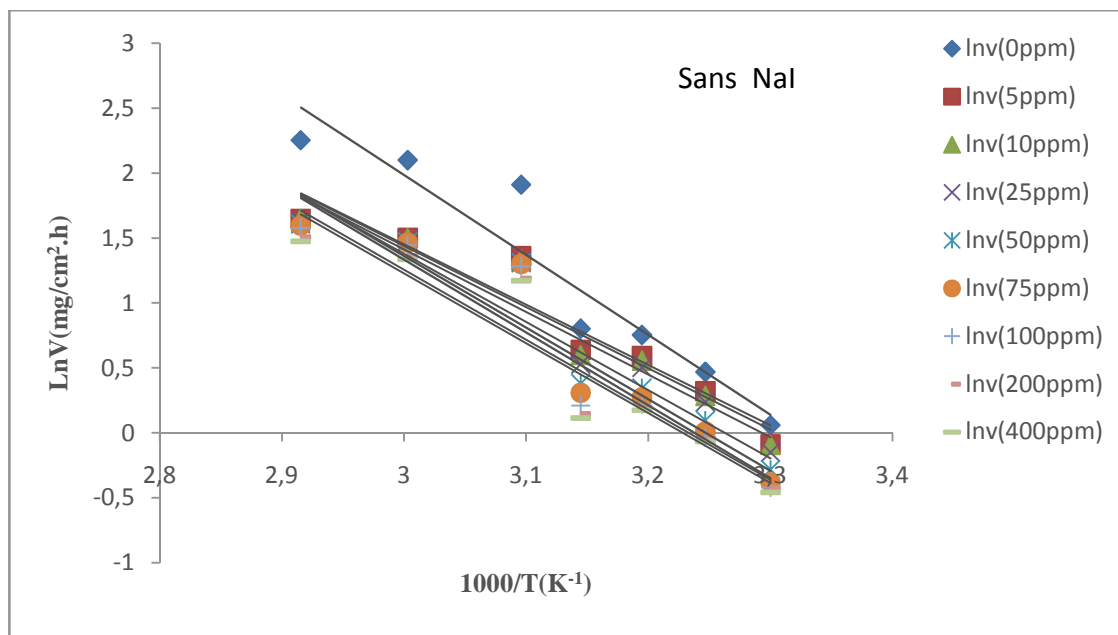


Figure. 3.18. Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibitrice méthionine (sans NaI).

Toutes les droites ($\log(v)=f(1/T)$) à différentes concentrations de méthionine sont ajustées au dessous de la droite ($\log(v)=f(1/T)$) sans méthionine, ce qui confirme la nature chimique ou physique de l'adsorption.

3.9.2. Energie d'activation avec NaI.

Les valeurs des énergies d'activations sont déterminées a partir des équations affines ($\ln(V)=f(1/T)$) (Tableau.3.12) et exploitées graphiquement par la figure (3.19).L'interprétation analytique et graphique est résumée comme suit :

Tableau. 3.12. Energie d'activation de dissolution de l'acier DC06EK dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence d'inhibiteur avec NaI.

Cinh (ppm)	Equation ($\log(v)=f(T^{-1}.10^{-3})$)	Ea (kJ/mol)	R ²	Adsorption
0	$\log(v)= (-5.352). T^{-1}.10^{-3}+20.066$	44.49	0.979	
5	$\log(v)= (-5.347). T^{-1}.10^{-3}+19.425$	44.46	0.946	chimisorption
10	$\log(v)= (-5.184). T^{-1}.10^{-3}+18.714$	43.10	0.953	chimisorption
25	$\log(v)= (-4.815). T^{-1}.10^{-3}+17.467$	40.04	0.964	chimisorption
50	$\log(v)= (-4.870). T^{-1}.10^{-3}+17.569$	40.49	0.975	chimisorption
75	$\log(v)= (-4.818). T^{-1}.10^{-3}+17.334$	40.05	0.984	chimisorption
100	$\log(v)= (-6.021). T^{-1}.10^{-3}+20.923$	50.06	0.982	Chimi ou physisorption.
200	$\log(v)= (-6.571). T^{-1}.10^{-3}+22.554$	54.64	0.969	Chimi ou physisorption
400	$\log(v)= (-6.904). T^{-1}.10^{-3}+23.538$	57.40	0.958	Chimi ou physisorption

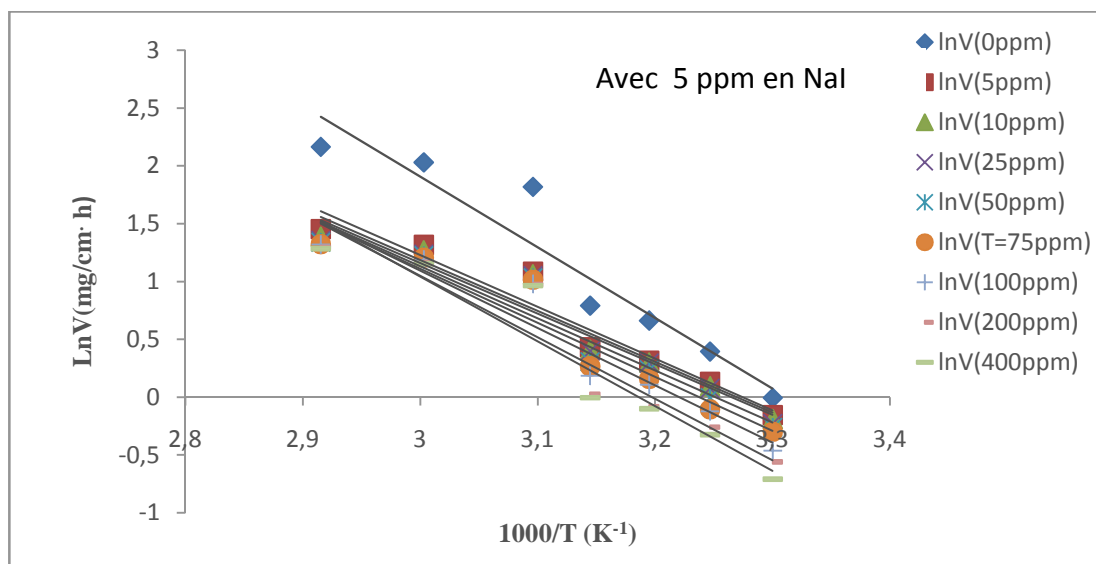


Figure. 3.19. Effet de température sur la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK Dans H₂SO₄ (0,1 M), en présence de l'inhibitrice méthionine (avec NaI)....

Toutes les droites ($\log(v)=f(1/T)$) à différentes concentrations de méthionine sont ajustées au dessous de la droite ($\log(v)=f(1/T)$) sans méthionine, ce qui confirme la nature chimique ou physique de l'adsorption.

3.10. Etude comparative.

Tableau III.14. Comparaison de l'effet inhibiteur (sans NaI) avec l'effet synergique (avec NaI).

Tableau comparatif														
Cinh (ppm)	Effet inhibiteur (Sans NaI)							Effet synergétique (Avec NaI)						
	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
5	12.25	22.07	7.48	9.85	9.70	30.76	34.93	43.51	54.99	49.12	42.73	34.52	47.75	47.75
10	32.25	28.21	21.67	15.72	20.26	37.72	41.85	57.88	55.31	58.44	53.27	48.49	57.38	61.60
25	38.11	32.15	24.08	29.98	43.55	44.34	40.30	58.88	55.71	59.48	59.89	57.62	63.58	65.68
50	48.77	36.91	31.68	54.93	56.33	46.26	46.74	61.48	56.5	63.08	64.44	62.00	65.04	66.61
75	48.25	38.60	40.86	56.78	59.27	56.10	52.83	60.28	59.94	63.44	70.98	66.94	69.03	65.75
100	59.96	60.31	51.49	59.96	61.04	56.40	53.33	75.15	72.23	70.82	72.44	69.13	69.20	66.06
200	61.89	74.61	63.81	63.61	70.06	56.71	54.11	76.46	81.80	75.78	67.71	71.81	70.40	66.21
400	69.67	67.31	69.40	61.91	73.44	67.04	60.09	84.23	81.24	72.62	67.20	73.69	71.00	68.54

L'effet synergique se manifeste amplement sur les isothermes 30, 35,40, 45,60 et 70 tableau(3,14), il agit comme étant un deuxième inhibiteur. Son effet est additif à celui de la méthionine. Pour l'isotherme 50 figure (3.20) et au delà d'un dosage de 300 ppm en méthionine, les deux effets se concordent, ce qui élimine l'effet synergie de NaI figure (3.20).isotherme 50.L'isotherme 50 pour les deux effets est critique, suite à la croissance du pouvoir protecteur du métal contre l'agressivité du milieu avec l'augmentation de la concentration de la méthionine .Cette protection atteint son maximum 73.44% pour une concentration en méthionine supposée optimale de 400ppm.

1) Comparaison de l'effet inhibiteur (sans NaI) avec l'effet synergique (Avec NaI)

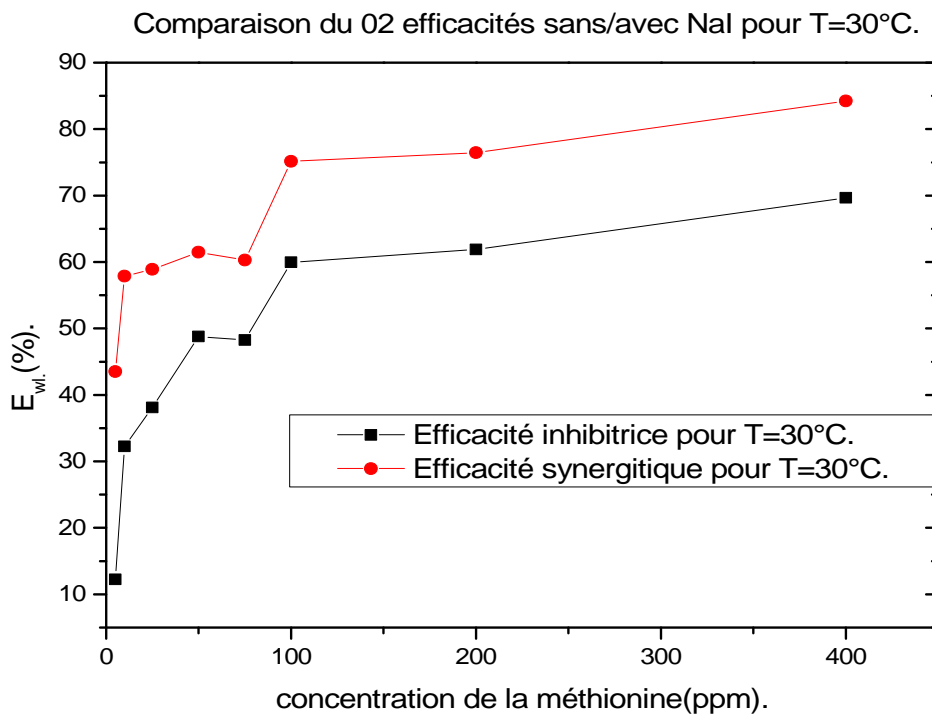


Figure 3.20(a) : Isotherme 30.

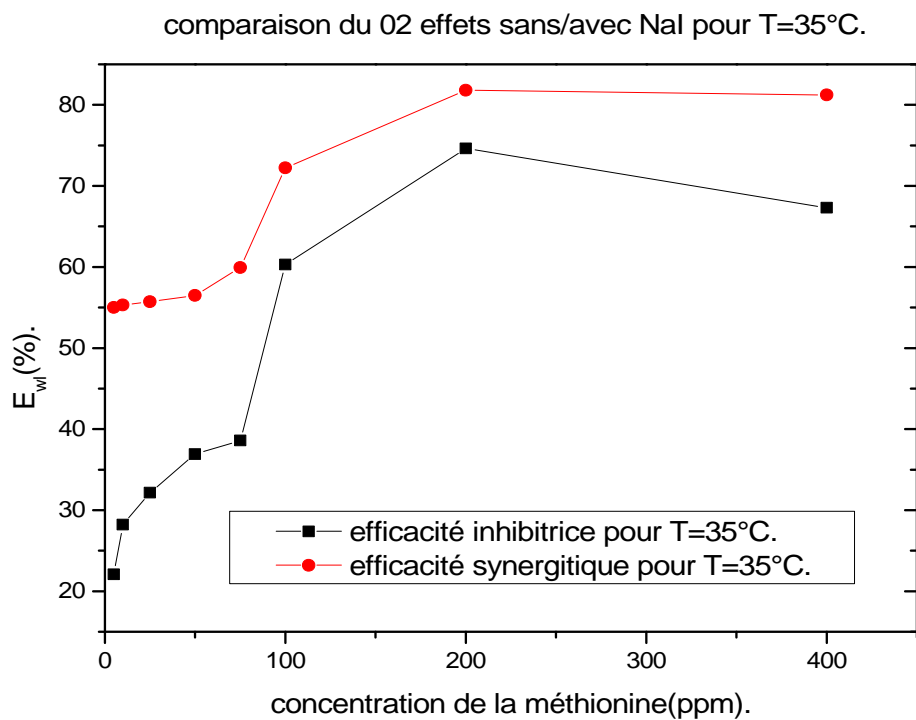


Figure 3.20(b) : Isotherme35

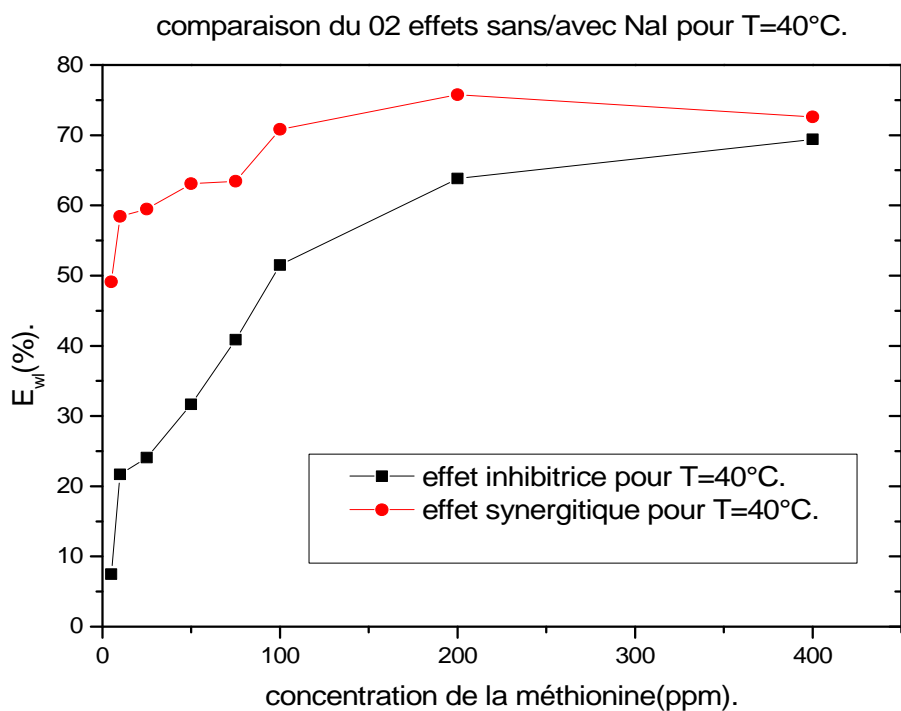


Figure 3.20(c) : Isotherme40

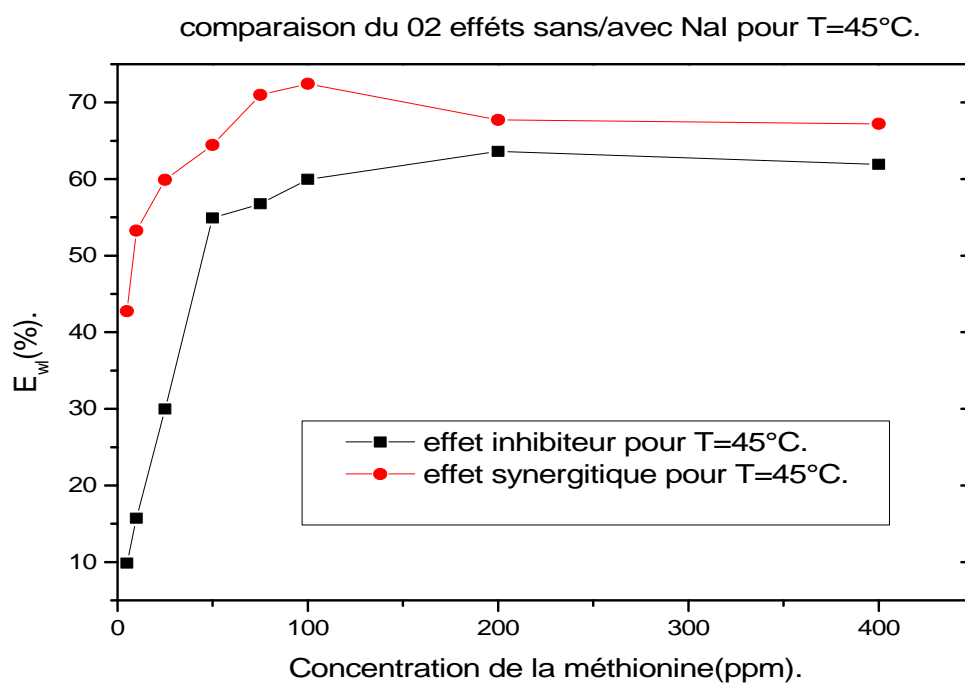


Figure 3.20(d) : Isotherme45.

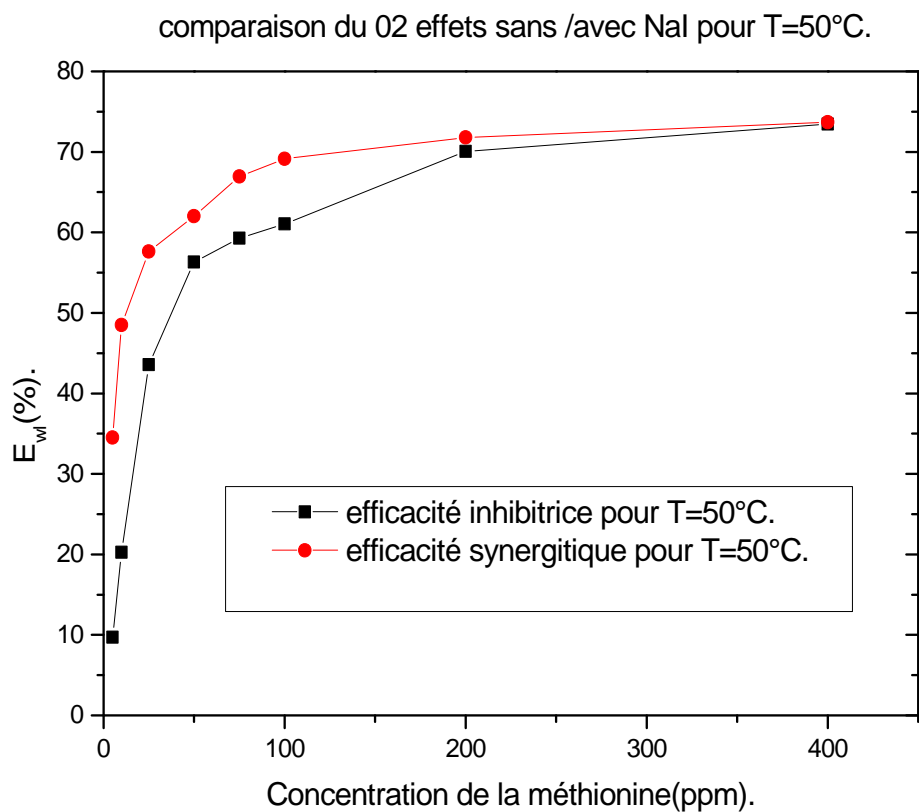


Figure 3.20 (e) : Isotherme50.

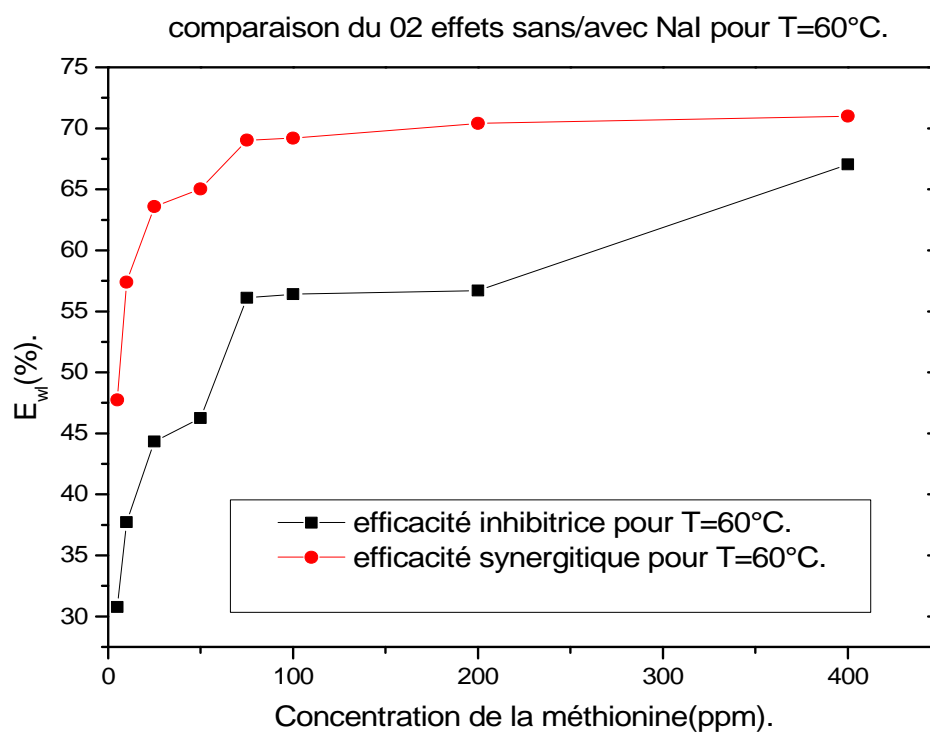


Figure 3.20(f) : Isotherme60

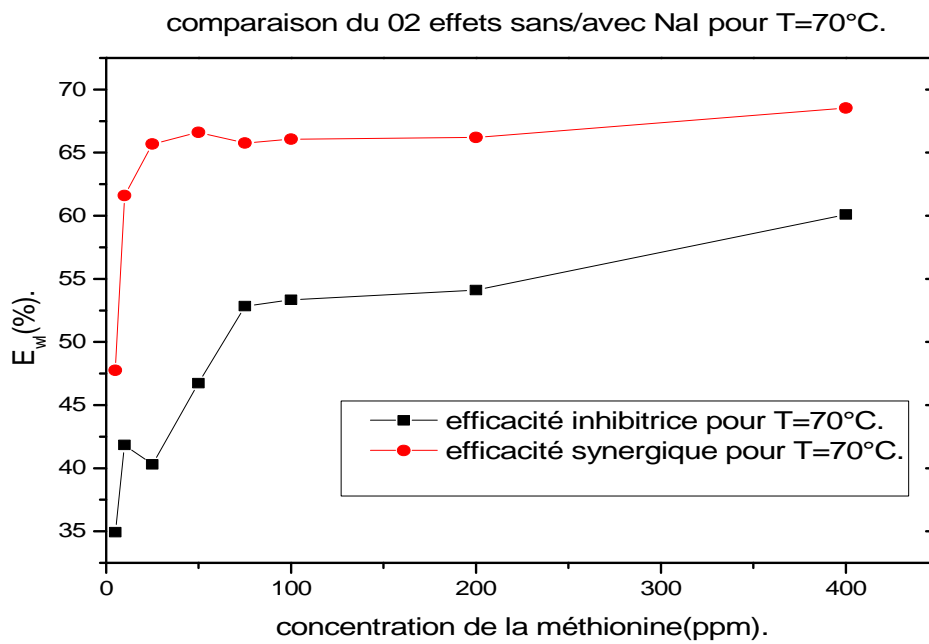


Figure 3.20(g) :Isotherme70

CONCLUSION.

CONCLUSION

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

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

Les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier DC06EK en milieu H_2SO_4 (0.1 M) par gravimétrie montrent que l'élévation de la température fait augmenter la vitesse de corrosion (en absence du produit inhibiteur) de manière remarquable. Les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de la méthionine en eau et en solution corrosive (H_2SO_4 0,1 M) avant et après immersion du métal, à 30°C, indiquent la possibilité de la formation d'un complexe entre les espèces présentes en solution.

D'autre part, des mesures du pH, montrent que l'ajout de la méthionine ne modifie pas les caractéristiques du milieu corrosif, alors un abaissement de la vitesse de corrosion et une certaine protection de la surface métallique sont observés. Dans ce sens, une concentration de 400 ppm du produit inhibiteur (méthionine) a donné une protection de l'ordre de 69.67% à 30 °C (mesures gravimétriques). L'addition de 5 ppm de NaI à cette concentration de la méthionine a fait augmenter la protection du métal à 84.23 %.

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

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

- Elargissement de l'étude aux autres acides aminés.
- Amélioration du taux de protection par l'ajout d'autres composés ayant des effets synergiques.

Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimique et d'analyse de surface par la microscopie MEB

ANNEXE

Tableau 3.1. Évolution du pH des solutions inhibitrices de la méthionine pour différentes Températures, avant et après immersion pendant 3 heures.

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

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

Température	Technique gravimétrique 0 ppm (H ₂ SO ₄ à 0,1M)	
	V (mg/cm ² .h)	V (mm.an ⁻¹)
30°C	1.144	12.70
35°C	1.658	17.60
40°C	2.686	29.71
45°C	3.836	43.95
50°C	6.737	88.86
60°C	8.811	98.18
70°C	9.820	104.93

Tableau 3.3. Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé dans un milieu H₂SO₄ (0.1M), en fonction de la concentration de la méthionine pour différentes températures.

Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie .V _{corr.} (mg/cm ² .h).							
Cinh (ppm)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0.00	1.1440	1.6580	2.6860	3.8360	6.7370	8.8110	9.8220
05.00	1.0010	1.2920	2.4850	3.4580	6.0830	6.1010	6.39
10.00	0.7750	1.1900	2.1040	3.2330	5.3720	5.4870	5.71
5.00	0.7080	1.1250	1.9690	2.6860	3.8030	4.9040	5.5580
50.00	0.5860	1.0460	1.8350	1.7290	2.9420	4.7350	5.23
75.00	0.5920	1.0180	1.5890	1.4950	2.7440	3.8680	4.6320
00.00	0.4580	0.6580	1.3030	1.5360	2.6250	3.8410	4.5830
200.00	0.4360	0.4210	0.9720	1.5970	2.0170	3.8140	4.5060
400.00	0.3470	0.5420	0.8220	1.4610	1.7890	2.9040	3.9190

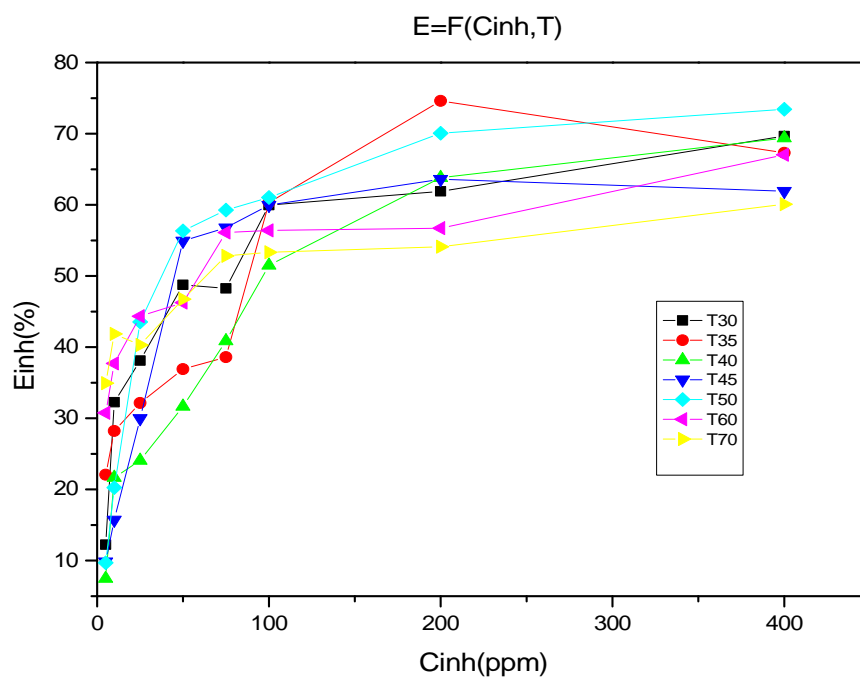


Figure 3.6. Efficacité d'inhibition en fonction de la concentration pour l'acier DC06EK en contact d'une solution H₂SO₄ (0,1 M), en présence de différentes températures de la méthionine.

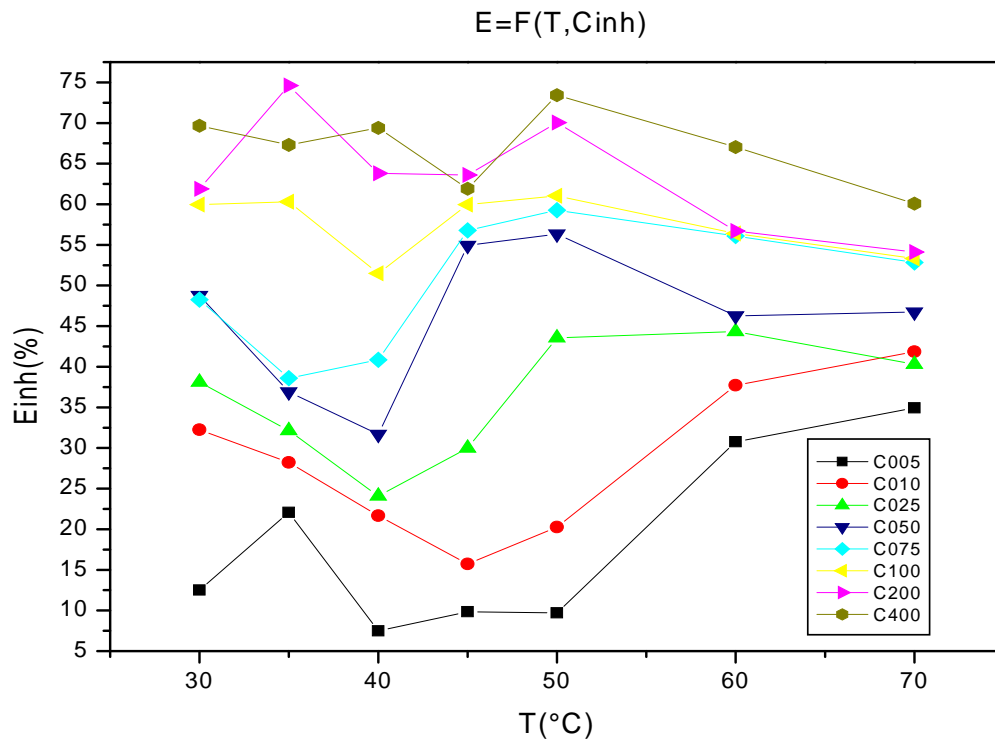


Figure 3.7. Efficacité d’inhibition en fonction de la température pour l’acier DC06EK en contact d’une solution H_2SO_4 (0,1 M), en présence de différentes concentrations de La méthionine.

Tableau 3.4.Évolution de la vitesse de corrosion de l’acier DC06EK à différentes Températures, en absence de l’inhibiteur (méthionine) et en présence de 5 ppm de NaI

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

Tableau.3.5.Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1M), en fonction de la concentration de la Méthionine pour différentes températures.

Vitesse de corrosion évaluée par gravimétrie : (mg.cm ⁻² .h)							
Cinh (ppm)	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	60°C	70°C
0.00	1.1440	1.6580	2.6860	3.8360	6.7370	8.8110	9.8220
05.00	1.0010	1.2920	2.4850	3.4580	6.0830	6.1010	6.39
10.00	0.7750	1.1900	2.1040	3.2330	5.3720	5.4870	5.71
5.00	0.7080	1.1250	1.9690	2.6860	3.8030	4.9040	5.5580
50.00	0.5860	1.0460	1.8350	1.7290	2.9420	4.7350	5.23
75.00	0.5920	1.0180	1.5890	1.4950	2.7440	3.8680	4.6320
100.00	0.4580	0.6580	1.3030	1.5360	2.6250	3.8410	4.5830
200.00	0.4360	0.4210	0.9720	1.5970	2.0170	3.8140	4.5060
400.00	0.3470	0.5420	0.8220	1.4610	1.7890	2.9040	3.9190

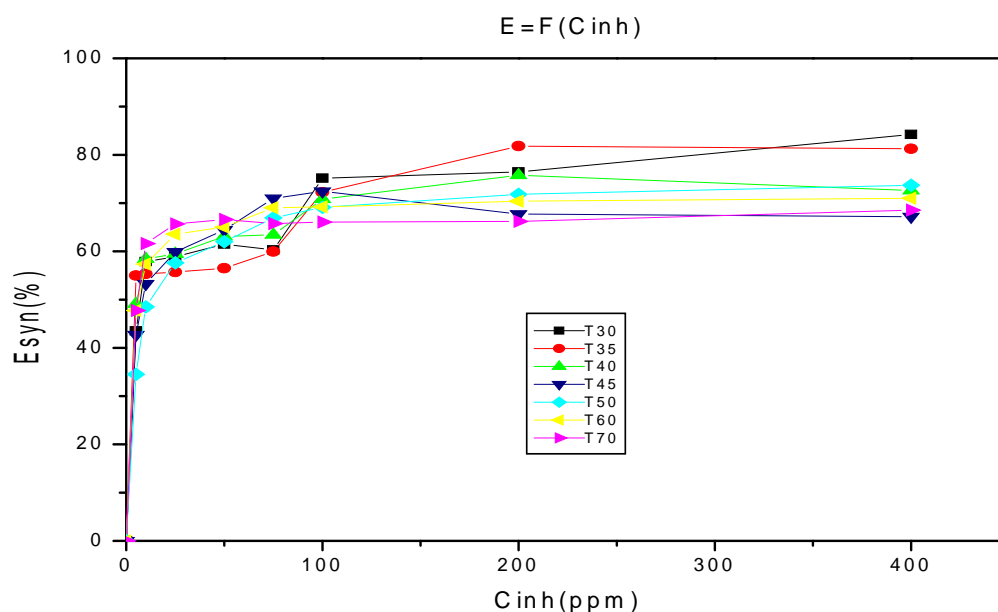


Figure.3.11.Évolution de l'efficacité de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H₂SO₄ (0,1M), en fonction de la concentration de la Méthionine pour différentes températures

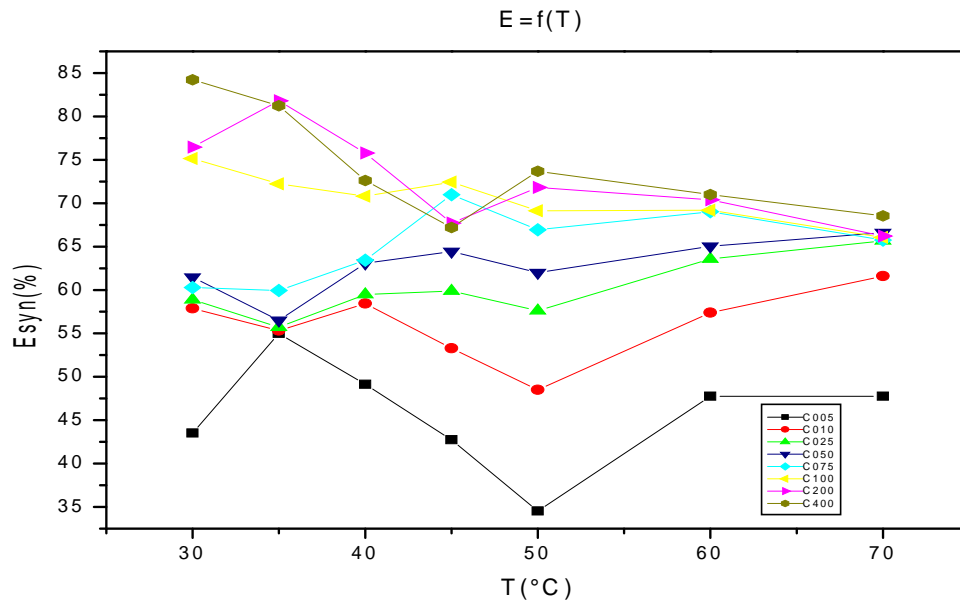


Figure.3.12.Évolution de l'efficacité de corrosion de l'acier DC06EK immergé en milieu H_2SO_4 (0,1M), en fonction de la température pour différentes concentrations de la Méthionine

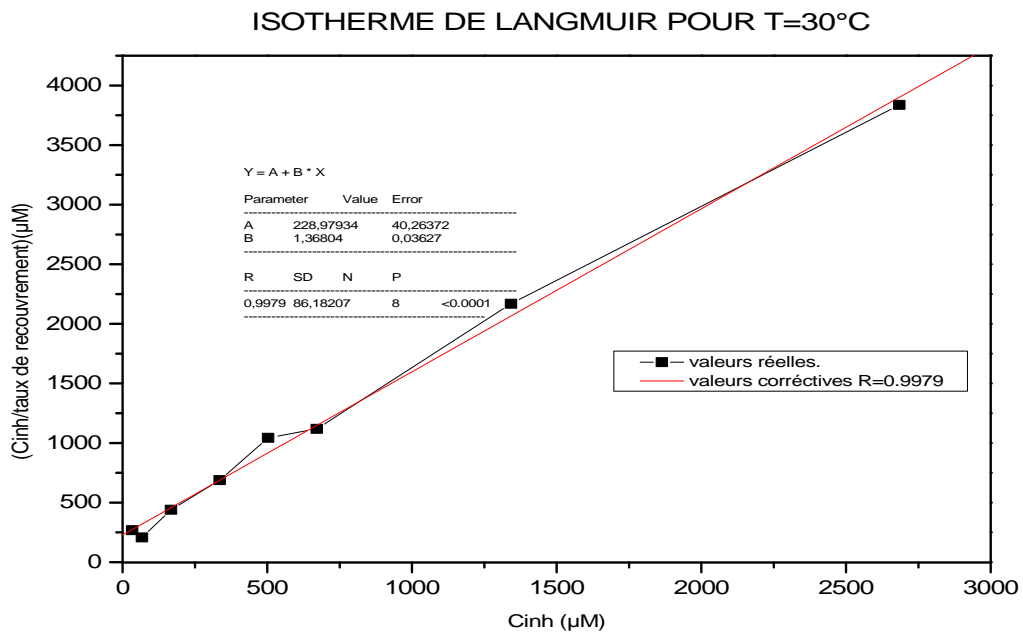


Figure. 3.18a.
 $C (\mu M) / (\theta) = f(C (\mu M))$
 (Isotherme 30)

01/07/2018 19:37:33

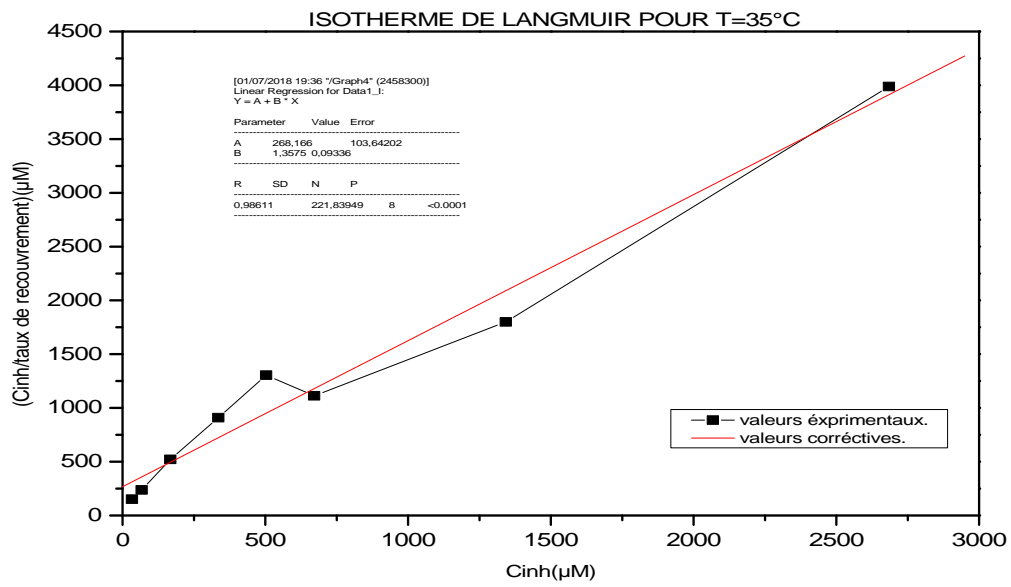


Figure. 3.18b.
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 35)

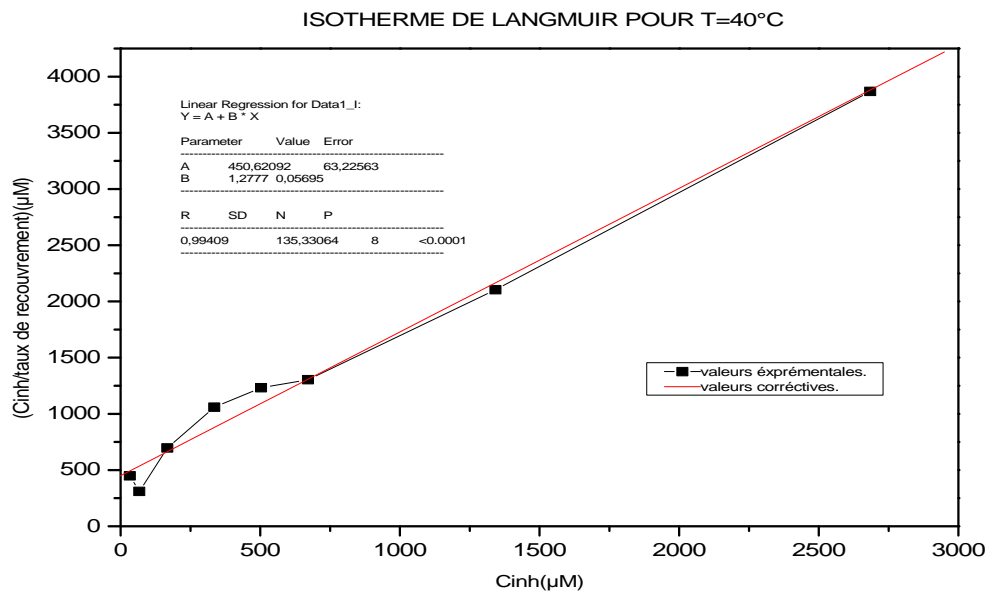


Figure. 3.18c.
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 40).

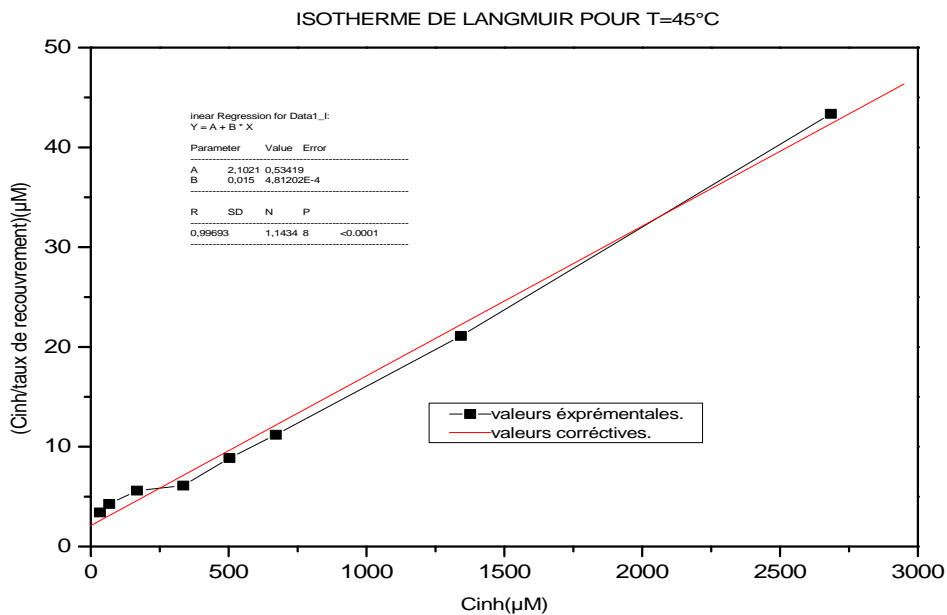


Figure. 3.18d.
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 45).

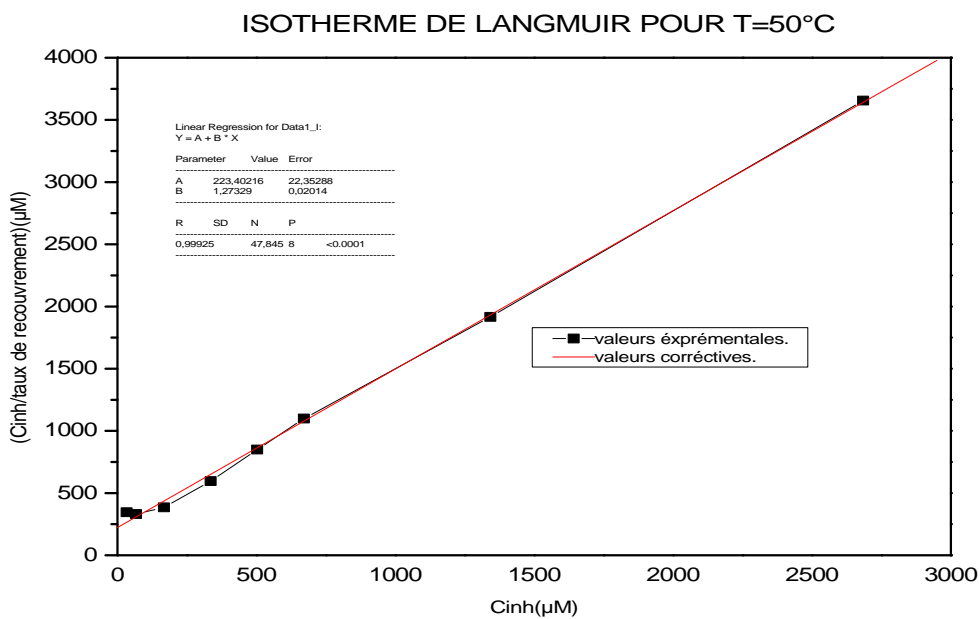


Figure. 3.18e
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 50).

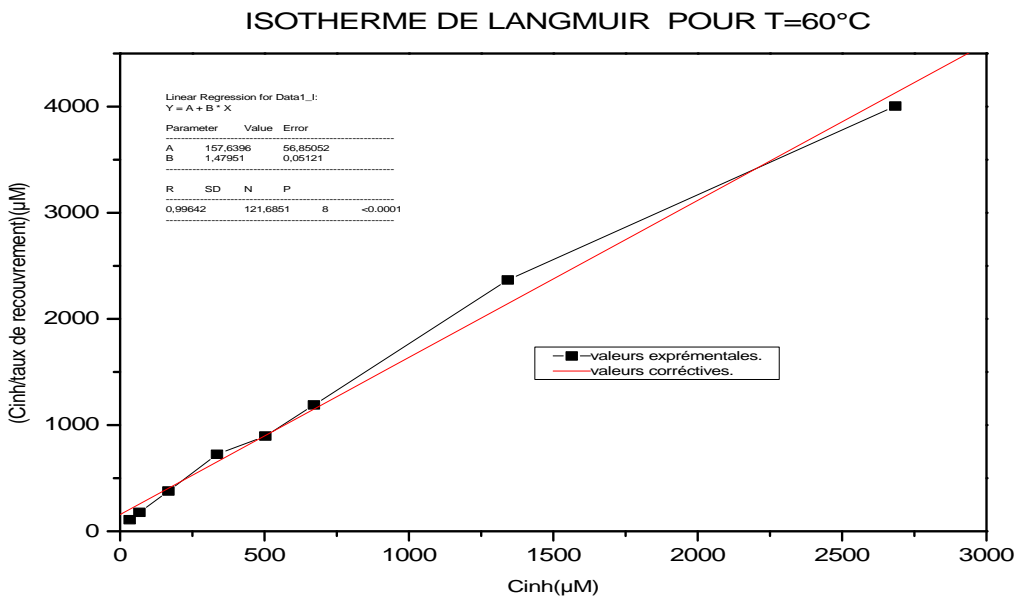


Figure 3.18f.
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 60).

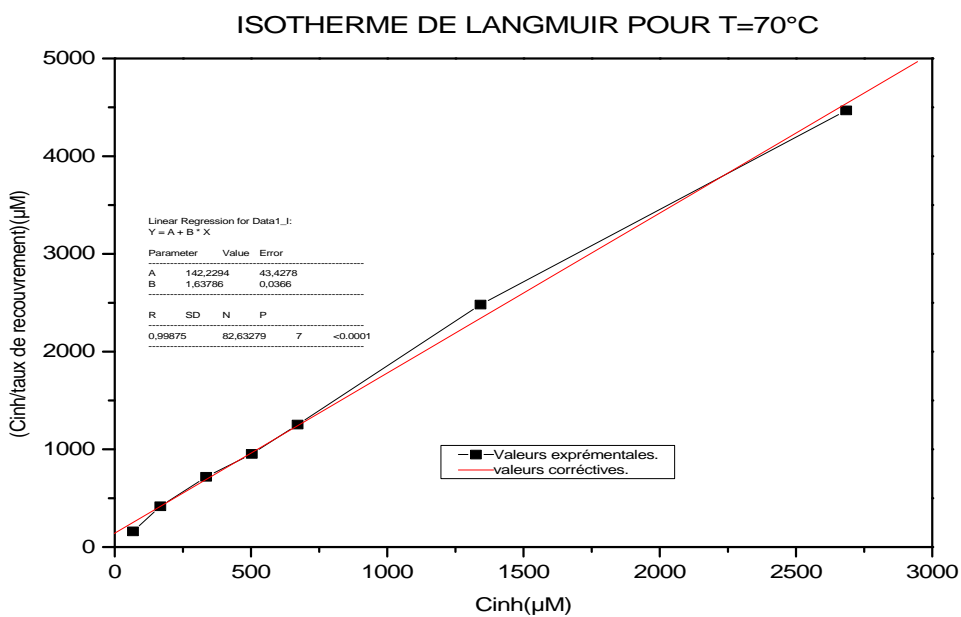


Figure. 3.18.g.
 $C (\mu\text{M}) / (\theta) = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 70).

Tableau 3.19.variation de l'enthalpie libre avec la température
(Effet inhibiteur pour Langmuir).

T (°K)	303	308	313	318	323	333	343
ΔG° (J/Mol)	-23.03	-23.82	-24.89	-23.68	-24.66	-24.04	-24.18

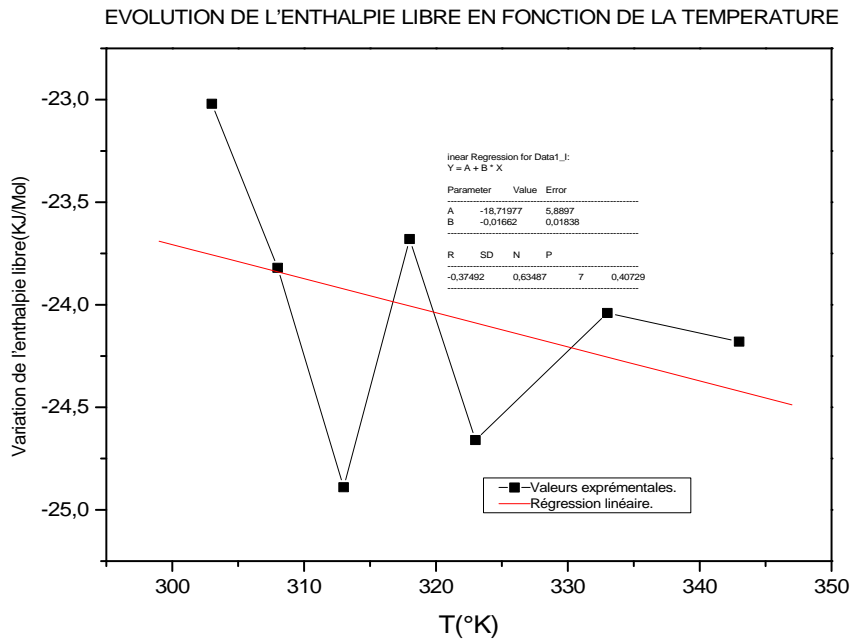


Figure.3.19.variation de l'enthalpie libre avec la température.

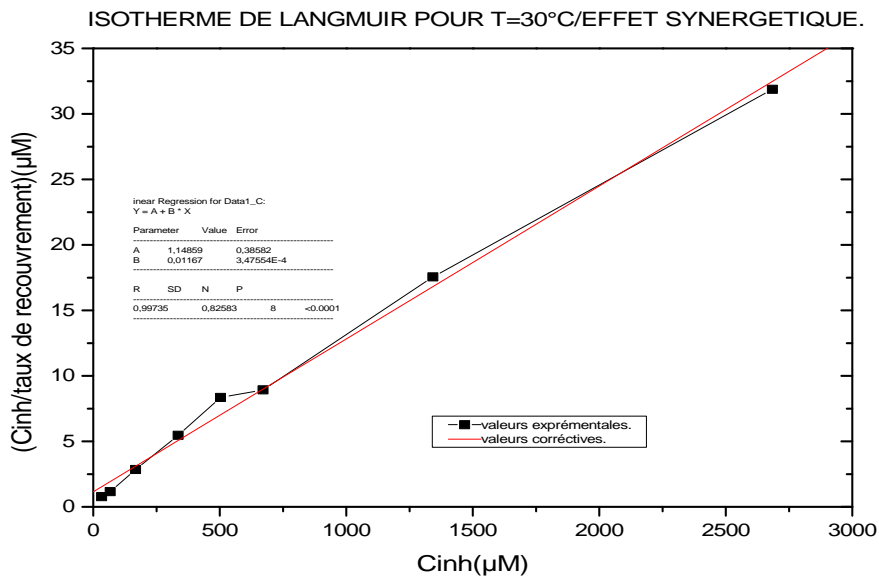


Figure. 3.20 a.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 30).

ISOTHERME DE LANGMUIR POUR T=35°C

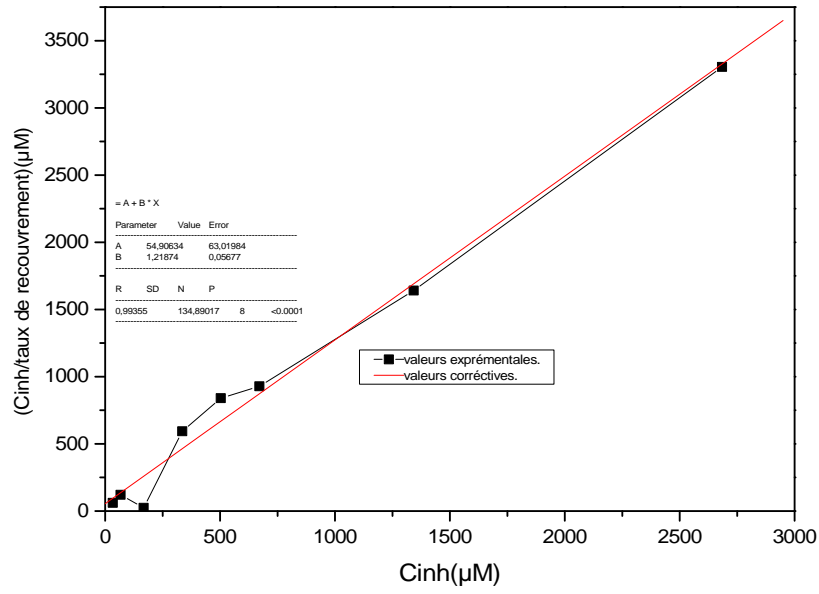


Figure. 3.20b.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C(\mu\text{M}))$
 (Isotherme 35).

ISOTHERME DE LANGMUIR POUR T=40°C

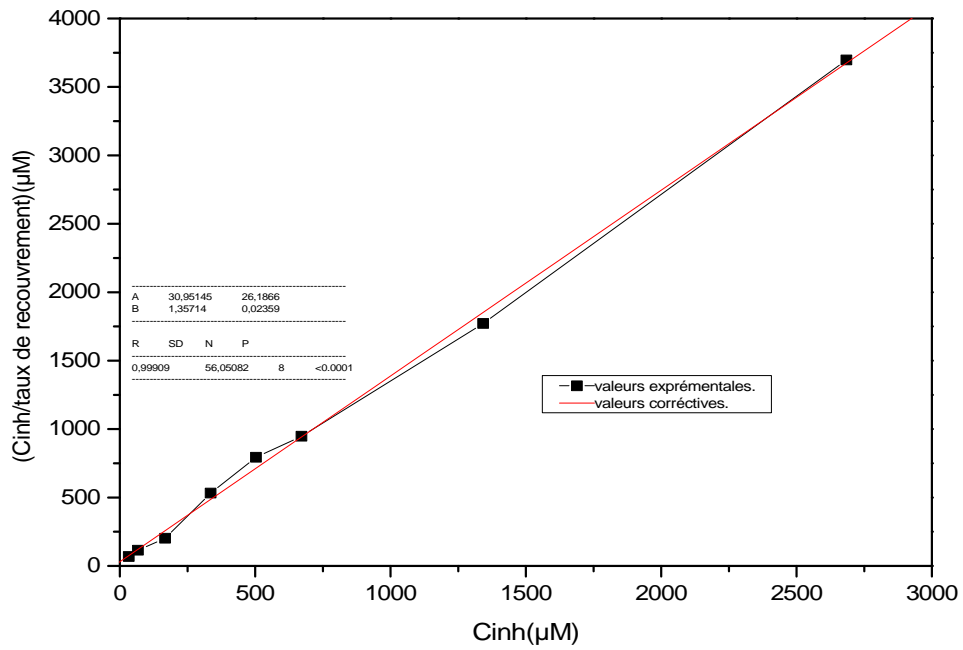


Figure 3.20c.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 40).

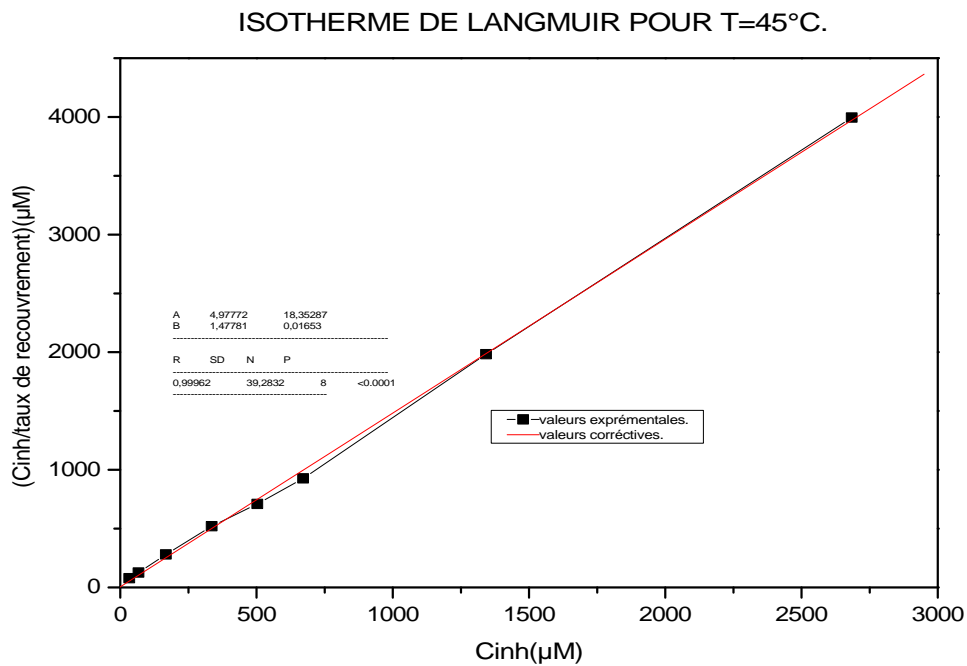


Figure. 3.20d.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 45).

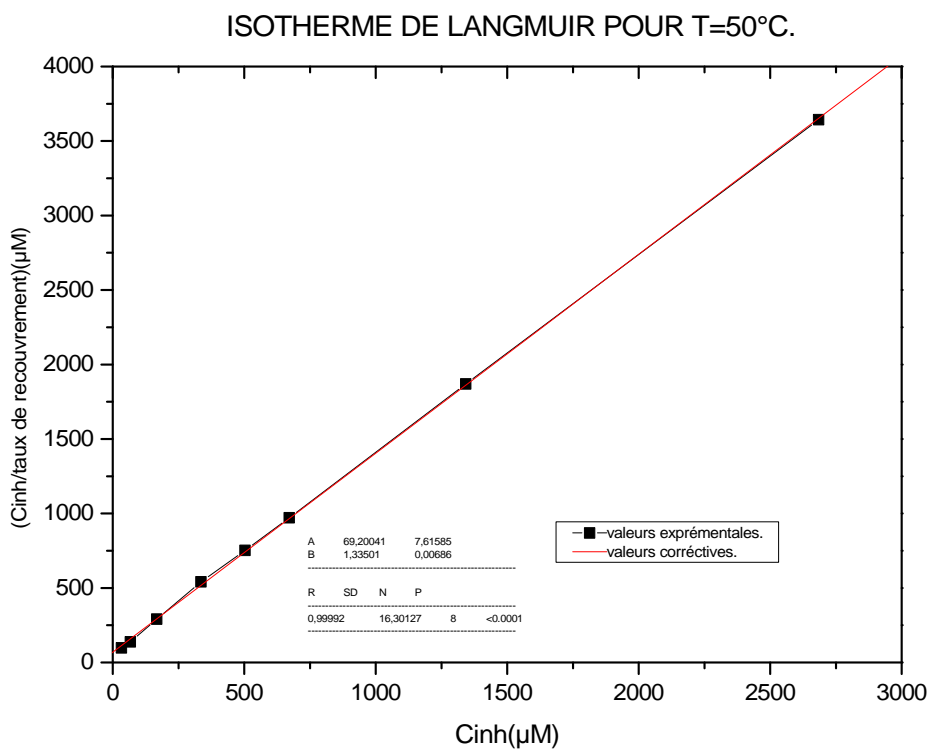


Figure. 3.20e.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 50).

ISOTHERME DE LANGMUIR POUR T=60°C.

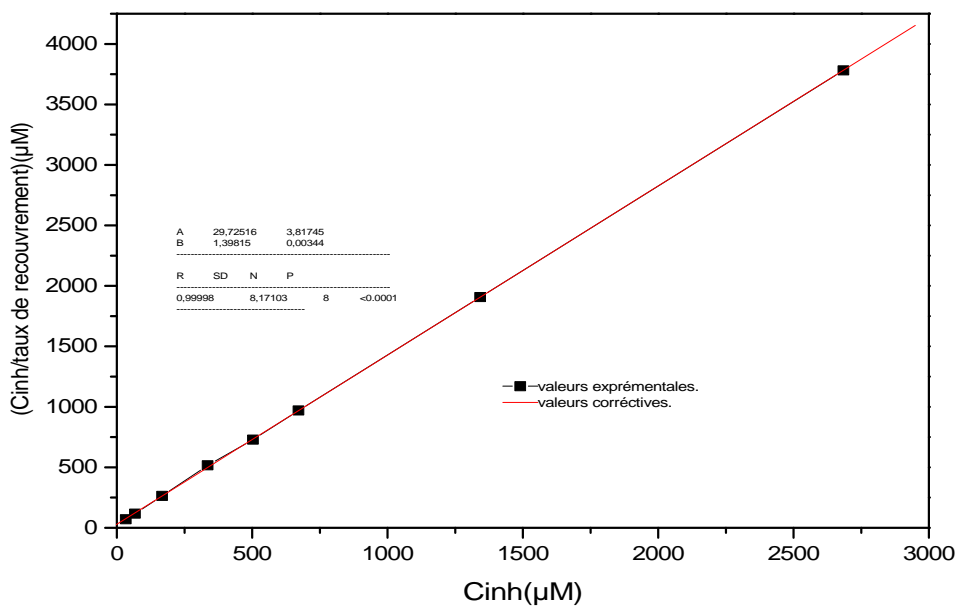


Figure 3.20f.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme 60).

ISOTHERME DE LANGMUIR POUR T=70°C.

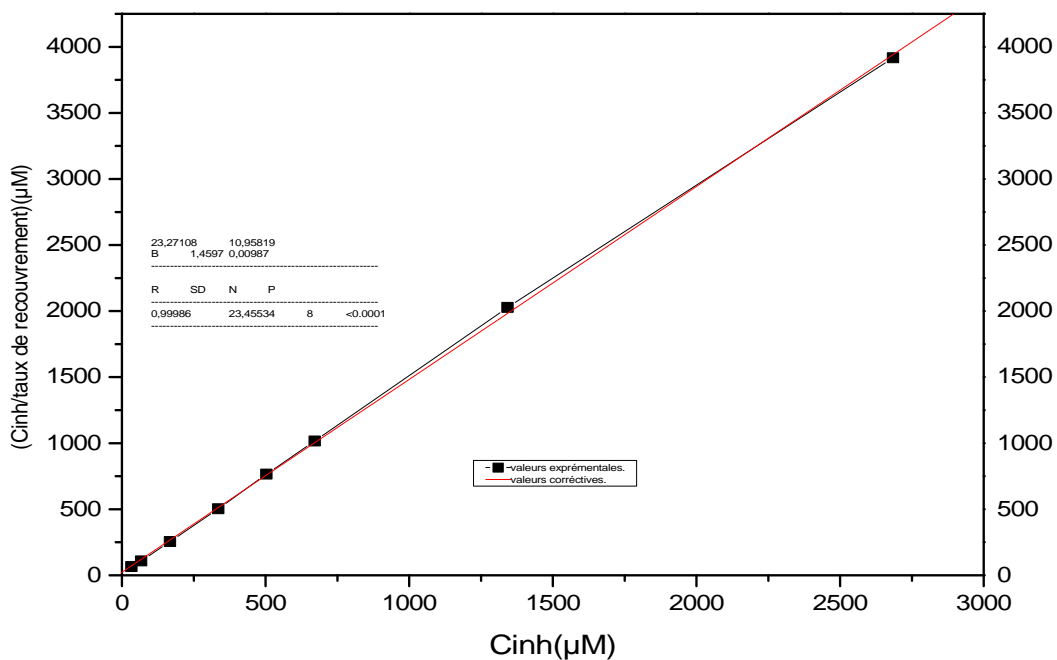


Figure. 3.20g.
 $C (\mu\text{M}) / () = f(C (\mu\text{M}))$
 (Isotherme70).

Tableau 3.21. variation de l'enthalpie libre avec la température (effet synergique pour (Langmuir)).

T ($^{\circ}K$)	303	308	313	318	323	333	343
(KJ/Mol)	1.44	-0.53	-3.31	-7.41	-0.18	-2.66	-3.56

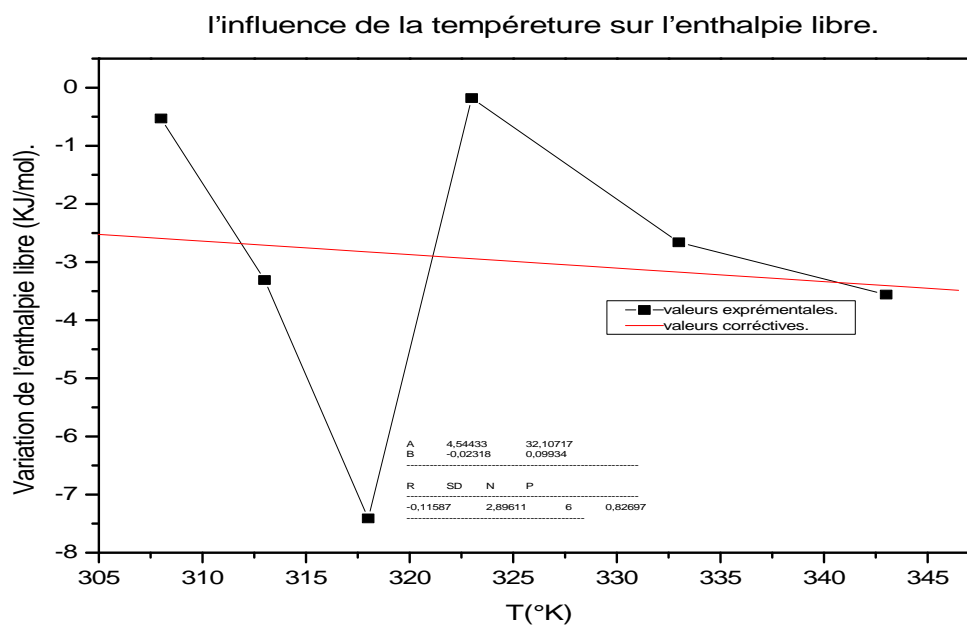


Figure.3.21. variation de l'enthalpie libre avec la température

REFERENCES.

- [1] E.E., oguzie, Adsorption and corrosion inhibitive properties and azadirachaindicain acid solutions; *Pigments resin and Technology*, 35 (2006) 334-340.
- [2] Y-w, Kim,K,Chung,S-H.Yoo,S-Y Baik,J.Skim,Syntesis and corrosion inhibition behavior of imidazolines derivatives based vegetable oil; *Corros .Sic* 59(2012)42-54.
- [3] A.Meceddad, F.Harath, « L'étude du pouvoir inhibiteur pour la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion d'un acier doux, université de Djilali Bounaama, khemis Miliana Algérie .2016
- [4] N. Zemzem et M. Melouk, Mémoire de master, Application des acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier doux dans un milieu Nacl 3%. Université Djilali Bounaama de KhemisMiliana. 2013/2014
- [5] G.BerangerF.Dabosi « corrosion et protection de métaux», Ecole d'été du CNR,(1980).
- [6] V.L.Snoeyink, and D.Jenkins, *Water chemistry*. New York: John Wiley and Sons.(1980).
- [7] M.CHAREF, Mémoire de Magister, Université Boumerdes, Alger, (2000).
- [8] N. Le Bozec, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale,(2000)
- [9] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970).
- [10] P.OLAV GARTLAND, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", *Corr Ocean USA*, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998)
- [11] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [12] G. WRANGLLEN, *Corrosion and protection of metals*, Chap. and Hall, London (1985)
- [13] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX, (1996)
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre, N.Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [15] U.R.EVANS *An introduction to metallic corrosion Handbook of chemistry and physics*, 73rd ARNOLD Edition London (1992).
- [16] E. Aragon « corrosion aspects cinétique de la corrosion chap III » Institut des sciences de l'ingéniere de Toulon et de Ver, France 2006.
- [17] J.Barralis et G. Maeder, *Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation*, 5e édition, Nathan 1990
- [18] I. Uhlig, *Corrosion et Protection*, DUNOD, 1970.

- [19] F. Bentiss, Thèse HDR, Université de Lille, 2006.
- [20] F. Khoukhi, Mémoire Magister, Université M'hamed Bougera de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie 2008
- [21] J.M.Godiez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E. Rodriguez, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, piper n° 04412, Houston, TX ,2004.
- [22] P. Bommersbash, INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24
- [23] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [24] C.Fiaud, Inhibiteur de Corrosion, Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion, Vieillessement, Vol. Cor. 1005, 2006, pp 1-14
- [25] J.L.Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, 2006, VolM153, pp 6-12
- [26] Boutemtam.w.2013/2014 ; effet de synergie sur le pouvoir inhibiteur des acides amines. Université de khemis Miliana
- [27] A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, 1996
- [28] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.
- [29] M.A. Quraishi, J. Rawat, M. Ajmal, Brit. Corros. J. 34 (1999) 220
- [30] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochemical. 32 (2002) 671
- [31] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, Corros. Sci., 41, 829 (1999).
- [32] A. Begum, Enhancement of the Inhibitor Efficiency of Atropine Methochloride in Corrosion Control of Mild Steel in Sulphuric Acid; E -Journal of Chemistry, Vol. 5, No.4, pp. 774-781, October (2008).
- [33] S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, Biochemistry, 25 (1986) 6611
- [34] K. Aramaki, N. Hackerman, J. Electrochemical. Soc., **134** (1987) 1896
- [35] C. Cao, Corros. Sci., **38** (1996) 2073. G. Walpert, Z. Phys. Chem., A151, 219 (1930).
- [36] L.N. Putilova, S.A. Balezin et V.P. Barannick, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamum Press, New York, p196 (1960)
- [37] I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci., 7, 579 (1967). I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci., 7, 579 (1967).
- [38] K.Shimura, Nishihara, K. Aramaki, BoshokuGijustu, 35,289 (1986).

- [39] N. Hackerman, R. M. Hurd, R. R. Annad, *Corrosion*, 18, 37 (1962).
- [40] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R Annand, *J. Electrochemical. Soc.*, 112, 138 (1965).
- [41] B. E. Conway, *Transaction of the symposium on electrode process*, John Wiley, New York (1961)
- [42] J. M. Kolotyrkin, *J. Electrochemical. Soc.*, 108, 209 (1961).
- [43] L. Larabi and Y Harek .*PortugaliaeElectrochimica Acta* 22 pp.227-247, (2004)
- [44] M. Lebrini, *Lille* 1, 2005
- [45] Monnimlebrini, *les Inhibiteurs de Corrosion*, CRD/SH/CALCOR, 17mai 1995, pp 34-38.
- [46] M.Bounoughaz, *les Inhibiteurs de Corrosion*, CRD/SH/CALCOR, 17mai 1995, pp 34-38
- [47] L.Touafri. *Thèse de doctorat*, université de Tizi-Ouzou, algérie(2010).
- [48] W. Rossiter et F. Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, vol.2, New-York: John Wiley & sons, Inc, 904 p. (1986)
- [49] L.Touafri, A.Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur et N. Benbrahim, *J. Eng. App. Sci.*, 3,9, 688(2008)
- [50] Abdel li FIALA *Thèse de DOCTORAT. UNIVERSITE de CONSTANTINE. 2007.*
- [51] J. Bard et R.Faulkner "Electrochimie ", Edition Masson, Paris, P101, (1983)
- [52] V. Levich, *Physicochem hydrodynamics*, prentice hall, New Jersey, (1962)
- [53] M. Stern et A. L. Geary. *J. Electrochem. Soc.* 104,56 (1957)
- [54] Izumi, Y.; Chibata, I.; Itoh, T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 176.
- [55] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 55 (1982) 471
- [56] H.HAMANI. *Synthèse et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules basent de schiff*, Université farhat Abbas Sétif, ALGERIE, 2015.
- [57] M. Awad et al., *New Insight Into the Mechanism of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel by Some Amino Acids. International Journal of Electrochemical Science*, 2017. **12**(2): p. 1657-1669.
- [58] A. Chetouani, A. Aouniti, et al. (2003). "Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives." *Corrosion Science* 45(8): 1675-1684.
- [59] O .Radovici and G. Kovacs (1967). "LA CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DE AL-5MG ET AL-4CU." *REVUE ROUMAINE DE CHIMIE* 12(6): 731.