



Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaid
Faculté de Technologie
Département de Génie mécanique



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de :
Docteur en Sciences en Génie Mécanique
Option : Science des matériaux

Sous le Thème :

**Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers
en milieux agressifs**

Soutenue le: / / 2020

Présentée par :

Latifa HAMADI

Devant le jury composé de :

M. BEN BOUTA Rachid	Prof.	Université de Batna 2	Président
M. MANSOURI Salah	MCA	Université de Batna 2	Rapporteur
M. ZIDANI Mosbah	Prof.	Université de Biskra	Examineur
M. CHALA Abdelouahed	Prof.	Université de Biskra	Examineur
M. DJBAILI Hamid	Prof.	Université de Khenchela	Examineur
M. SAIDANI Nouredine	MCA	Université de Batna 2	Examineur

Remerciements

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de la métallurgie et de la corrosion au niveau de département de génie mécanique, faculté de la technologie, université Batna 2. Je tiens à remercier ceux qui ont permis l'aboutissement de ce travail.

Je remercie le docteur Salah MANSOURI de département de génie mécanique, université Batna2, qui a accepté de rapporter ce travail de thèse.

Je remercie également le Professeur Rachid BENBOUTA de département de génie mécanique, université Batna 2, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à monsieur le Dr. Noureddine SAIDANI de l'université de Batna 2, monsieur le Pr. Mosbah ZIDANI, le Pr. Abdelouahed CHALA de l'université de Biskra et monsieur le Pr. Hamid DJEBAILI de l'université de Khenchela, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en faire partie du jury de soutenance.

Ce travail est commencé par une recherche bibliographie, qui a constitué le point de départ des réflexions menées sur l'efficacité des inhibiteurs verts de type acide aminé sur la corrosion des aciers dans différents milieux corrosifs, ce qui conduit à deux publications dans deux journaux internationaux. Je remercie donc madame Kafya OULMI, maitre de conférences à l'université de Batna 1, pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

Enfin, j'ai une pensée pour ma famille et mes amis, qui ont dû subir mes moments de doutes.

Table des matières

Table des matières

Liste d'abréviations et symboles.....	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition et formes de la corrosion.....	4
I.2.1. La corrosion généralisée.....	5
I.2.2. La corrosion galvanique.....	5
I.2.3. La corrosion de crevasse	6
I.2.4. La corrosion par piqure.....	7
I.2.5. La corrosion sélective.....	8
I.2.6. La corrosion intergranilaire.....	8
I.2.7. La corrosion sous contrainte.....	9
I.3. Protection contre la corrosion.....	10
I.3.1. Généralités.....	10
I.3.2. Protection par inhibition contre la corrosion	11
I.3.3. Classes des inhibiteurs.....	12

I.3.4. Les inhibiteurs verts de corrosion.....	14
I.3.5. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion.....	17
I.3.6. Application des monocouches auto-assemblées.....	18
I.4. Utilisation des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion.....	19
I.4.1. Définition des acides aminés.....	19
I.4.2. Acides aminés comme inhibiteurs de corrosion.....	20
I.4.3. Acides aminés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier.....	20
I.5. Discussion.....	26
I.6. Conclusion.....	28

Chapitre II. Etude expérimentale

II.1. Introduction.....	29
II.2. Techniques expérimentales.....	29
II.2.1. Technique de la masse perdue.....	29
II.2.2. Techniques électrochimiques.....	30
II.2.2.1. Suivi du potentiel libre.....	30
II.2.2.2. Polarisation potentiodynamique.....	30

II.2.2.3. Détermination de I_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.....	31
II.2.3. Analyse de la surface.....	32
II.3. Procédures expérimentales.....	32
II.3.1. Matériau utilisé.....	32
II.3.2. Milieu choisi.....	34
II.3.3. Inhibiteur vert sélectionné.....	34
II.3.4. Technique de la masse perdue.....	35
II.3.5. Techniques électrochimiques.....	37
II.3.5.1. La cellules électrochimiques à trois électrodes.....	37
II.3.5.2. Tests électrochimiques.....	38
II.3.6. Analyse de la surface.....	39
II.4. Conclusion.....	40

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	41
III.2. Résultats et discussion.....	41
III.2.1. Résultats de la masse perdue.....	41
III.2.1.1. Influence de la concentration en HCl.....	41

III.2.1.2. Influence du temps d'immersion.....	42
III.2.1.3. Influence de l'addition de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr dans la solution corrosive 1M HCl.....	43
III.2.2. Résultats de la technique électrochimique.....	45
III.2.2.1. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable dans différentes concentrations de l'acide chlorhydrique.....	45
III.2.2.2. Effet de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr dans 1mol/l en HCl.....	48
III.2.2.3. Effet de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la corrosion de Fe-19Cr dans 1M HCl.....	51
III.2.2. Résultats de la technique électrochimique.....	45
III.2.2.3. Effet de la formation d'une monocouche auto-assemblé de l'acide glutamique (SAM) sur la surface de l'acier Fe-19Cr.....	51
III.2.2.4. Action de l'adition de KI sur la corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr dans la solution 1mol/l en HCl.....	54
III.2.3. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique obtenues par les deux techniques expérimentales.....	56
III.2.4. Caractérisation de la surface.....	57
III.3. isotherme de Langmuir	58

III.4. Conclusion.....	62
Conclusion générale et perspectives.....	63
Références.....	65
Annexes.....	72

Liste d'abréviations et symboles

mi : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

mf : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

Δm : masse perdue (g).

S : surface immergée la solution (cm^2)

t : temps de l'expérience (h).

τ : taux de corrosion ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$).

i : la densité de courant (uA/cm^2).

i_{corr} : La densité de courant d'échange (uA/cm^2).

$i_{0\text{corr}}$: la densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur (uA/cm^2).

i_{corrinh} : la densité des courant de corrosion et en présence d'inhibiteur (uA/cm^2).

α_A : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

α_B : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

η : la surtension à l'électrode ($E - E_{\text{corr}}$).

β_a : la constante anodique de droite de Tafel (mV).

β_c : la constante anodique de droite de Tafel (mV).

R_p : résistance à la polarisation (Ohm/cm^2).

E_{corr} : potentiel de corrosion (mV).

E : efficacité inhibitrice (%).

C_{inh} : la concentration d'inhibiteur (ppm).

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption (L/g).

θ : le degré de la couverture de la surface.

R : la constante de gaz ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T : la température absolue (K).

C_{sol} : la concentration molaire du solvant qui est de $55,5 \text{ mol. L}^{-1}$

ΔG°_{ads} : l'énergie libre standard d'adsorption (KJ mol^{-1})

HCl : acide chlorhydrique.

Glu : acide glutamique.

KI : ion iodique.

ECS : électrode au calomel saturé.

OCP : potentiel de circuit ouvert.

SAM : self assembled monolayer.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I. 1. La corrosion généralisée.....	5
Figure I.2. Corrosion galvanique d'un coude en acier doux relié à un tuyau en cuivre.....	6
Figure I.3. La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl.....	7
Figure I.4. Dézincification d'un boulon en laiton.....	8
Figure I.5. Joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé.....	9
Figure I.6. Fissuration sous contrainte :a) fissure transgranulaire, b) fissure Intergranulaire....	10
Figure I.7. L'intérêt des études des inhibiteurs de corrosion comme l'indique le nombre de publications.....	12
Figure I.8. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	13
Figure I. 9. Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur cathodique.....	14
Figure I. 10. Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	15
Figure I.11. Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304 en fonction de la concentration de OFI avec 0.5mol/l de H ₂ SO ₄	16
Figure I.12. Principe de la monocouche auto-assemblée.....	18
Figure I.13. Structure chimique d'un acide aminé.....	19
Figure I.14. Structure chimique de : a) alanine b) cystine.....	21
Figure I.15. Les différents facteurs influent sur la performance d'inhibition des acides aminés.....	21
Figure. II.1. Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel.....	32
Figure. II.2. Echantillons utilisés.....	33

Figure II.3. Illustration sur l'acier inoxydable utilisé.....	33
Figure II.4. Structure chimique de l'acide glutamique.....	41
Figure II.5. Acide glutamique.....	35
Figure II.6. Une balance électronique de type Sartorius.....	35
Figure II.7. Cellules électrochimique utilisé dans notre étude.....	36
Figure II.8. Montage expérimental propre à l'étude de la corrosion électrochimique del'acier.....	38
Figure II.9. Microscope métallographique (AXIO ZEISS).....	39
Figure III.1. Effet de la concentration en HCl sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr.....	42
Figure III.2. Taux de corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr en fonction du temps d'immersion dans une solution de 1 mol/l en HCl.....	43
Figure III.3. Effet de l'acide glutamique sur la vitesse de corrosion de l'acier Fe-19Cr dans la solution acide 1 mol/L HCl.....	44
Figure III.4. Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans différentes concentrations en HCl.....	45
Figure III.5. Acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans différentes concentrations en HCl.....	47
Figure III.6. Taux de corrosion de l'acier inoxydable en fonction de la concentration de HCl.....	47
Figure III.7. Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans la solution 1M HCl sans et avec différentes concentrations de l'acide glutamique.....	49
Figure III.8. Courbe de polarisation de l'acier inoxydable dans la solution 1M HCl sans et	50

avec différentes concentrations de l'acide glutamiques.....	
Figure III.9. Courbes de polarisation mesurées dans 1M HCl pour des échantillons de l'acier inoxydable recouverts par des couches d'acide glutamique à différents temps d'immersion.....	53
Figure III.10. Effet des couches de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable en fonction de temps d'immersion.....	54
Figure III.11. Effet de l'inhibiteur (Glu) sur la vitesse de corrosion pour l'acier inoxydable avec et sans 0.06M KI.....	55
Figure III.12. Comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique E(%) obtenues par la technique de la masse perdue et la technique de la polarisation potentiodynamique.....	57
Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acide glutamique sur l'acier inoxydable obtenu par les données de Tafel à T = 298 K dans une solution de 1M HCl.....	58
Figure III.14. Formation d'un film cohérent sur la surface de l'acier inoxydable.....	60
Figure III.15. Évolution de la surface de l'acier inoxydable Fe-19Cr par un microscope métallographique: a) sans immersion, b) immergés dans la solution 1M HCl, c) immergés dans la solution 1M HCl avec addition de 500ppm de l'acide glutamique.....	62

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La distribution des articles publiés (de 1970 à 2017) dans l'utilisation des acides aminés comme inhibiteurs de corrosion pour divers matériaux métalliques.....	20
Tableau I.2: L'effet de l'addition d'ions de zinc (Zn^{2+}) à différentes concentrations d'acide glutamique comme inhibiteur de l'acier au carbone dans l'eau de mer naturelle de l'Inde.....	24
Tableau II.1: Composition chimique de l'acier inoxydable Fe-19Cr.....	33
Tableau II.2: Présentation des concentrations choisies en HCl	34
Tableau III.1: Effet de la concentration en HCl sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable pour une durée de 7 heures.....	41
Tableau III.2: Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable dans la solution 1 mol/L HCl.....	43
Tableau III.3: Effet de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable dans l solution 1 mol/L HCl.....	44
Tableau III.4: Données électrochimiques déterminées à partir de polarisation dans différents concentration en HCl.....	46
Tableau III.5: Données électrochimiques déterminées à partir de polarisation dans la solution 1M HCl avec et sans différentes concentrations de l'acide glutamique.....	51
Tableau III.6: Paramètres de polarisation pour FeCr19 dans 1 M HCl à différents temps d'immersion dans la solution aqueuse contenant 500ppm d'acide glutamique.....	52
Tableau III.7: Effet de l'acide glutamique sur la vitesse de corrosion de FeCr19 dans 1 M HCl avec et sans 0.06M KI.....	56

Tableau III.8: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de Fe19-Cr dans 1 M HCl à 298K.....

61

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est le processus de dégradation ou de défaillance d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre le matériau et son environnement. C'est un domaine de recherche indispensable dans la science et l'ingénierie des matériaux, car la résistance à la corrosion caractérise la stabilité ou la durabilité d'un matériau, qui est l'une des performances matérielles les plus importantes dans l'application industrielle [1]. Lorsque l'intégrité du matériau est affectée par l'action extérieure de l'environnement, il est nécessaire de le protéger contre cette action nuisible. L'application de revêtements est la voie la plus appropriée pour protéger les surfaces métalliques [2].

Parmi les différentes méthodes pour éviter ou empêcher la destruction ou la dégradation de la surface métallique, l'inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus économiques de réduire le taux de corrosion, protéger les structures métalliques et de préserver les installations industrielles. Cette méthode suit le stand up en raison de son faible coût et de sa méthode de pratique [3-5]. Un inhibiteur de corrosion peut fonctionner de deux manières: d'abord, les situations où les inhibiteurs ajoutés peuvent changer l'environnement corrosif à un environnement non corrosif ou moins corrosif par son interaction avec les espèces corrosives. Deuxièmement, l'inhibiteur de corrosion interagit avec le métal conduisant à la formation d'un film protecteur sur la surface.

Récemment, l'utilisation de certaines substances comme les chromates, les nitrites et les molybdates, a été limitée en raison de leurs toxicités et leurs caractéristiques néfastes pour l'environnement. Plusieurs études ont suggéré que les inhibiteurs non toxiques et naturels redeviennent importants en raison de leurs sources respectueuses de l'environnement [6,7]. L'effet de nombreux composés organiques et inorganiques sur la protection du métal dans différents milieux corrosifs a été étudié. Les inhibiteurs de corrosion les plus efficaces sont attribués à des composés organiques contenant des hétéroatomes (tels que N, S, P, O) et à des liaisons multiples, en plus de certains groupes fonctionnels. Il est également indiqué que les composés organiques ayant -OH, -COOH, NH₂, etc., sont d'excellents inhibiteurs de corrosion, en particulier dans les milieux acides [8].

Comme on site dans la conclusion de notre article [9] qu'il est très important de faire encore plus d'études expérimentales sur l'effet de la glutamique acide sur la corrosion

d'autres métaux tels que le bronze, le zinc, l'acier inoxydable, alors l'objectif de notre travail est d'étudier l'effet le mécanisme d'adsorption de l'acide glutamique sur la corrosion d'un acier inoxydable dans la solution chlorhydrique (1M HCl).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion d'un inhibiteur vert de type acide aminé sur la corrosion des aciers en milieu corrosif à l'aide de la méthode de la masse perdue (la gravimétrie) et par des techniques électrochimiques (suivi du potentiel libre et les courbes de polarisation). La formation d'un film sur la surface de l'acier a été confirmée par l'analyse de la surface.

Cette thèse s'articulera autour de trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'inhibition de la corrosion suivie d'une synthèse bibliographique liée à l'application des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion pour les aciers et d'autres métaux lorsqu'ils sont en contact de différents milieux corrosifs. Les facteurs influents sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion des métaux par ces composés ont été aussi discutés. L'intérêt de l'utilisation des méthodes de chimie quantique pour comprendre comment la structure moléculaire des inhibiteurs affecte l'efficacité de l'inhibition a été aussi présentée dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre on s'intéresse à la présentation du matériau utilisé, le milieu choisi, l'inhibiteur vert sélectionné et les techniques expérimentales employées dans notre étude. La méthode de calcul de la chimie quantique DFT (la théorie de la fonction de la densité) est aussi décrite dans ce chapitre.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des résultats. Ce chapitre s'attachera plus particulièrement à décrire l'effet de différents paramètres sur le pouvoir inhibiteur de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr dans la solution acide 1M HCl. Les résultats obtenus seront discutés pour rendre compte de l'efficacité de cet inhibiteur de corrosion dans le cadre de la protection des aciers.

On termine notre travail à la fin par une conclusion et quelques perspectives.

Nous espérons à la fin que ce travail soutiendra une contribution au développement durable et à l'utilisation des inhibiteurs verts pour réduire les effets indésirables de la corrosion des métaux.

Etude bibliographique

I.1. Introduction

En raison de ses propriétés exceptionnelles, l'acier est largement utilisé dans diverses applications industrielles. Cependant, il est très fragile aux dommages causés par la corrosion par diverses concentrations d'acides industriels utilisés dans de nombreux processus, notamment le décapage à l'acide, le détartrage à l'acide et l'acidification des puits de pétrole. En raison de l'agressivité de ces acides, des inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour réduire les dommages dus à la corrosion. Pour éviter la toxicité de nombreux composés testés comme inhibiteurs, des composés naturels, considérés comme des inhibiteurs verts ont été également étudiés. Les acides aminés ont été testés comme des inhibiteurs de corrosion pour différents métaux. Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique relative à l'utilisation des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion pour l'acier et pour d'autres métaux. Les facteurs influencés sur le pouvoir inhibiteur de ces composés sont aussi discutés.

I.2. Définition et formes de la corrosion

Le terme "corrosion" a son origine en latin. Le mot latin *rodere* signifie "ronger" et *corrodere* signifie «ronger en morceaux». Dans la vie quotidienne, la corrosion se manifeste sous de nombreuses formes, telles que les automobiles corrodées, les clous, les tuyaux, les casseroles, les poêles et les pelles. La corrosion est un problème de science des matériaux coûteux. La corrosion métallique a été un problème puisque les métaux communs ont d'abord été mis à utiliser.

La plupart des métaux se trouvent dans la nature sous forme de composés, tels que les oxydes, les sulfures, les silicates ou carbonates. Très peu de métaux se présentent sous forme native. La raison la plus évidente est la stabilité thermodynamique des composés par opposition aux métaux.

La corrosion peut être définie en termes spécifiques et d'applicabilité universelle ou en termes spécifiques en fonction de la perspective à partir de laquelle elle est définie. Par exemple, la corrosion dans les milieux aqueux est définie comme un processus électrochimique. En termes plus généraux, la corrosion est définie comme la dégradation du matériau causée par un environnement agressif. L'environnement corrosif peut être l'eau, l'air, le carbone dioxyde, liquides organiques, sels fondus ou soufre gazeux.

La corrosion peut se manifester sous de nombreuses formes, telles que uniforme ou générale, la corrosion galvanique, la corrosion caverneuse, la corrosion par pique, la corrosion sélective, la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte et la corrosion par frottement [10].

I.2.1. La corrosion généralisée

La corrosion générale peut être uniforme ou inégale et constitue la forme de corrosion la plus courante. Elle est caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit sur la surface exposée. La corrosion généralisée représente la plus grande perte de métal sur une base de tonnage. Ce mode de corrosion ne présente pas de grande menace d'un point de vue technique puisque la durée de vie de l'équipement peut être estimée à partir des vitesses de corrosion obtenues à partir de l'immersion de l'échantillon dans le milieu considéré. (Les données de taux de corrosion peuvent être utilisées dans la conception de l'équipement). La corrosion générale peut être évitée ou réduite par le choix approprié des matériaux ou par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou de protection cathodique (figure I.1).

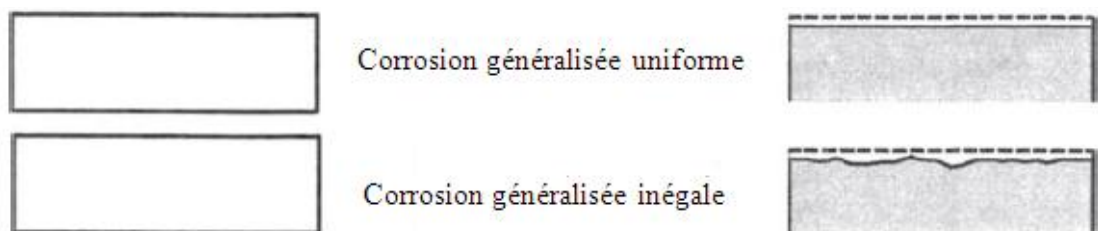


Figure I. 1. *La corrosion généralisée.*

I.2.2. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit quand une différence de potentiel existe entre deux dissemblables métaux immergés dans une solution corrosive. La différence de potentiel entraîne le flux d'électrons entre les métaux. Le métal le moins résistant à la corrosion devient l'anode, et le métal le plus résistant à la corrosion c'est la cathode. La corrosion galvanique est généralement plus importante à la jonction de deux métaux dissemblables et

la gravité de l'attaque diminue avec l'augmentation de la distance de la jonction. La corrosion galvanique sévère se produit lorsqu'une cathode de grande surface et une anode de petite surface sont impliquées. La corrosion des soudures au plomb ou sans plomb dans les tuyaux de cuivre transportant de l'eau potable est un exemple de cette forme de corrosion. La corrosion galvanique d'un coude en acier doux fixé sur un tuyau en cuivre est illustrée à la figure I. 2.



Figure I. 2. Corrosion galvanique d'un coude en acier doux relié à un tuyau en cuivre.

I.2.3. La corrosion de crevasse

La corrosion caverneuse se produit généralement dans les crevasses et les zones protégées sur les surfaces métalliques en contact avec des milieux corrosifs. Ce type de corrosion est généralement associé à de petits volumes de solution stagnante piégés dans des trous, des surfaces de joints, des joints à recouvrement, des dépôts de surface et des crevasses sous des têtes de boulons et de rivets. La corrosion caverneuse est également connue sous le nom de corrosion de dépôt ou de joint. Certains des dépôts qui causent la corrosion caverneuse sont le sable, la saleté, les produits de corrosion et d'autres solides. Le contact entre une surface métallique et une surface non métallique, comme un joint, peut entraîner une corrosion caverneuse. Les aciers inoxydables en particulier sont sujets à la corrosion caverneuse. Le mécanisme de la corrosion caverneuse consiste en l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène, ce qui donne l'ion hydroxyle. Après un certain temps, l'oxygène dans la crevasse est consommé et converti en ion hydroxyle. Le métal continue d'être attaqué et la charge positive en excès est équilibrée par la migration de l'anion chlorure de la masse dans la crevasse.

I.2.4. La corrosion par piqure

La corrosion par piqures est une forme de la corrosion localisée qui entraîne une pénétration localisée du métal. C'est l'une des formes de corrosion les plus destructrices et insidieuses. Les piqures peuvent entraîner une défaillance de l'équipement due à la perforation, accompagnée d'un faible pourcentage de perte de poids de l'ensemble de la structure. La corrosion par piqures est difficile à mesurer en laboratoire en raison de nombre variable de piqures et la profondeur dans des conditions identiques. L'attaque par piqures nécessite généralement plusieurs mois ou un an pour apparaître en service. En raison de la nature localisée et intense, les défaillances de corrosion par piqures peuvent survenir soudainement. La plupart des piqures se développent et poussent vers le bas à partir des surfaces horizontales. La piqure peut être considérée comme un type unique de réaction anodique ainsi qu'un type de processus autocatalytique. Le métal dans la piqure se dissout avec la réduction de l'oxygène, comme c'est le cas avec la corrosion caverneuse. La dissolution rapide du métal dans la piqure se traduit par une accumulation de charge positive excessive dans la piqure suivie par la migration des ions chlorure dans les piqures pour maintenir la condition d'électro-neutralité. La figure I.3 représente la morphologie de la piqure d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl.

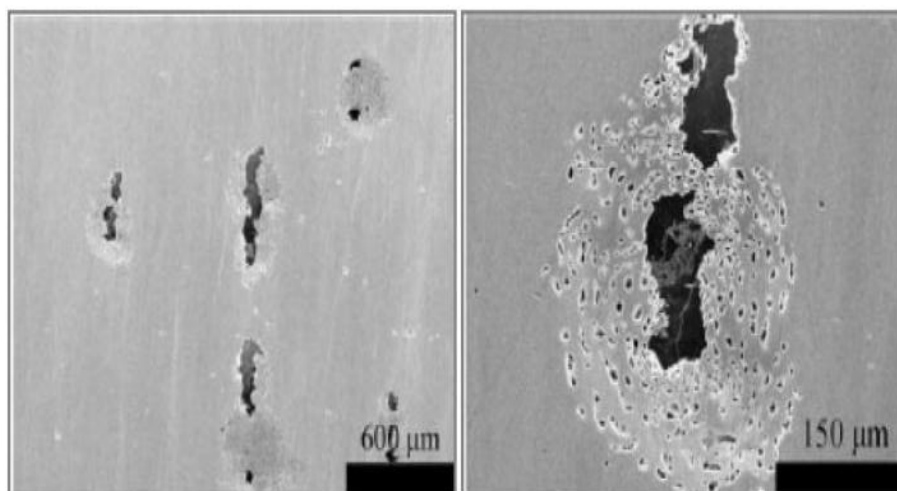


Figure I.3. La morphologie de la corrosion par piqures d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl [11].

I.2.5. La corrosion sélective

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons par la dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène. Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite, d'où le nom corrosion graphitique ou graphitisation donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates. Dans tous les cas ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques du matériau [12].

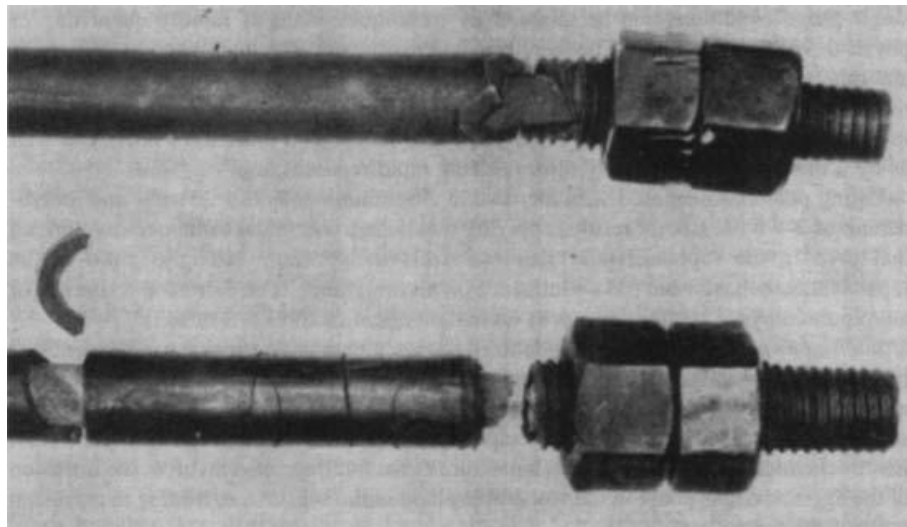


Figure I.4. Dézincification d'un boulon en laiton [12].

I.2.6. La corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion consiste en une attaque localisée au niveau et à proximité de limites de grain, causant relativement peu de corrosion des grains, mais entraînant une désintégration de l'alliage et une perte de résistance.

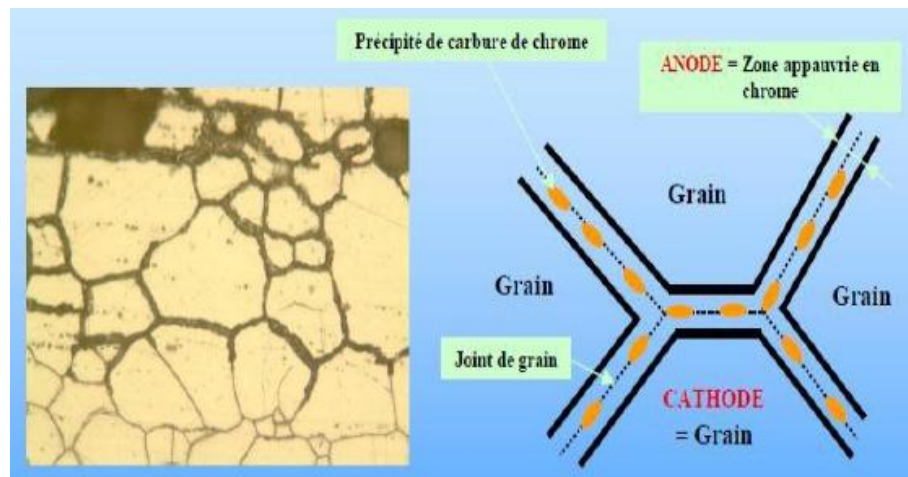


Figure I.5. Joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé.

Les impuretés au niveau des joints de grains, l'enrichissement de l'un des éléments d'alliage ou l'appauvrissement de l'un des éléments dans les zones de joints de grains entraînent une corrosion inter granulaire. Cette forme de corrosion a été observée en cas de défaillance des aciers inoxydables.

I.2.7. La corrosion sous contrainte

Le processus de corrosion sous contrainte (CSC) ; qui se manifeste par la propagation de fissures dans un grand nombre de métaux et alliages passivables ; est lié à l'application de contraintes mécaniques statiques à un matériau placé dans un environnement susceptible de provoquer des réactions de corrosion localisée sur sa surface initialement recouverte d'un film passif.

Pendant la corrosion sous contrainte, le métal peut être pratiquement non attaqué sur la majeure partie de la surface, mais de fines fissures progressent à travers le métal. Les facteurs importants qui influent sur ce mode d'endommagement sont la température, la composition de la solution et le métal ou l'alliage, le stress et la structure du métal.

Deux exemples typiques de fissuration par corrosion sous contrainte sont la fissuration saisonnière de laiton et la fragilité caustique de l'acier. Les fissures de corrosion-stress apparaissent comme une rupture mécanique fragile, bien que les fissures soient dues à la corrosion. La corrosion sous contrainte intergranulaire se rencontre le long

des joints de grains, et la fissuration transgranulaire se produit sans préférence aux joints de grains.

La propagation des fissures de la corrosion sous contrainte transgranulaire est généralement discontinue à l'échelle microscopique et se produit par des sauts périodiques de l'ordre du micromètre (Figure I.6, a) tandis que les fissures inter granulaires se propagent de manière continue ou discontinue, selon le système (Figure I.6, b).

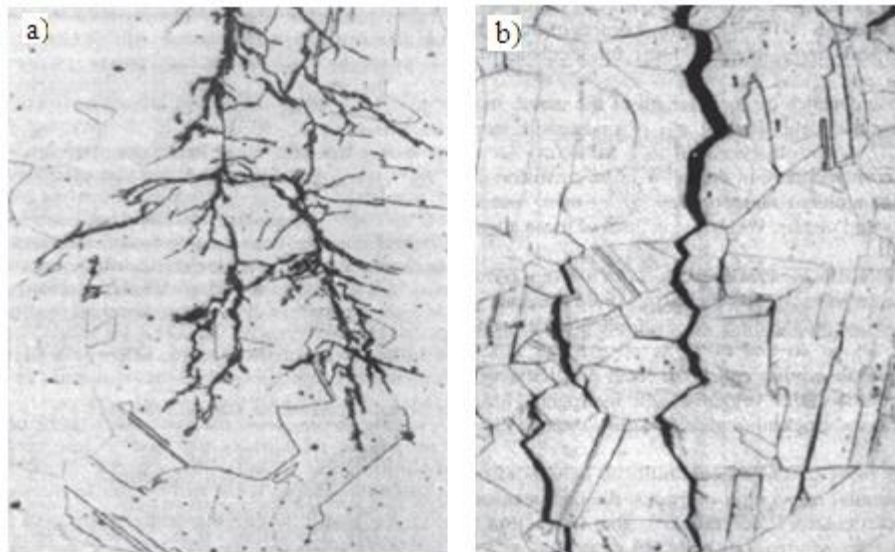


Figure I.6. Fissuration sous contrainte :a) fissure transgranulaire, b) fissure Intergranulaire [10].

I.3. Protection contre la corrosion

I.3.1. Généralités

Dans la plupart des industries dont les installations sont constituées de structures métalliques, le phénomène de corrosion est invariablement présent. Ce problème engendre des pertes matérielles et économiques très importantes dues au remplacement partiel ou total d'équipements et de structures et à des fermetures d'usines. Les pertes matérielles et les conséquences de la corrosion sont si élevées que, dans certains pays comme les États-Unis et l'Angleterre, ces facteurs ont été estimés à 3 ou 4% du produit national brut (PNB).

La corrosion a non seulement des implications économiques, mais aussi sociales et celles-ci engagent la sécurité et la santé des personnes travaillant dans les industries ou vivant dans les villes voisines. L'industrie pétrolière au Mexique est l'une des plus touchées par la corrosion car ce phénomène exerce ses effets dès le moment même de l'extraction du pétrole, provoquant une lutte constante contre celle-ci. La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

En 1957, Vernon a présenté un schéma de «méthodes de prévention de la corrosion» qui sont définies en quatre catégories: modification de la procédure, modification de l'environnement, modification du métal et revêtements protecteurs [13]. L'application de revêtements est la voie la plus appropriée pour protéger les surfaces métalliques. Dans notre cas, nous nous concentrerons sur la deuxième méthode de lutte contre la corrosion, notamment en utilisant l'inhibiteur de corrosion.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers.

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [14]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion. La figure I.7 montre que le nombre de publication est en augmentation jusqu'à ce jour la à cause de l'intérêt des études de l'inhibition de la corrosion.

I.3.2. Protection par inhibition contre la corrosion

La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs

méthodes sont disponibles pour la protection contre la corrosion. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes utilisées pour la protection des métaux contre la corrosion. Pour beaucoup d'objets, la stratégie d'application d'un inhibiteur de corrosion est très intéressante. Ce type de composé ajouté à des faibles concentrations au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal. Un inhibiteur de corrosion peut réduire la corrosion par deux manières. Dans certains cas, l'inhibiteur de corrosion peut changer l'environnement corrosif à un environnement non corrosif ou moins corrosif par son interaction avec les espèces corrosives. Dans d'autres cas, l'inhibiteur de corrosion interagit avec la surface métallique et protège le métal contre la corrosion.

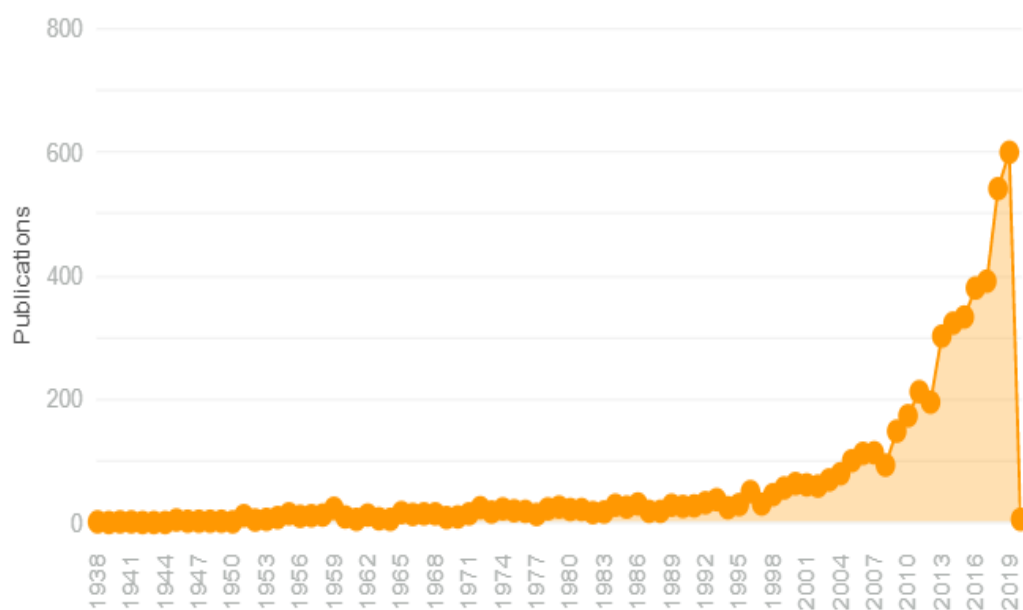


Figure I.7. *L'intérêt des études des inhibiteurs de corrosion comme l'indique le nombre de publications [15].*

I.3.3. Classes des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure I.8):

- par domaine d'application,
- par réaction partielle,
- par mécanisme réactionnel.

Le classement selon le domaine d'application permet de distinguer les inhibiteurs suivant les utilisateurs :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage, comme dans les fluides de forage dans l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

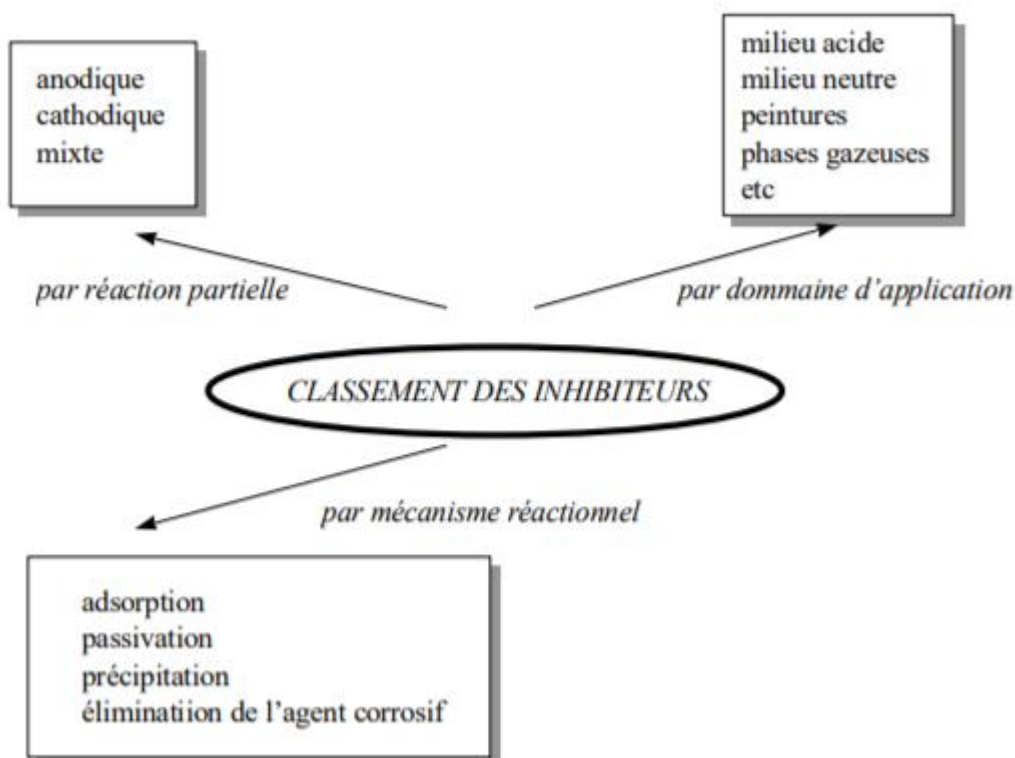


Figure I.8. Classement des inhibiteurs de corrosion [16].

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

- 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.

D'un point de vue électrochimique, on différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques (diminuent la vitesse de réaction d'oxydation du métal),
- les inhibiteurs cathodiques (diminuent la vitesse de réduction de l'oxydant),
- les inhibiteurs mixtes. Figure I.9 présente une courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur cathodique.

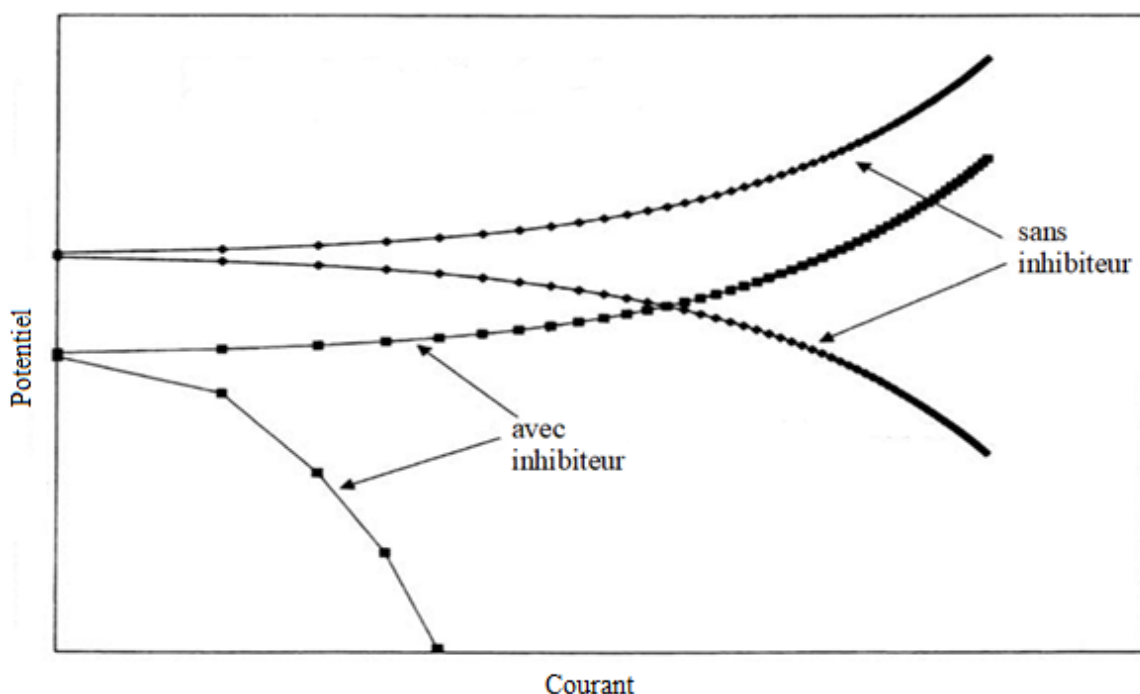


Figure I.9. Courbe de polarisation en présence d'un inhibiteur cathodique [17].

I.3.4. Les inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés

organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement de la chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (Figure I.10).

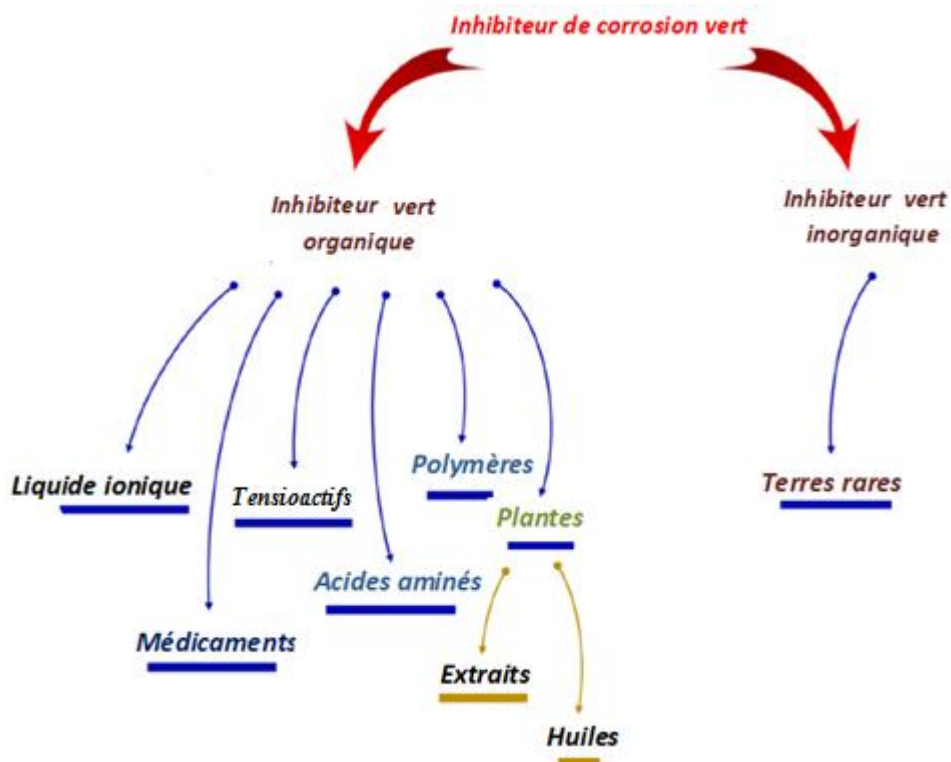


Figure I.10. Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs verts agissent lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations pour traiter la surface de métaux ou d'alliages dans un environnement corrosif (Figure I.11). Les extraits de plantes sont réputés être des composés chimiques de synthèse naturelle [18] riches qui affectent le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels.

Pendant la corrosion, les ions métalliques se déplacent dans la solution au niveau des zones actives (l'anode) et transmettent des électrons du métal à un accepteur au niveau des zones moins actives (la cathode); le processus cathodique nécessite la présence d'un accepteur d'électrons tel que l'oxygène, des agents oxydants ou des ions hydrogène. La

corrosion peut être minimisée en retardant ou en arrêtant complètement les réactions anodiques et cathodiques, ou les deux. Les inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique, formant une barrière protectrice, et interagissent avec les sites de réaction anodiques et / ou cathodiques pour réduire l'oxydation et / ou la réduction des réactions corrosives.

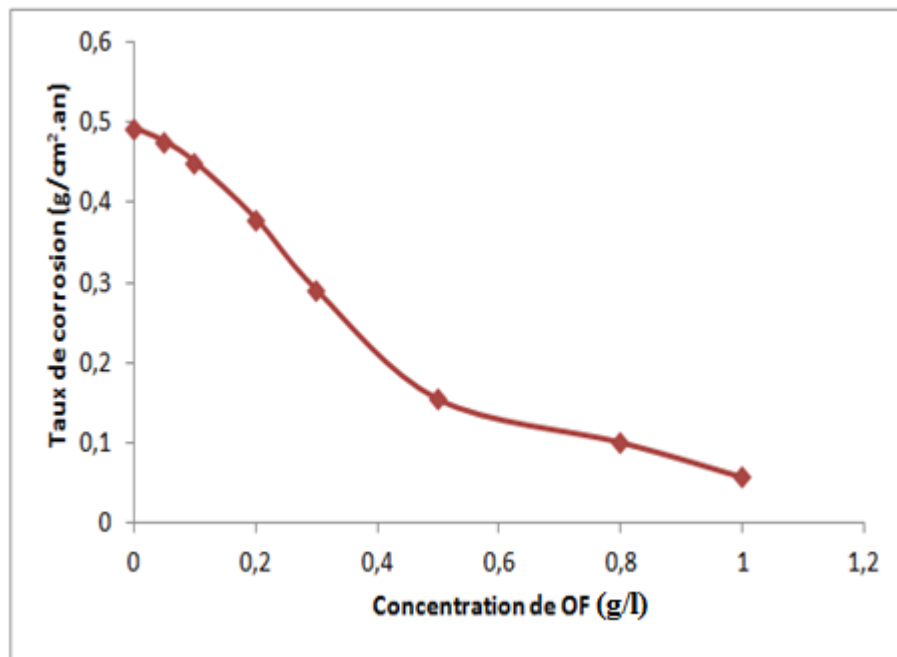
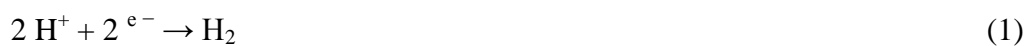


Figure I.11. Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304 en fonction de la concentration d'*Opuntia Ficus Indica* avec 0.5mol/l de H_2SO_4 .

Il existe plusieurs réactions cathodiques courantes dans les milieux corrosifs :

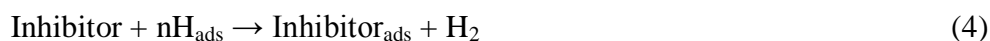


La réaction de réduction est le dégagement d'hydrogène gazeux comme suit:



En équation (3), les ions hydrogène adsorbés à la surface du métal sont catalysés en combinaison avec d'autres ions d'hydrogène retenus cachés, ce qui permet de dégager l'hydrogène sur la surface de la cathode [19].

L'action des molécules inhibitrices est due à son adsorption sur une surface métallique exposée sous la forme de molécules neutres au lieu d'ions hydrogène adsorbés à partir de la surface métallique.



Ou par déplacement de molécules d'eau à la surface, comme décrit dans Equation (2).

Les inhibiteurs verts ont des propriétés d'adsorption, connues sous le nom d'éléments bloquant le site.

I.3.5. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche de protection contre la corrosion en présence de milieux agressifs qui se produisent sur les surfaces métalliques des sites actifs. Plusieurs facteurs affectent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique et l'isoler, y compris le mode d'adsorption, les caractéristiques chimiques et électroniques de l'inhibiteur, la température, le type d'électrolyte utilisé, les effets stériques et la nature et la charge de surface des métaux. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est le plus favorable pour clarifier l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique [20]. L'adsorption sur les surfaces corrodées se rapproche d'une adsorption en régime permanent qui peut être une adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), ou un mécanisme d'adsorption mixte considéré comme idéal pour une inhibition efficace de la corrosion.

L'adsorption physique est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{oads} en solution aqueuse. Si sa valeur est -20 kJ.mol^{-1} ou moins négative, elle est associée à une interaction électrostatique entre les centres chargés des molécules et la surface métallique chargée, ce qui entraîne une interaction dipolaire des molécules et de la surface métallique. Cependant, l'adsorption chimique est un processus qui implique le transfert ou le partage d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique et entraîne la formation d'une liaison covalente

coordonnée. La force de liaison est beaucoup plus grande que l'adsorption physique où la valeur de ΔG_{oads} est d'environ -40 kJ.mol^{-1} ou plus négative [21].

L'adsorption d'un inhibiteur de corrosion vert retarde la corrosion en détruisant la surface métallique active, laissant les sites inactifs sur la surface exposés à des milieux corrosifs. Les inhibiteurs verts sont plus efficaces à température ambiante ou à basse température, tandis que l'efficacité d'inhibition est diminuée avec une augmentation de la température dans la plupart des cas.

I.3.6. Application des monocouches auto-assemblées

La monocouche auto-assemblée (SAM) a un grand intérêt pour une large gamme d'applications. Parmi eux, la prévention des matériaux contre la corrosion où ils sont utilisés comme couches ultra minces pour la protection [9]. Le principe consiste à la forte interaction entre les têtes des molécules amphiphiles et la surface du support solide d'une part, et les forces intermoléculaires entre les chaînes d'hydrocarbures de la colonne vertébrale dans les molécules d'amphiphiles d'une autre part (Figure I.12). Dans ce contexte, la SAM de certains inhibiteurs verts [22, 23] a été préparé sur certaines surfaces métalliques et a testé sa capacité à contrôler le taux de corrosion de certains métaux.

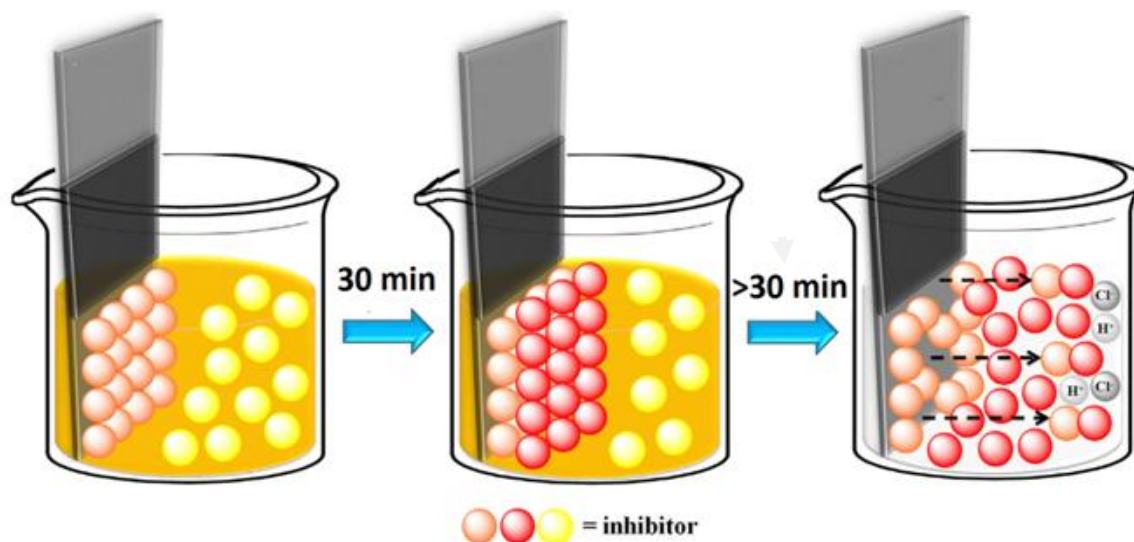


Figure I.12. Principe de la monocouche auto-assemblée [23].

I.4. Utilisation des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion

L'extraction et la purification des substances d'origine naturelle comme les extraits de plantes, sont chères et nécessitent un processus qui prend un long temps dans le laboratoire. De plus, l'utilisation de solvants organiques pour l'extraction à haut niveau peut endommager l'environnement. Les molécules organiques synthétisées, telles que les médicaments sont aussi limitées comme des inhibiteurs de corrosion en raison de leur synthèse (multi-étapes) et extrêmement coûteux. Dans ce contexte, la propriété d'inhibition de la corrosion de certains acides aminés a été évaluée par plusieurs chercheurs [9, 24].

Ces composés ont une importance particulière pour les citer comme des inhibiteurs de corrosion verts, en raison de leur non toxicité et de leur biodégradabilité. De plus, ils sont solubles dans des milieux aqueux, relativement moins coûteux et faciles à produire à haute pureté [24].

I.4.1. Définition d'un acide aminés

Les acides aminés sont des biomolécules qui ont une signification vitale pour tout organisme et qui sont les éléments constitutifs des protéines et de nombreuses substances essentielles comme les neurotransmetteurs [25]. Les acides aminés sont des molécules qui doivent posséder au moins un groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) et un groupe fonctionnel amine ($-\text{NH}_2$) habituellement lié au même atome de carbone. La structure chimique d'un acide aminé est présentée dans la figure I.13.

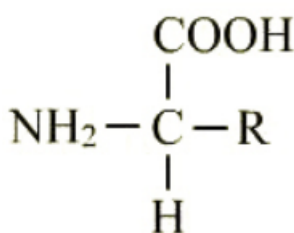


Figure I.13. Structure chimique d'un acide aminé.

I.4.2. Acides aminés comme inhibiteur de corrosion

Les auteurs ont jusqu'à présent étudié l'application des acides aminés, ainsi que leurs dérivés contre la corrosion de l'acier qui présentent plus de la moitié des travaux publiés. Les chercheurs ont donné beaucoup plus d'intérêt au acier parce qu'il est largement utilisé dans des domaines très variés dans l'industrie. Les valeurs qui sont affichées dans le tableau I. 1 sont des résultats d'une recherche de la majorité des articles publiés [24].

I.4.3. Acides aminés comme inhibiteur de corrosion de l'acier

On sait que l'acier est un matériau largement utilisé dans des domaines très variés. Cela est dû à ses différentes propriétés. L'un des défauts majeurs des aciers est leur modeste résistance à la corrosion. La protection contre cette altération peut être réalisée par l'application des revêtements ou par les peintures. L'utilisation d'inhibiteurs pour la protection de l'acier est également utilisée et étudié par de nombreux auteurs [24].

Tableau I.1: *La distribution des articles publiés (de 1970 à 2017) dans l'utilisation des acides aminés comme inhibiteurs de corrosion pour divers matériaux métalliques.*

Matériau	Nombre d'article publiés (%)
Acier et ses alliages	51
Cuivre et ses alliages	27
Autres matériaux	12
Aluminium et ses alliages	10

L'acier inoxydable présente une excellente résistance à une large gamme d'environnements atmosphériques et de nombreux milieux corrosifs. Il est fréquemment utilisé dans les équipements de traitement chimique, les échangeurs de chaleur et les industries des produits alimentaires, des produits laitiers et des boissons, les systèmes de conduites d'eau potable et alliages dentaires, en raison de ses différentes propriétés, en particulier sa résistance à la corrosion inhérente.

Malgré tout ca, l'acier inoxydable est soumis à différentes formes de la corrosion telles que la corrosion par piqûres et à la corrosion sous contrainte. La corrosion des métaux est un grand problème industriel et a attiré l'attention des chercheurs du monde entier.

La protection des aciers contre la corrosion est obligatoire, dans ce contexte, Abd-El-Nabey et al [26] ont déterminé l'action inhibitrice de la cystéine, la cystine, la méthionine et de l'alanine (Figure I.14) sur un acier doux dans une solution H_2SO_4 . Les techniques expérimentales employées sont la masse perdue et la polarisation potentiodynamique. Parmi les composés testés, le meilleur effet était obtenu pour la méthionine, et l'adsorption de l'acide aminé sur l'acier se produit en deux étapes: une monocouche de l'adsorbant est formée sur la surface métallique, suivie par le dépôt d'une seconde couche d'adsorption.

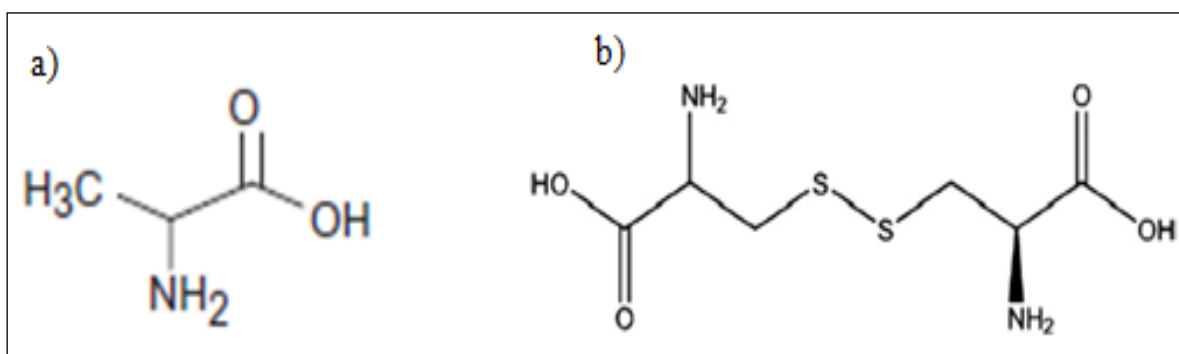


Figure I.14. Structure chimique de : a) alanine b) cystine [26].

Dans d'autres recherches, l'effet d'inhibition de vingt-deux acides aminés et quatre composés apparentés ont été étudiés par Hluchan et al [27] contre la corrosion du fer en HCl. Les résultats obtenus ont indiqué que l'hydroxyproline, la créatine, la cystine et la cystéine agissaient comme des accélérateurs de corrosion. Cependant, le meilleur acide aminé était le tryptophane et pour les composés apparentés était la 3,5-diiodotyrosine avec une efficacité d'inhibition de 80% et 87% à 10 mM, respectivement. Ce résultat peut être attribué à la présence de sites favorables d'adsorption sur la molécule comme l'anneau aromatique et les atomes d'iode.

Pour le même métal et par la méthode de la perte de poids et des mesures électrochimiques, Zerfaoui et al [28] ont testé l'effet de l'addition de cinq acides aminés (glycine, leucine, aspartique, arginine et méthionine) dans une solution d'acide citrique. Ils ont rapporté que la méthionine est le meilleur inhibiteur et son pouvoir inhibiteur a été affecté par les valeurs de pH de la solution, qui augmente avec le pH pour atteindre 90% à pH=5. De plus, les mesures de polarisation ont montré que les composés testés sont des inhibiteurs de type cathodique.

L'influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité d'inhibition de la méthionine par rapport à la corrosion de l'acier doux dans la solution d'acide sulfurique a été étudiée par Ashassi-Sorkhabi et al [29]. Comme résultats remarquables, il a été constaté que la surface devient plus noble avec une vitesse de rotation croissante dans une solution à blanc. L'efficacité d'inhibition pour l'électrode fixe et la vitesse lente de rotation n'ont pas eu d'effet perceptible, contrairement à des vitesses de rotation plus élevées, une augmentation de l'efficacité a été observée.

Ashassi-Sorkhabi et al [30] ont étudié la capacité de l'inhibition de certains acides aminés (alanine, glycine et leucine) par rapport à la corrosion de l'acier dans différentes solutions de concentration d'acide chlorhydrique. Les résultats ont indiqué que l'efficacité d'inhibition variait de 28% à 91% et ces substances sont adsorbées physiquement sur la surface métallique.

Dans un autre travail, Amin et al [31] ont rapporté que la glycine agit comme un inhibiteur mixte, et le processus d'inhibition a été attribué à la formation d'un film adsorbé qui a été confirmé par la microscopie électronique à balayage couplée à des rayons X, dispersifs en énergie. En outre, les résultats chimiques et électrochimiques ont indiqué que la glycine est un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier faiblement allié dans une solution de 0,5 M HCl.

Une équipe de chercheurs [32] ont rapporté l'effet d'un milieu corrosif sur la propriété d'inhibition de l'arginine pour l'acier. Les valeurs de 60% et 79% comme efficacité d'inhibition ont été trouvées pour 0,9 g.l⁻¹ de substance étudiée dans les solutions 1M HCl et 3,5% NaCl respectivement. En analysant les courbes électrochimiques, on constate que l'arginine agit comme un inhibiteur de type mixte.

Silva et al [33] ont étudié l'effet de la cystéine sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 L dans une solution d'acide sulfurique désaérée. Grâce à des mesures électrochimiques et à une technique d'analyse de surface, les auteurs ont montré que la présence de cystéine à haute concentration rend la surface métallique électro-chimiquement active.

Cependant, Oguzie et al [34], dans le cas de l'acier à faible teneur en carbone, ont découvert que l'ajout de cystéine à de faibles concentrations favorisait le processus de corrosion, alors qu'un effet inhibiteur était observé à des concentrations plus élevées, ce qui était amélioré avec la solution de désaération. Les mêmes auteurs ont augmenté la capacité d'inhibition d'un autre acide aminé soufré, à savoir la méthionine contre la corrosion de l'acier doux en milieu sulfurique, ainsi que l'effet synergique des ions iodure a été évaluée. La technique de polarisation potentiométrique et la microscopie à force atomique ont été utilisées dans cette étude. Les résultats révèlent que la méthionine inhibe la réaction de corrosion par le mécanisme d'adsorption et l'efficacité d'inhibition a été significativement augmentée par l'ajout de petites quantités de KI.

Dans son travail, Morad [35] a étudié l'effet de l'addition de quelques ions; à savoir, F^- , Cl^- and Fe^{3+} sur l'efficacité d'inhibition de certains acides aminés contenant un atome de soufre sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide phosphorique (40%). Selon les résultats de la technique électrochimique, les propriétés de synergie des ions ajoutés dépendaient de leur nature, par exemple, les mélanges binaires de Cl^- ou de F^- avec de la cystéine ou de la méthionine montrent une bonne capacité contre la corrosion, contrairement à ceux contenant des ions Fe^{3+} ou des ions de mélange ternaire et un acide aminé.

En outre, l'effet bénéfique des ions de cuivre (Cu^{2+}) sur l'inhibition de la corrosion par la cystéine dans l'acide sulfurique désaéré a été rapporté par El-Deab [36]. L'efficacité d'inhibition a été atteinte à 95% en utilisant 5 mM de cystéine +25 μM d'ions Cu^{2+} , cette bonne aptitude a été attribuée à la formation du complexe Cu -cystéine et / ou à l'auto-assemblage d'une monocouche de Cu-cystéine au-dessus de la surface de fer qui a été affirmé par la mesure XPS.

Dans leur publication, Gowri et al [37] ont inspecté l'action de l'acide glutamique avec et sans addition d'ions zinc (Zn^{2+}) contre la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer naturelle de l'Inde. Dans ce cas, un effet synergique plus élevé entre l'acide aminé testé

et les ions de zinc a été trouvé (Tableau I.2), l'efficacité d'inhibition passant de 35% à 200 ppm de glutamique acide à 87% avec l'ajout d'une petite quantité des ions de zinc (à 25 ppm).

Tableau I.2: L'effet de l'addition d'ions de zinc (Zn^{2+}) à différentes concentrations d'acide glutamique comme inhibiteur de l'acier au carbone dans l'eau de mer naturelle de l'Inde.

Concentration de l'acide glutamique (ppm)	Efficacité d'inhibition (%)		
	Concentration de Zn^{2+} (ppm)		
	0	15	25
0	-	41	64
50	29	48	69
100	26	53	69
150	64	53	69
200	35	53	87

En outre, l'effet synergique de certains composés organiques a été signalé Mobin et al [38] a été trouvé que l'efficacité d'inhibition de la cystéine à 500 ppm augmente par addition (environ 1 et 5 ppm) de trois tensioactifs, à savoir: triton X-100 (TX), dodécyl sulfate de sodium (DSS) et de chlorure de cétypyridinium (CCP). Les auteurs ont montré que l'efficacité d'inhibition augmentait dans l'ordre: Cys + TX (97,76%) > Cys + CCP (91,99%) > Cys + DSS (95,09%) > Cys (85,62%) pour l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique. La spectroscopie FTIR a été utilisée pour confirmer l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface métallique.

D'un autre côté, les performances d'inhibition de nouveaux dérivés d'acides aminés pour le fer et ses alliages ont été rapportées par plusieurs auteurs [39-41]. Les résultats

obtenus indiquent la grande capacité de ces composés à agir comme inhibiteurs de corrosion efficaces.

Un autre dérivé de glycine appelé: N-phosphonométhylglycine (NPMG) a été testée pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans deux solutions. Ils ont également cherché à explorer l'effet synergique de l'addition d'ions de calcium et de zinc sur la performance de NPMG. Les mesures chimiques ont révélé que la molécule NPMG forme des inhibiteurs de corrosion plus complexes dans l'eau contenant du calcium que dans les autres solutions, et que l'addition d'ions supplémentaires forme un complexe passivant avec le NPMG qui produit une meilleure inhibition en présence d'ions Zn^{2+} [42].

Dans 5% de solution d'acide sulfamique et à 40 °C, Morad [43] a évalué l'effet d'inhibition de la méthionine, de la cystine et de la cystéine sur la corrosion de l'acier doux. Également deux nouveaux dérivés de la cystéine, à savoir l'acétylcystéine (ACC) et la S-benzylcystéine (BzC) ont été testés. À 1000 uM, les résultats expérimentales ont révélé que l'efficacité d'inhibition des composés étudiés suit cet ordre: ACC (97,3%) > Cyste (94,3%) > Cys (92,7%) > BzC (91,7%) > Met (86,5%). et les calculs thermodynamiques indiqués que ces composés sont adsorbés chimiquement sur le surface métallique.

Amin et al [44] ont synthétisé un dérivé de la glycine (acide 2- (bis (2-aminoéthyl) amino) acétique, Fig. 10 (d)) noté GlyD1 et évalué son action d'inhibition sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans la solution acide 1MHCl. Par des techniques électrochimiques et chimiques, ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition de GlyD1 (96%) était meilleure que celle de la glycine seule (74%) à 5 mM. à travers une étude computationnelle, les auteurs concluent que l'effet élevé du dérivé de glycine a été attribué à la présence d'une liaison NH supplémentaire dans sa structure.

Les mêmes auteurs (Amin et Ibrahim) [45] ont développé le second nouveau dérivé de la glycine (c'est-à-dire le chlorhydrate d'acide 2- (4 (diméthylamino) benzylamino) acétique noté GlyD2 et comparé ses performances d'inhibition à la glycine et au composé GlyD1 pour la corrosion de l'acier doux dans le milieu H_2SO_4 . Leurs résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition augmentait dans l'ordre: GlyD1 (98%) > GlyD2 (76%) > Gly (64%) à 5 mM, et l'activité protectrice de GlyD2 était associée à leur physisorption sur la surface métallique.

Dans un autre article, Gupta et al [46] ont synthétisé trois dérivés de la lysine notées (SB-X), puis les ont testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans une solution de 1M HCl. Selon la technique de la perte de poids et les mesures électrochimique, les auteurs ont signalé que l'efficacité de l'inhibition est augmentée dans l'ordre: SB-3 (91%) > SB-2(92%) > SB-1 (94%). La capacité d'inhibition la plus élevée de SB-3 était due à la présence d'un puissant groupe $-N(CH_3)_2$. En ce qui concerne les valeurs de ΔG°_{ads} , des modes d'adsorption chimique et physique ont été proposés comme mécanisme pour tous ces composés.

Dans le même contexte, les auteurs ont synthétisé deux dérivés de L-tryptophane, à savoir: le 2-((2-hydroxy benzylidène) amino-3- (1 H-indol-3-yl) propanoate de méthyle (S1) et 2-(1 -hydroxy-3- (1 H-indol-3-yl) -1,1-diphénylpro-pan-2-yl) imino) méthyl) phénol (S2) et testé comme inhibiteur dans la corrosion d'acier doux dans une solution de 1MHCl. en utilisant des techniques d'analyse électrochimique et de surface couplées à la méthode de calcul DFT. Les dérivés ont montré de bonnes propriétés d'inhibition, qui augmentaient en augmentant la concentration des composés. À des concentrations presque testées, le dérivé S2 présente de meilleures performances inhibitrices que S1. Les auteurs ont attribué cela à la forte capacité donneuse d'électrons et à la présence supplémentaires de cycles phényl dans la molécule S2. Toutes ces études [40, 41] ont rapporté une capacité plus élevée des dérivés d'acides aminés pour agir en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les alliages de fer dans différents milieux.

I.5. Discussion

L'inhibition de la corrosion est un phénomène complexe et l'efficacité des inhibiteurs dépend de divers facteurs et de l'interaction entre divers effets compétitifs. Selon l'analyse de la littérature, nous avons présenté les facteurs les plus évalués sur l'efficacité d'inhibition des composés d'acides aminés sur la figure I.15. Parmi eux : La concentration de l'inhibiteur, la structure chimique de l'inhibiteur, la nature chimique du métal, état de la surface du métal, La température, pH de la solution, la nature du milieu, Les additifs (Zn^{2+} , KI).

Le temps d'immersion peut jouer un rôle décisif dans le degré de la prévention de la corrosion. D'une part, Shkirskiy et al [47] ont noté que la cystéine avait un double effet sur la corrosion de l'acier galvanisé, qui agissait à la fois comme inhibiteur de corrosion à

court temps d'exposition et comme accélérateur de corrosion à long temps d'immersion. Par ailleurs, certains acides aminés ont montré une augmentation de leur performance d'inhibition en augmentant le temps d'exposition comme indiqué dans le cas de l'alanine pour le nickel [48] et de la glutamine pour l'acier doux [49].

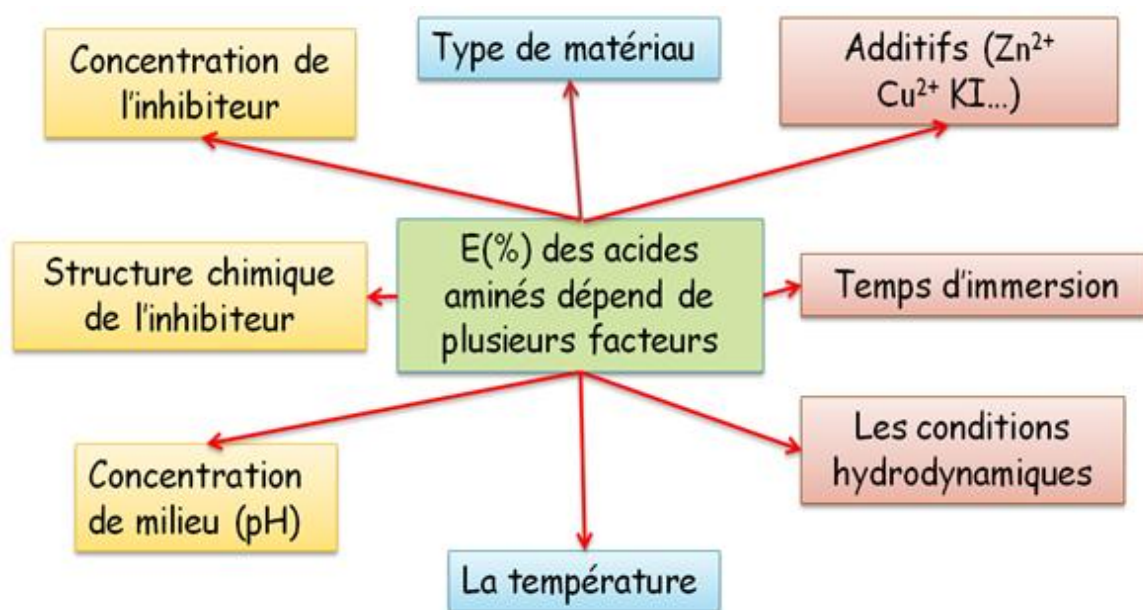


Figure I.15. Les différents facteurs influent sur la performance d'inhibition des acides aminés.

Les conditions hydrodynamiques peuvent également affecter les performances d'inhibition. En général, en présence d'inhibiteur, deux effets opposés pour les conditions hydrodynamiques peuvent être signalés et influencés son efficacité d'inhibition. Premièrement, le flux peut augmenter le transport de masse des molécules d'inhibiteur vers la surface métallique et augmenter la capacité d'inhibition, comme indiqué dans le cas de la glutamine [50] et la méthionine [51] pour l'alliage d'aluminium (Al7075) et l'acier doux, respectivement. Deuxièmement, la vitesse d'écoulement de la solution peut conduire à la désorption des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique, qui jouent un rôle négatif sur l'efficacité de l'inhibition. Le même comportement a été signalé par Abdel-Fatah et al [52] pour l'acier faiblement allié en utilisant une série d'acides aminés.

I.6. Conclusion

Les inhibiteurs respectueux de l'environnement sont devenus importants en tant que source d'énergie renouvelable, facilement accessible et écologiquement acceptable pour une large gamme d'inhibiteurs. Ce sont les riches sources d'ingrédients qui ont une très grande efficacité inhibitrice. Les inhibiteurs verts peuvent être extraits de plantes, polymères, acides aminés, médicaments... Ces composés agissent comme des inhibiteurs des métaux en raison de leur adsorption à la surface des métaux, bloquant les sites actifs et réduisant ainsi le taux de corrosion. Ils contrôlent la corrosion, agissant sur la surface anodique ou cathodique ou les deux.

Les acides aminés sont efficaces pour inhiber le métal dans différentes solutions agressives. L'efficacité de ces composés s'est avérée grandement influencée par de nombreux facteurs, tels que le métal, le milieu, l'inhibiteur (concentration, structure moléculaire, la solubilité), temps d'immersion, etc.

Les dérivés des acides aminés ont montré une bonne capacité à les utiliser comme des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le métal dans une solution acide; c'est pour cette raison que les axes de recherche récents sur l'utilisation d'acides aminés en tant qu'inhibiteurs de corrosion doivent synthétiser de nouveaux dérivés de ces composés à haute efficacité d'inhibition de la corrosion.

Chapitre II:

Etude expérimentale

II.1. Introduction

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la corrosion au niveau du département de génie mécanique, université de Batna2. Les techniques expérimentales appliquées dans notre travail sont : la technique de la masse perdue, les techniques électrochimiques (suivi du potentiel libre et le tracé des courbes courant-potentiel ($I=f(E)$)) et la caractérisation de la surface. L'objectif est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable dans une solution acide sans et avec différentes concentrations de l'acide glutamique.

II.2. Techniques expérimentales

II.2.1. Technique de la masse perdue

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode la plus ancienne, mais aussi la plus sûre, est la détermination de la perte de masse.

Le principe de cette technique est l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré après sa pesé à l'aide d'une balance électronique pendant une durée bien définie. Ensuite, l'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesée pour déterminer la masse perdue (Δm).

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation de la vitesse de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en ($g/cm^2/an$). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante:

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{avec } \Delta m = m_i - m_f \quad (II.1)$$

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

S : surface immergée (dans notre étude $S = 0.56cm^2$ pour tout les échantillons).

t : temps de l'expérience en heure (dans notre étude $t = 7h$ pour les tests de la corrosion et $t = 5h$ pour les tests de l'inhibition de la corrosion).

II.2.2. Techniques électrochimique

II.2.2.1. Suivi du potentiel libre

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou passivation [53].

II.2.2.2. Polarisation potentiodynamique

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence d'un film formé sur la surface métallique peut se caractériser sur ces courbes par le changement du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitant [54] :

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction (diffusion).

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion)

$$i = i_{corr} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_B) n F}{RT}} \eta \right] \quad (II.2)$$

Où :

i_{corr} : La densité de courant, i_0 : La densité de courant d'échange,

α_A et $\alpha_B = 1-\alpha$: Les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

η : La surtension à l'électrode ($E - E_{corr}$).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation ;

$$\log i = \log i_0 \pm \beta n \quad (II.3)$$

qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante.

Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_a et β_c , et la densité de courant d'échange i_0 , liée aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [3].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion de l'espèce électroactive devient limitante.

Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitant avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

II.2.2.3. Détermination de I_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant $i = i_a - i_c$. Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ($E > E_{\text{corr}}$), i est anodique et $i_a > i_c$, nous avons un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{\text{corr}}$), i est cathodique car $i_c > i_a$, dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction. Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent $i = i_a - i_c$. Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient, $i = i_a$, on a une droite de Tafel anodique.

Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient $i = i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de I_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (figure II.1)

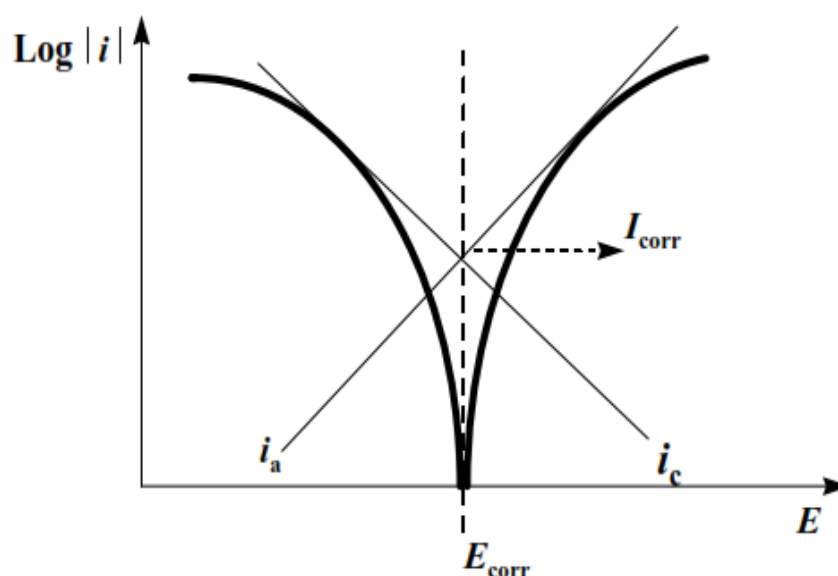


Figure. II.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.2.3. Analyse de la surface

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en différents milieux sont la gravimétrie, les essais électrochimiques, technique d'évolution de l'hydrogène

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les substances et la molécule de l'inhibiteur. Les méthodes d'analyse de surface applicables au cas particulier de la formation d'un film sur la surface du métal en nombre limité, pour obtenir un examen de l'état de surface une microscopie métallographique a été utilisée et elle caractérise aussi le type d'attaque et la morphologie des piqures.

II.3. Procédures expérimentales

II.3.1. Matériaux utilisés

On a effectué des essais sur un acier inoxydable Fe-19Cr sous forme d'un fil de \varnothing 0.9 mm et de 2cm de longueur (figure II.2). Cet acier est destiné pour la technique du réglage orthodontique. Les échantillons sont rincés à l'eau distillée, dégraissés à l'acétone

et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être introduits pour les tests de mesure. La composition chimique de l'acier étudié est illustrée au tableau II.1.



Figure. II.2. Echantillons utilisés.

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier inoxydable Fe-19Cr.

Composition (%)			
Fe	Cr	Ni	Mo
67	19	10	4

L'acier utilisé dans notre étude est un acier industriel et/ ou commercial. La figure II.3 présente l'emballage de cet acier sur le quel sa composition chimique est affichée (avec un pourcentage de carbone non affiché)



*Acerofino Wironit en espagnol
veut dire acier inoxydable*

Figure. II.3. Illustration sur l'acier inoxydable utilisé.

II.3.2. Milieu choisi

- Le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable a été étudié dans différentes concentrations de l'acide chlorhydrique (Tableau II.3).
- Le milieu choisi pour l'étude de l'inhibition de la corrosion par un inhibiteur vert de l'acier inoxydable Fe-19Cr est l'acide chlorhydrique avec une concentration de 1 mol/l.

Tableau II.2: Présentation des concentrations choisies en HCl.

Test	Corrosion	Inhibition de la corrosion
Concentration en HCl (mol/l)	0.2	1
	0.4	
	0.6	
	0.8	
	1	

II.3.3. Inhibiteur vert sélectionné

L'inhibiteur sélectionné pour notre étude est un acide aminé nommé acide glutamique. L'acide glutamique est un acide α -aminé dont est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. L'acide glutamique possède deux groupements fonctionnels, comme tout acide aminé : un groupe carboxyle (COOH) et un groupe amine (NH₂). Sa chaîne latérale est la suivante : -CH₂-CH₂-COOH. La structure chimique de l'acide glutamique est représentée sur la figure II.4. Certaines études sur l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface métallique ont été signalées [9, 24]. L'acide glutamique est efficace comme un inhibiteur de corrosion en raison de deux groupes carboxyles dans leur molécule. Notre article présente des exemples examinés d'acide glutamique et de certains acides aminés rapportés dans la littérature [9]. Selon la discussion bibliographique mentionnée dans cette revue, il a été trouvé qu'il est très important de faire encore plus d'études expérimentales sur l'effet de l'acide glutamique sur la corrosion d'autres métaux tels que le bronze, le zinc, l'acier inoxydable,

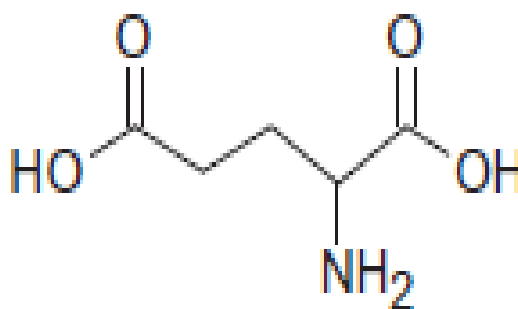


Figure II.4. Structure chimique de l'acide glutamique [9].

en accordant plus d'attention dans ces études au plus grand nombre de facteurs sur l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur utilisé. L'acide glutamique utilisé dans notre étude est sous forme d'une poudre cristallisée.



Figure II.5. Acide glutamique.

II.3.4. Technique de la masse perdue

Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision (Figure II.6). La masse m_1 , la surface totale et la durée d'immersion sont inscrits dans des tableaux. L'échantillon est suspendu par un fil de pêche dans un bêcher contenant 200ml de solution. Les concentrations (ppm) des inhibiteurs utilisés, sont comme suit (100, 200, 300, 400 et 500ppm).



Figure II.6. Une balance électronique de type Sartorius.

La durée d'immersion des échantillons dans la solution d'acide variait d'une heure jusqu'à sept heures. A la fin de chaque expérience, l'échantillon est retiré, puis nettoyé à l'eau distillée. Les produits de corrosion sont éliminés de la surface de l'acier à l'aide d'une brosse souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon est repesé, et sa masse m_2 reportée dans un tableau. La durée d'immersion des échantillons dans la solution chlorhydrique avec différentes concentrations de l'acide glutamique est fixée par trois heures après une diminution des valeurs des taux de corrosion pour les tests de corrosion.

L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ est déterminée par la relation suivante:

$$E(\%) = \frac{\tau_{0corr} - \tau_{corr}}{\tau_{0corr}} \times 100 \quad (II.4)$$

Où :

τ_{0corr} et τ_{corr} sont les taux de corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr dus à la dissolution

dans 1 mol/l HCl en l'absence et en présence des concentrations définies de l'acide glutamique, respectivement.

II.3.5. Techniques électrochimique

Pour ce faire, le suivi des paramètres : potentiel (E), courant (I) et temps (t) est réalisé dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail et la contre électrode permettent de mesurer le courant du système étudié tandis que l'électrode de référence permet d'avoir accès au potentiel relatif de l'électrode de travail dans son milieu.

L'application des techniques électrochimiques offrent plusieurs avantages. Elles permettent d'étudier différents phénomènes qui trouvent leurs applications en recherche (étude des interfaces) ou dans le milieu industriel (corrosion, batteries). Elles sont appliquées dans les dosages chimiques quantitatifs.

Elles donnent la possibilité de travailler avec des espèces non électro-actives mais également avec des solutions de faibles concentrations. Enfin, il est important de noter que les méthodes électrochimiques fournissent des informations relatives aux activités des espèces chimiques plutôt qu'à leurs concentrations.

II.3.5.1. La cellule électrochimique à trois électrodes

Electrode de travail: électrode étudiée (acier). Electrode de référence, de potentiel fixe : accès au potentiel de l'électrode de travail (à partir de la mesure de la différence de potentiel $E_{\text{travail}}-E_{\text{référence}}$), une électrode de référence au calomel saturé. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode: mesure du courant, une électrode de graphite où de platine.



Figure II.7. Cellules électrochimique utilisé dans notre étude.

II.3.5.2. Testes électrochimiques

Les échantillons d'essai ont une forme d'un fil 0.9 mm de diamètre et 2cm de longueur. Les pièces sont utilisées directement sans préparation de la surface.

Pour tester les matériaux on a utilisé un potentiomètre/galvanomètre VoltaLab Modèle 21 (Radiometer Analytical, Villeurbanne, France), une cellule électrochimique avec une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence et une électrode de platine comme électrode auxiliaire. L'électrolyte est une solution d'HCl. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes de polarisation, ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm/an) et la vitesse de corrosion (A/cm^2). Les courbes de polarisation sont tracées pour un domaine de potentiel de -600 (mV/ECS) à -600 (mV/ECS) avec une vitesse de balayage de 2 mV/S. Tous les tests ont été effectués à la température ambiante (25°C), après 20 minutes d'immersion au potentiel d'abandon.

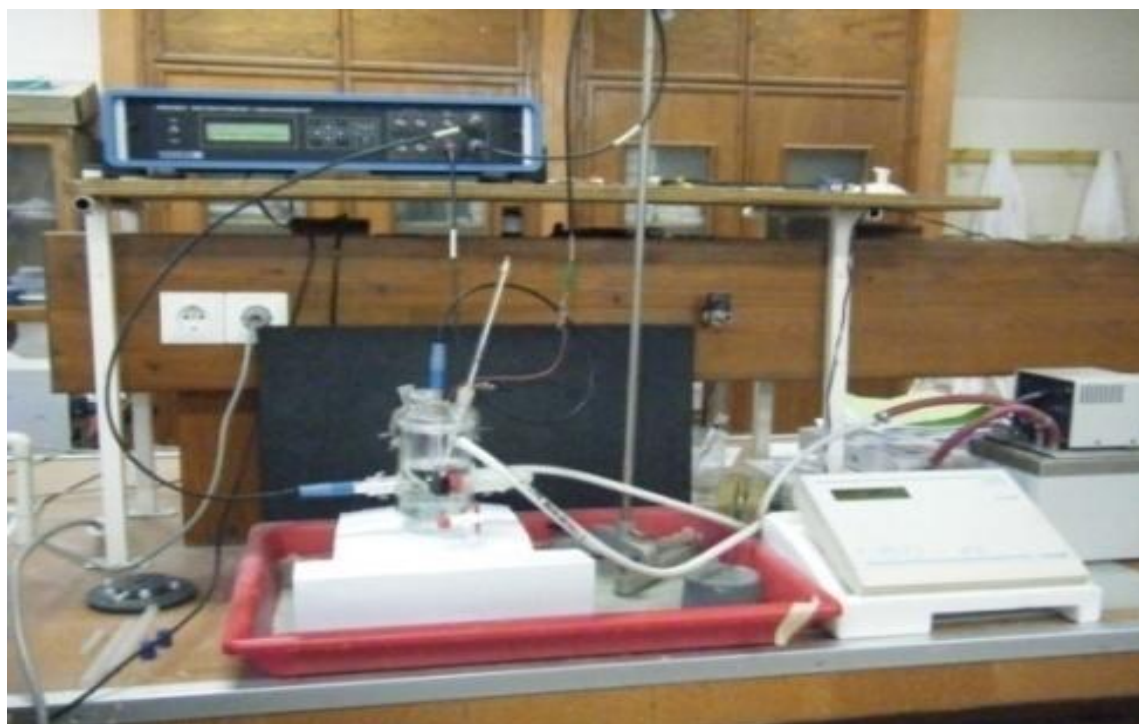


Figure II.8. Montage expérimental propre à l'étude de la corrosion électrochimique de l'acier.

Par la méthode de Tafel, Le pourcentage d'efficacité d'inhibition E (%) et le degré de couverture de surface (θ) ont été calculés en utilisant les équations suivantes:

$$E(\%) = \frac{i_{0corr} - i_{corrini}}{i_{0corr}} \times 100 \quad (II.5)$$

$$\theta = \frac{i_{0corr} - i_{corrini}}{i_{0corr}} \quad (II.6)$$

Avec : i_{0corr} et $i_{corrini}$ représentent respectivement les densités des courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

II.3.6. Analyse de la surface

La surface des échantillons d'acier inoxydable a été observée à l'aide d'un microscope métallographique de type AXIO ZEISS (figure II.9). Le microscope fournit des grossissements jusqu'à 1000X.

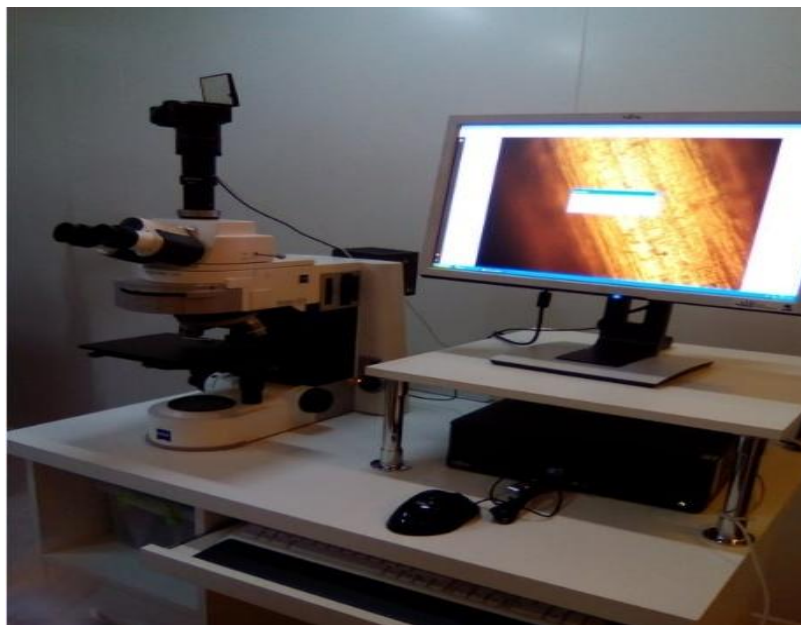


Figure II.9. Microscope métallographique (AXIO ZEISS).

II.4. Conclusion

Nous venons de voir les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés dans ce travail de thèse. L'inhibiteur sélectionné dans notre étude est un inhibiteur vert de type acide aminé c'est l'acide glutamique. Différentes techniques d'évaluation de l'inhibition de la corrosion ont été employées dans le but de déterminer l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur utilisé sur la corrosion de l'acier inoxydable dans la solution chlorhydrique. Ces techniques sont complétées par une autre qui analyse et identifie l'état de surface des échantillons.

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter et discuter les propriétés inhibitrices et le mécanisme d'adsorption de l'acide glutamique sur la corrosion du Fe-19Cr dans une solution aqueuse de HCl. La technique d'immersion et les tests électrochimiques ont été utilisés pour étudier l'effet de plusieurs paramètres comme la concentration de la solution HCl, la concentration d'inhibiteur, application d'une monocouche sur la surface des échantillons, type des aciers et effet de l'addition des ions iodiques KI. Les résultats obtenus sont présentés sous formes des tableaux, des graphes et des figures.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Résultats de la masse perdue

L'effet de la présence d'un acide aminé près de la surface de l'alliage Fe-19Cr sur la masse perdue est soigneusement examiné. La concentration d'inhibiteur est un facteur important [55-57], elle affecte plus sur la couche protectrice formée sur la surface du métal. La méthode de la masse perdue pour surveiller le taux de corrosion est utile en raison de sa simplicité d'application et de sa fiabilité.

L'efficacité d'inhibition $E(\%)$ dans le cas de la méthode gravimétrique a été calculée à partir de l'équation (II.4) [58,59].

III.2.1.1. Influence de la concentration en HCl

Les résultats des tests d'immersion obtenus pour l'acier inoxydable Fe-19Cr dans la solution corrosive HCl aux différentes concentrations sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: *Effet de la concentration en HCl sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable pour une durée de 7 heures.*

Echantillon	Concentration en HCl (mol/l)	Δm (g)	τ_{corr} (g/cm ² .an)
1	0.2	0.0001	0.2234
2	0.4	0.0004	0.8938
3	0.6	0.0006	1.3408
4	0.8	0.0009	1.1262
5	1	0.0013	2.9051

Le tableau III.1 et la figure III.1 montrent l'effet de la concentration de HCl sur le taux de corrosion de l'acier Fe-19Cr. Les résultats montrent que le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de HCl. Comme la concentration de l'acide augmente, le nombre d'ions dans la solution augmente, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité de la solution. Ce résultat est en accord avec les résultats de nombreux chercheurs [60,61].

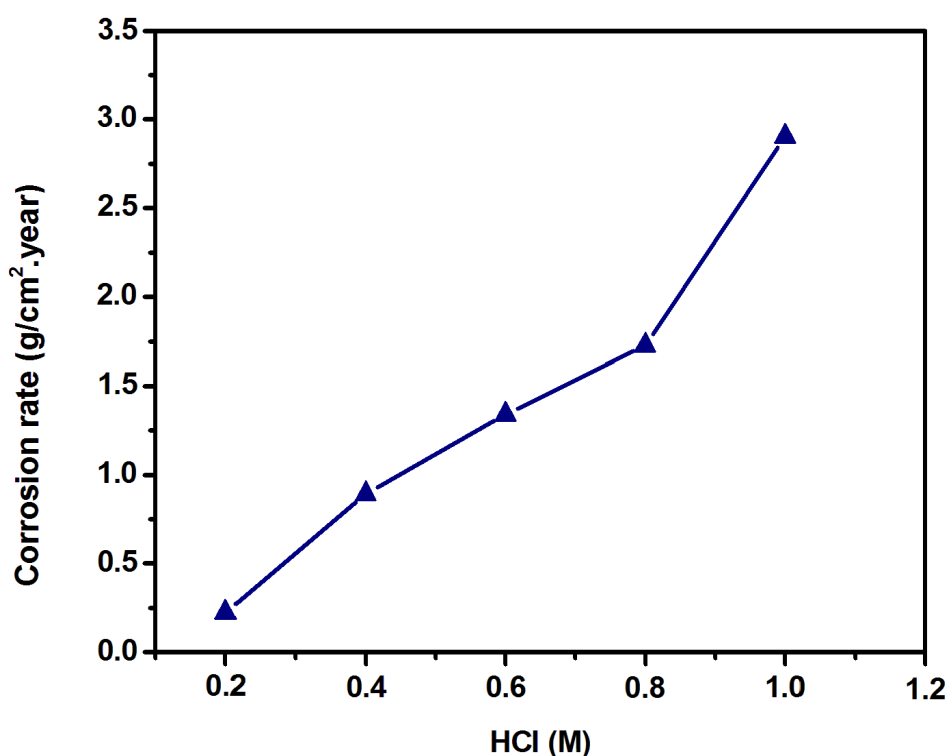


Figure III.1. Effet de la concentration en HCl sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr.

III.2.1.2. Influence du temps d'immersion

Le taux de corrosion des échantillons plongés dans une solution de 1mol/l en HCl a été déterminé en fonction de temps d'immersion à 25°C. Les taux de corrosion obtenus (V_{corr}) sont représentés dans le tableau III.2.

D'après de la figure III.2, on constate que le taux de corrosion de l'acier inoxydable augmente avec le temps. Au de la de 3 heures, le taux de corrosion se stabilise puis il diminue avec le temps. Ceci est dû à la présence d'un film protecteur [62]. Les espèces

corrosives de la solution réagissent probablement avec le fer pour former un film passif constitué d'un oxyde de fer qui se forme sur la surface de l'acier inoxydable.

Tableau III.2: Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable dans la solution 1mol/l enHCl.

Echantillon	Temps (h)	Δm (g)	τ_{corr} ($g/cm^2 \cdot an$)
1	1	0.0002	3.1285
2	2	0.0005	3.9104
3	3	0.0009	4.2928
4	4	0.0011	4.3017
5	5	0.0012	3.7542
6	6	0.0013	3.3892
7	7	0.0013	2.9051

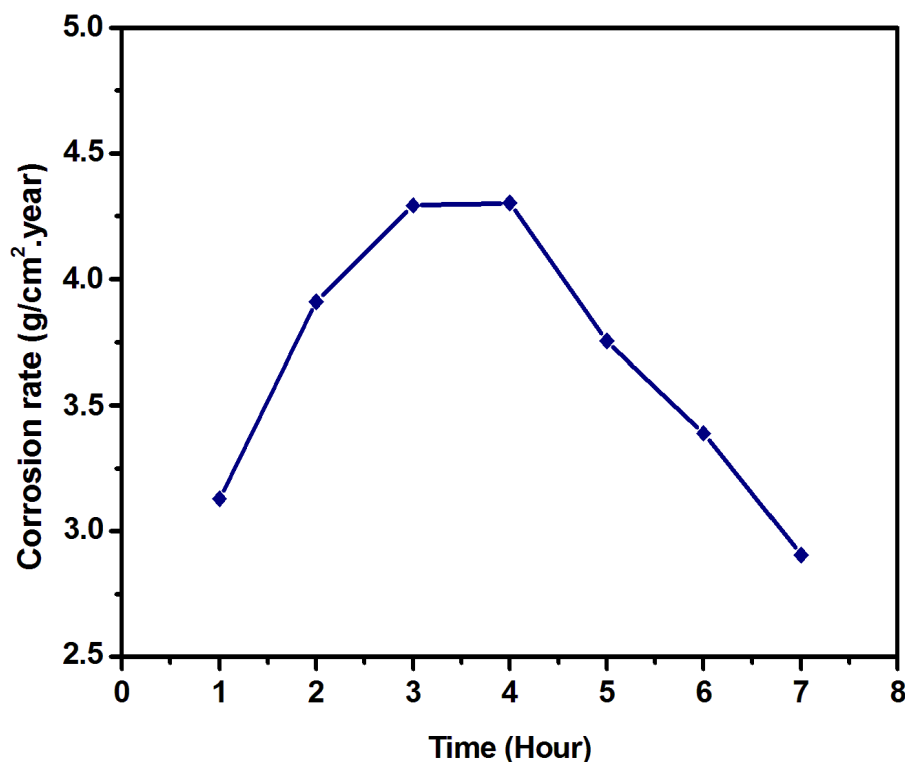


Figure III.2. Taux de corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr en fonction du temps d'immersion dans une solution de 1mol/l en HCl.

III.2.1.3. Influence de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr dans la solution 1mol/l de HCl.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier inoxydable sont données dans le tableau III.3 et représentées graphiquement sur la figure III.3.

Tableau III.3: Effet de différentes concentrations de l'acide glutamique sur le taux de corrosion de l'acier inoxydable dans la solution 1mol/l de HCl.

Echantillon	Concentration de Glu (ppm)	Δm (g)	τ_{corr} (g/cm ² .an)	E (%)
1	0	0.0012	3.7542	0
2	100	0.0011	3.4414	8.33
3	200	0.0010	3.1285	16.66
4	300	0.0009	2.8157	24.95
5	400	0.0008	2.5028	33.33
6	500	0.0007	2.19	41.66

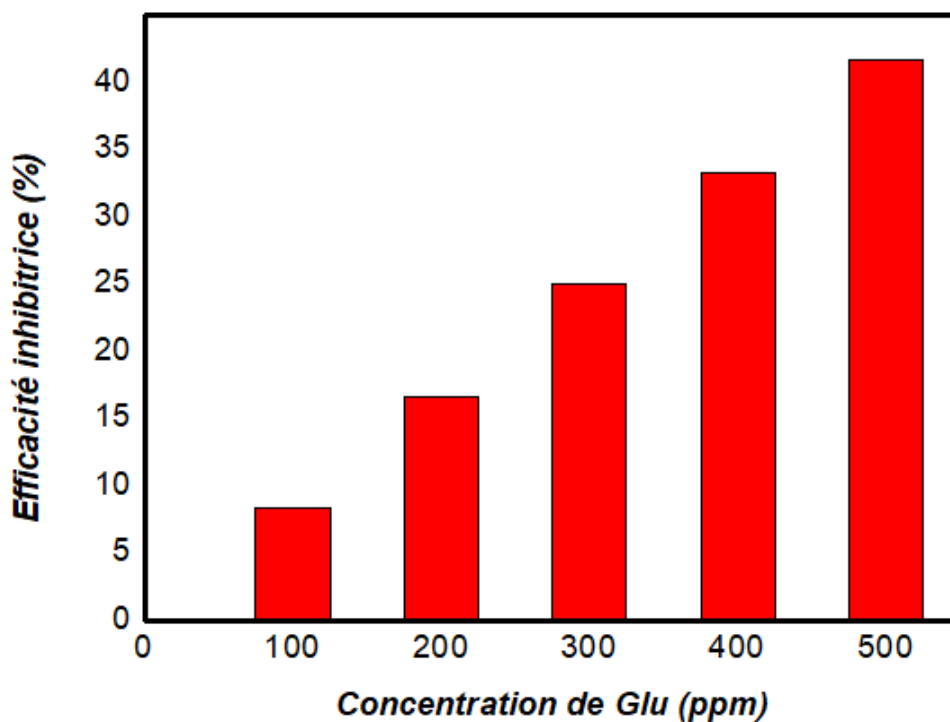


Figure III.3. Effet de l'acide glutamique sur le taux de corrosion de l'acier Fe-19Cr dans la solution acide 1mol/l de HCl après 5 heures d'immersion.

Les résultats de la masse perdue montrent que le pouvoir d'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide glutamique avec la valeur la plus élevée obtenue est de 41.66% pour une concentration de 500 ppm de l'acide glutamique.

III.2.2. Résultats de la technique électrochimique

III.2.2.1. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable dans différentes concentrations de l'acide chlorhydrique

a. suivi du potentiel libre

Le potentiel de circuit ouvert est un paramètre thermodynamique qui indique la tendance thermodynamique d'un matériau métallique à participer aux réactions de corrosion électrochimique avec le milieu environnant. Après une période d'immersion, il se stabilise autour d'une valeur stationnaire. Ce potentiel peut varier avec le temps, car des changements dans la nature de la surface de l'électrode se produisent (oxydation, formation de la couche passive ou immunité) [63].

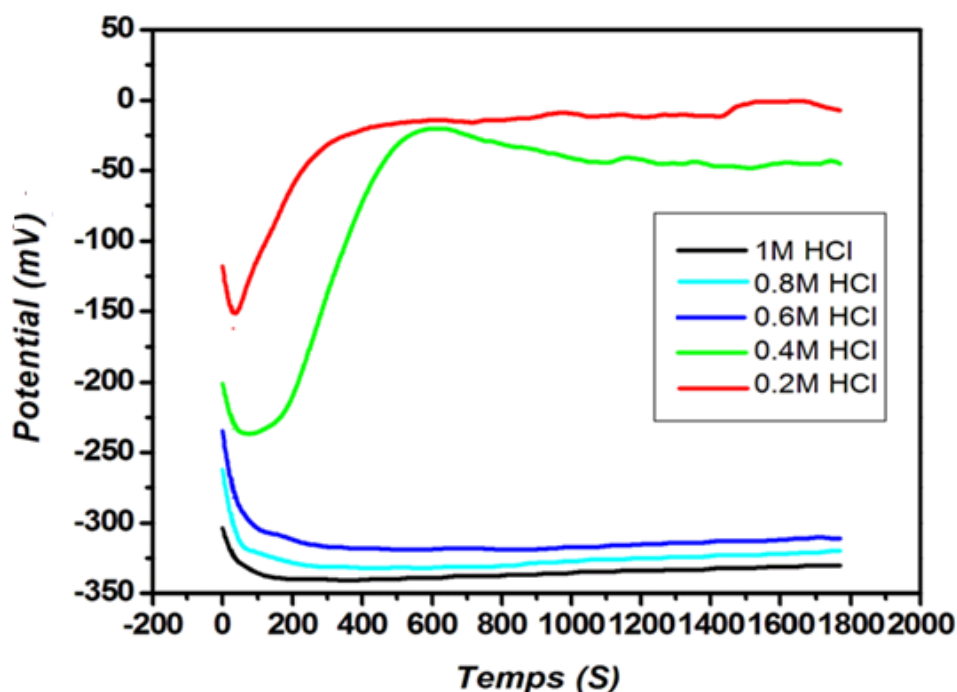


Figure III.4. Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans différentes concentrations en HCl.

La figure III.4 montre les courbes de l'effet de potentiel de circuit ouvert pour les échantillons immergés dans différentes concentrations en HCl. Comme indiqué La figure III.4, la variation du potentiel du circuit ouvert est similaire pour les deux concentrations (0.2 et 0.4 M). Pendant les premiers moments d'immersion, une chute brusque de potentiel de circuit ouvert vers des valeurs négatives se produit, puis il commence à augmenter, jusqu'à une valeur stabilisée soit atteinte. Ce comportement est du à la dissolution de l'acier inoxydable après son immersion dans la solution acide. L'augmentation de potentiel de circuit ouvert semble être liée à la formation et à l'épaississement du film d'oxyde sur la surface métallique, conduisant à l'amélioration de ses capacités de protection contre la corrosion. Le potentiel de circuit ouvert de l'acier inoxydable pour les essais réalisés dans différentes concentrations de l'acide chlorhydrique tend vers des valeurs plus négatives en fonction de l'augmentation de la concentration de HCl (0.6, 0.8 et 1 mol/l), ce potentiel se stabilise à cause de la formation d'un film d'oxyde de fer sur la surface métallique conduisant à l'amélioration de ses capacités de protection contre la corrosion.

b. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'acier inoxydable à différentes concentrations de la solution HCl sont présentées dans la figure III.5. Les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , β_a , β_c) du système alliage Fe-19Cr/HCl (avec différentes concentrations en HCl) sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Données électrochimiques déterminées à partir de polarisation dans différents concentration en HCl.

Concentration de HCl (mol/)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p ($\Omega.cm^2$)	V_{corr} (mm/an)
0.2	-270.0	10.31	128.4	-120.0	1000.5	0.121
0.4	-294.6	29.2	124.5	-151.2	609.58	0.342
0.6	-326.0	38.6	72.8	-146.7	508.43	0.452
0.8	-329.1	42.2	69.1	-135.7	453.26	0.493
1	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736

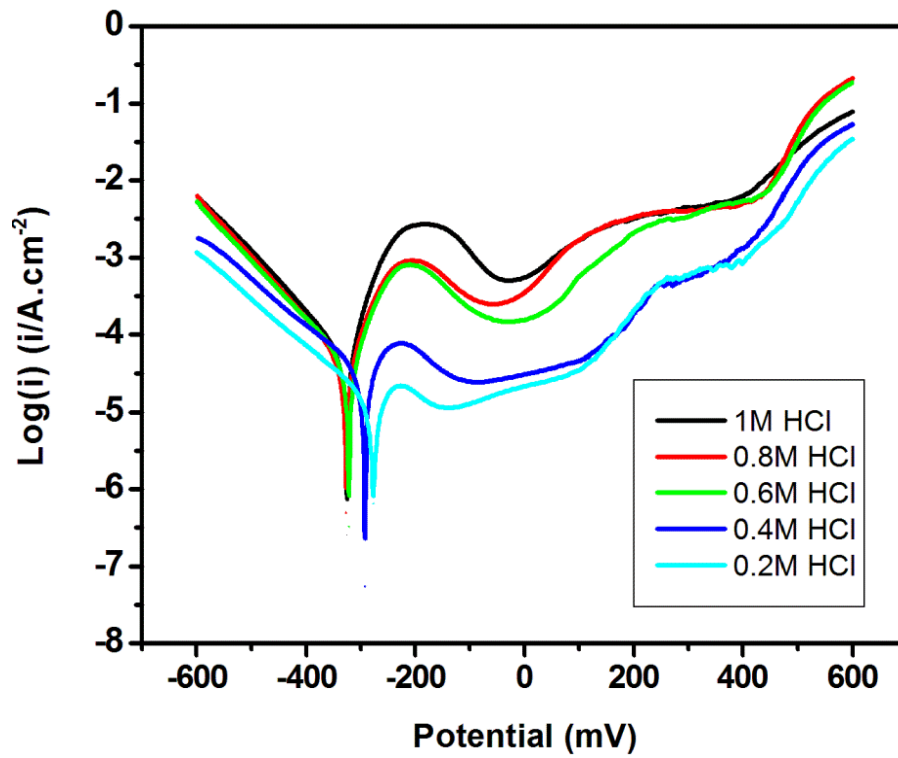


Figure III.5. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans différentes concentrations en HCl.

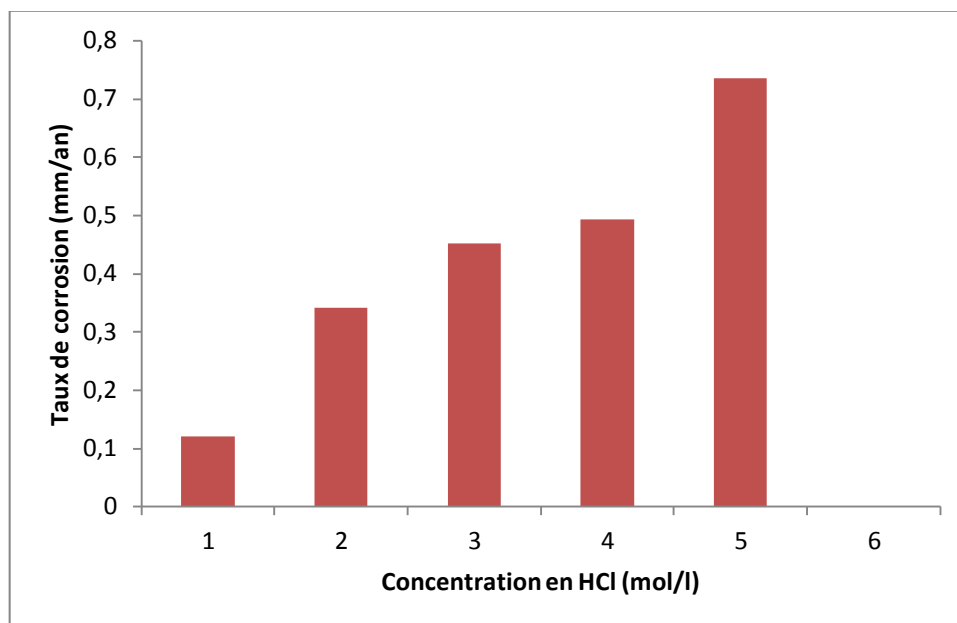


Figure III.6. Taux de corrosion de l'acier inoxydable en fonction de la concentration de HCl.

Les mesures des courbes de polarisation ont été effectuées afin d'étudier le comportement à la corrosion de l'alliage et l'effet de la concentration du milieu corrosif. Les résultats du courant de corrosion obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel indiquent que le comportement électrochimique de l'acier inoxydable dans les solutions acides dépend considérablement de la concentration des ions chlorure et de l'acidité de l'environnement (figure III.6).

III.2.2.2. Effet de différentes concentrations de l'acide glutamique sur la corrosion de l'acier Fe-19Cr dans 1mol/l en HCl.

a. Suivi du potentiel libre

Le potentiel de circuit ouvert est un potentiel auquel il n'y a pas de courant. Il s'agit du potentiel de l'électrode de travail (métal) par rapport à l'électrode de référence lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué. Un potentiel de circuit ouvert plus négatif montre la tendance à la corrosion du métal en solution tandis qu'un potentiel de circuit ouvert moins négatif montre la faible tendance à la corrosion. Au potentiel de circuit ouvert, les vitesses de réaction cathodique et anodique sont en équilibre. Ce potentiel montre la relation entre le potentiel d'électrode et le temps d'immersion, indiquant la stabilité de l'échantillon dans l'électrolyte.

La figure III.7 montre l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'alliage Fe-19Cr en fonction de la concentration de l'acide glutamique après une demi-heure d'immersion le potentiel naturel présente une diminution importante dans la première période d'immersion, suivie par une croissance donnée par la formation d'une couche protectrice.

On observe une chute du potentiel très forte dans les premières minutes d'immersion, ce qui peut confirmer qu'il ya une attaque de la surface. Pour les essais réalisés avec différentes concentrations de l'acide glutamique, on remarque qu'il ya une chute du potentiel pour toutes les courbes, ce qu'il montre qu'il ya une dissolution de l'acier inoxydable après le premier temps d'immersion.

Après la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode le potentiel se stabilise et se déplace vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Lorsque de différentes concentrations de l'acide glutamique sont ajoutées dans la solution électrolyte, on note un anoblissement du potentiel libre.

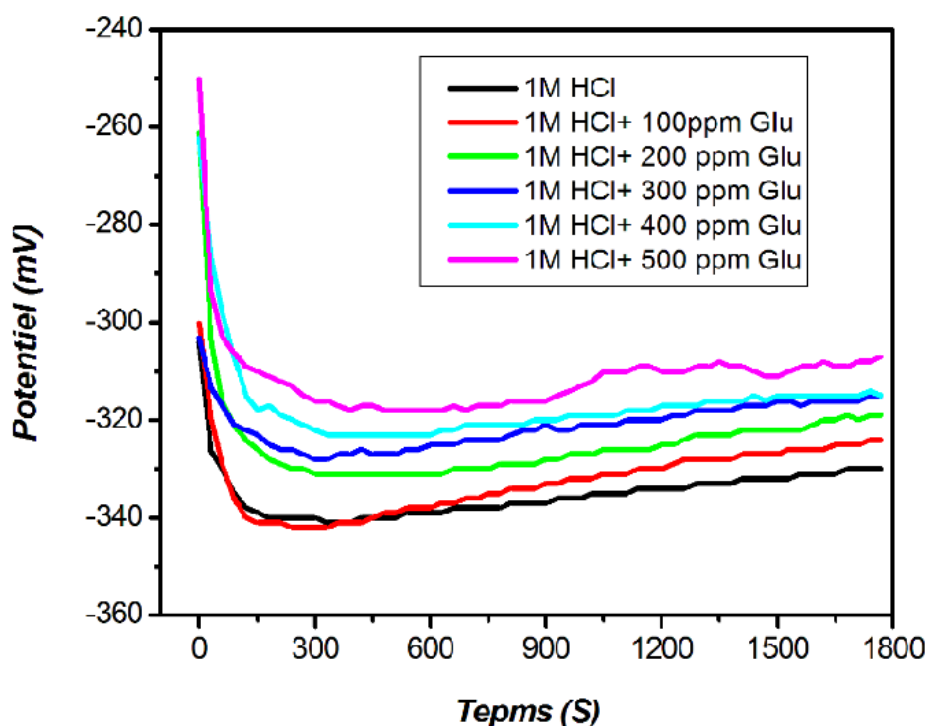


Figure III.7. Suivi du potentiel libre de l'acier inoxydable Fe19-Cr immergé dans la solution 1 mol/l de HCl sans et avec différentes concentrations de l'acide glutamique.

L'essai du potentiel libre permet de connaître le temps d'immersion nécessaire pour établir des conditions de régime permanent, ce qui est essentiel pour l'essai de la polarisation. Cependant, les paramètres mesurés ne fournissent pas d'informations sur la cinétique et le taux de corrosion. Pour cela, des tracés de polarisation potentiodynamique doivent être réalisés.

b. Polarisation potentiodynamique

La figure III.8 illustre l'effet de la concentration de l'acide glutamique (100-500 ppm) sur les courbes de polarisation de l'acier inoxydable Fe19Cr dans la solution acide 1 mol/l en HCl avec une vitesse de balayage de 2mV/s. En comparant les courbes de polarisation en l'absence et en présence d'inhibiteur, on observe, dans tous les cas, que l'augmentation de la concentration de l'acide glutamique réduit les densités de courant.

L'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique augmente avec l'augmentation de sa concentration, ce qu'il confirme que la substance utilisée dans notre étude peut s'adsorber sur la surface de l'acier inoxydable. Dans la plupart du temps, l'inhibiteur de corrosion

fournit une couche protectrice qui aide à prévenir ou à ralentir le processus de corrosion. Tandis que l'augmentation de la concentration ou de la température de l'inhibiteur de la

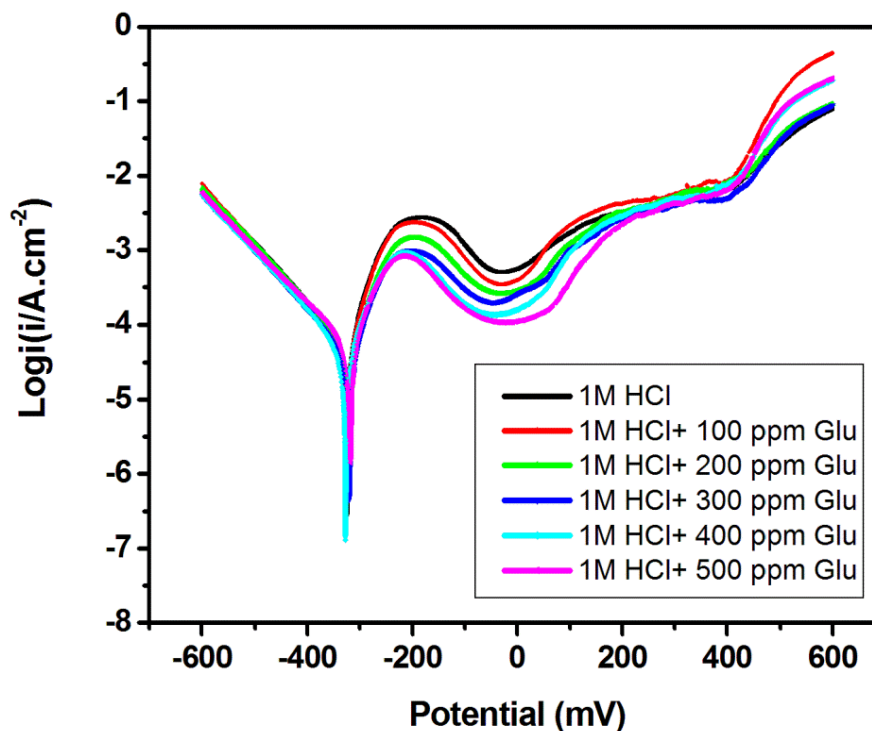


Figure III.8. Courbe de polarisation de l'acier inoxydable dans la solution 1 mol/l de HCl sans et avec différentes concentrations de l'acide glutamiques.

solution provoque une faiblesse dans la couche de prévention de la corrosion de la protection de l'inhibiteur de corrosion, ce qui permet et accélère davantage le processus de corrosion dans les milieux corrosifs. L'efficacité d'inhibition atteint une valeur maximale de 47.05% pour une concentration de 500ppm de l'acide glutamique. Parfois, l'augmentation de la concentration d'inhibiteur (comme le cas de 600 et 700ppm) peut endommager la couche protectrice et accélérer le processus de la corrosion. Après une augmentation spécifique des quantités d'inhibiteur dans la solution, aucun site actif n'existait pour l'adsorption de sorte que les molécules inhibitrices ne pouvaient pas s'adsorber sur le substrat en acier. Donc, pour cette raison, l'efficacité a diminué à des valeurs inférieures.

Selon Riggs [64], si le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} , pour le système non inhibé est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} dans le système inhibé, l'inhibiteur peut être considéré comme un inhibiteur de type cathodique ou anodique, s'il est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur peut être considéré comme un inhibiteur de type mixte.

Les résultats dans le tableau III.5 montrent que les différences entre les valeurs E_{corr} entre le système inhibé et le système inhibé (à blanc) sont généralement inférieures à 85 mV, ce qui implique que l'acide glutamique se comporte comme un inhibiteur de type mixte.

Tableau III.5: Données électrochimiques déterminées à partir de polarisation dans la solution 1mol/l de HCl avec et sans différentes concentrations de l'acide glutamique.

Concentration de Glu (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p ($\text{Ohm}.\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	E (%)	θ
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	-----	-----
100	-325.2	50	-50.2	-126.9	312.37	0.584	20.50	0.2050
200	-322.9	46.9	56.4	-124.6	340.06	0.549	25.43	0.2543
300	-320.8	42.7	-62.5	-136.1	428.14	0.499	32.11	0.3211
400	-317	36.7	87.5	-148.7	492.96	0.429	41.65	0.4165
500	-321.4	33.3	56.2	-116.8	433.42	0.390	47.05	0.4705
600	-325.4	34.5	221.7	-273.3	312.14	0.403	45.15	0.451
700	-319.6	35.8	87.3	-142.9	495.74	0.419	43.08	0.430

III.2.2.3. Effet de la formation d'une monocouche auto-assemblée de l'acide glutamique (SAM) sur la surface de l'acier Fe-19Cr

L'application d'une couche auto-assemblée d'un inhibiteur sur la surface d'un matériau a un grand potentiel pour une large gamme d'applications, où elle est utilisée comme une couche ultra mince pour la prévention des matériaux contre la corrosion.

Dans ce contexte, la couche auto-assemblée de certains acides aminés a été préparée sur certaines surfaces métalliques et sa capacité a été testé à contrôler le taux de corrosion de certains matériaux [22,23].

Il a été noté que l'efficacité de protection (E%) d'une monocouche auto-assemblée formée sur la surface d'un matériau dépend fortement de certains facteurs, tels que le pH de la solution, la concentration et la structure chimique des acides aminés, le temps d'immersion, l'effet synergique de certains anions qui améliore l'efficacité de protection des acides aminés [22, 65].

De cette manière, des monocouches auto-assemblées de l'acide glutamique ont été préparées à la surface de l'alliage Fe-19Cr par son immersion dans la solution inhibitrice (500 ppm de l'acide glutamique) avec différents temps d'immersion (0, 1, 3, 6 heures). La polarisation potentiodynamique a été utilisée pour étudier les capacités de protection de ces couches contre la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution de 1 mol/l en HCl. Les résultats expérimentaux ont montré que les couches d'acide glutamique peuvent protéger l'acier inoxydable contre la corrosion. Les mesures de polarisation (Tableau III.6) ont révélé que le pouvoir protecteur de l'acide glutamique était fortement déterminé par le temps d'immersion des échantillons dans la solution aqueuse qui contient 500ppm de glutamique acide.

Tableau III.6: Paramètres de polarisation pour FeCr19 dans 1 mol/l de HCl à différents temps d'immersion dans la solution aqueuse contenant 500ppm d'acide glutamique.

Temps d'immersion(h)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ωcm^2)	V_{corr} (mm/an)	E (%)
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	-----
1	-322.9	46.9	56.4	-124.6	340.06	0.549	25.43
3	-320.8	42.7	-62.5	-136.1	428.14	0.499	32.11
6	-327.8	19.9	43.8	-112.2	052.72	0.232	68.36

Les courbes de polarisation dans 1mol/l en HCl pour les électrodes de l'acier inoxydable recouvertes par des couches auto-assemblées de glutamique acide sont représentées sur la Figure III.9. D'après de cette figure, on peut voir que les courants cathodiques des électrodes d'acier recouvertes par l'acide glutamique réduisent les densités de courant en fonction de l'augmentation du temps d'immersion des échantillons de l'acier inoxydable dans la solution qui contienne 500ppm de l'acide glutamique. Les résultats des courbes de polarisation (tableau III.6) indiquent qu'il y a une diminution de la densité de courant et une légère différence sur les potentiels de corrosion après la modification de la surface de l'acier inoxydable.

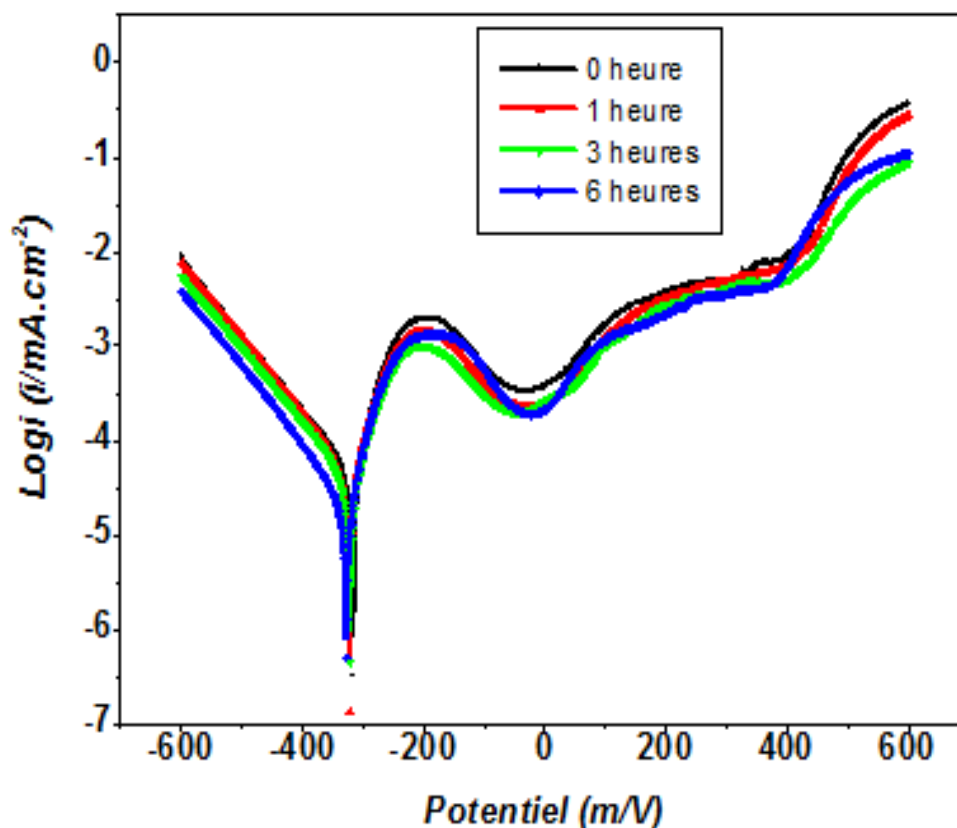


Figure III.9. Courbes de polarisation mesurées dans 1 mol/l de HCl pour des échantillons de l'acier inoxydable recouverts par des couches d'acide glutamique (500ppm) à différents temps d'immersion.

Les films de l'acide glutamique qui se forment sur la surface de l'acier inoxydable sont capables de le protéger efficacement contre la corrosion. Dans une autre étude, des monocouches auto-assemblées des dérivées de l'acide glutamique sont préparées sur la surface du fer. Les résultats obtenus montrent que les films des dérivées de l'acide glutamique sont aptes de protéger le fer contre l'effet de l'acide [66]. Comme la période d'immersion s'est étendue à 6 heures, les couches ultra-minces de l'acide glutamique peuvent inhiber la corrosion de l'acier inoxydable dans la solution 1 mol/l en HCl (figure III.10).

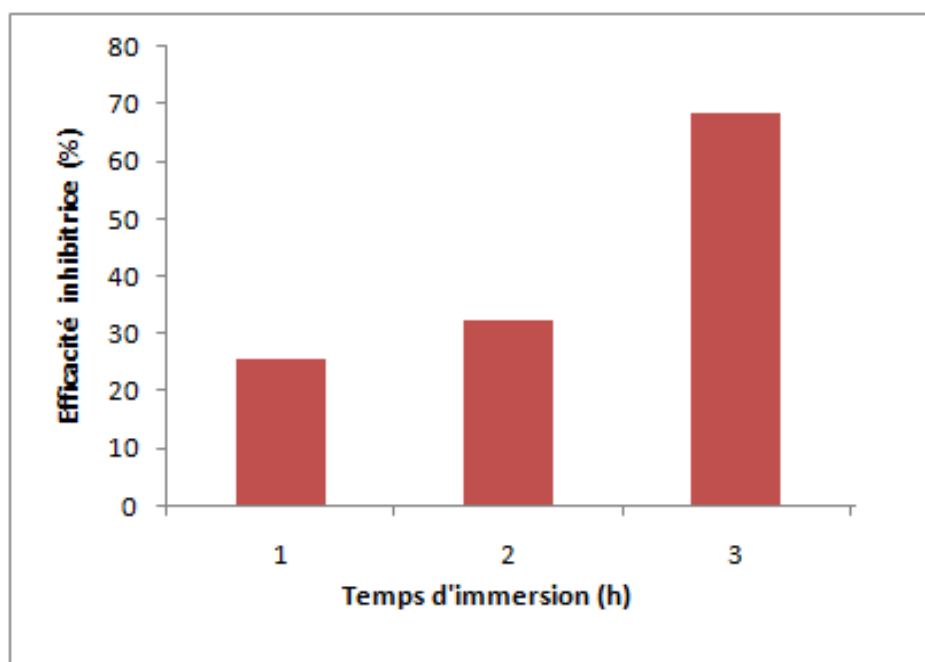


Figure III.10. *Effet des couches de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable en fonction de temps d'immersion.*

III.2.2.4. Action de l'addition de KI sur la corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr dans la solution 1mol/l en HCl

Dans de nombreux milieux agressifs, en fonction de l'environnement de service dans lequel un inhibiteur organique est employé, l'inhibition de la corrosion vise normalement à atteindre la réduction maximale de la dissolution du métal avec un bon pouvoir d'inhibiteur [67-69]. Dans ce cas, l'amélioration des performances de tout système d'inhibition utilisé devient un aspect très important de l'ensemble du programme de réduction de la corrosion.

Au fil des ans, les chercheurs ont mis au point un certain nombre d'additifs pour aider de manière synergique à réduire la corrosion en présence de composés organiques, quels que soient leurs modes d'action et les chimies de surface; presque tous ces additifs sont des halogénures [70,71]. L'application de certains halogénures avec des inhibiteurs organiques a été largement rapportée comme ayant un effet d'inhibition plus important que lorsqu'un seul inhibiteur était utilisé indépendamment [72-74].

L'influence des ions iodiques sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de divers inhibiteurs de type organique sur la corrosion des métaux dans divers environnements agressifs aqueux et dans différentes conditions expérimentales a été largement rapportée dans la littérature [75-77].

La plupart des données disponibles montrent que les additifs aux halogénures ont augmenté de manière synergique les efficacités d'inhibition de la plupart des molécules organiques dans les différents environnements étudiés. Ces effets synergiques montrent souvent une sensibilité à divers facteurs, notamment la nature et la concentration des additifs, la température ainsi que la nature du métal et des environnements agressifs [77].

Les courbes de polarisation obtenues dans 1 mol/l en HCl avant et après l'addition de 500ppm de l'acide glutamique avec 0.06M de KI [48] sont présentées dans la figure III.11.

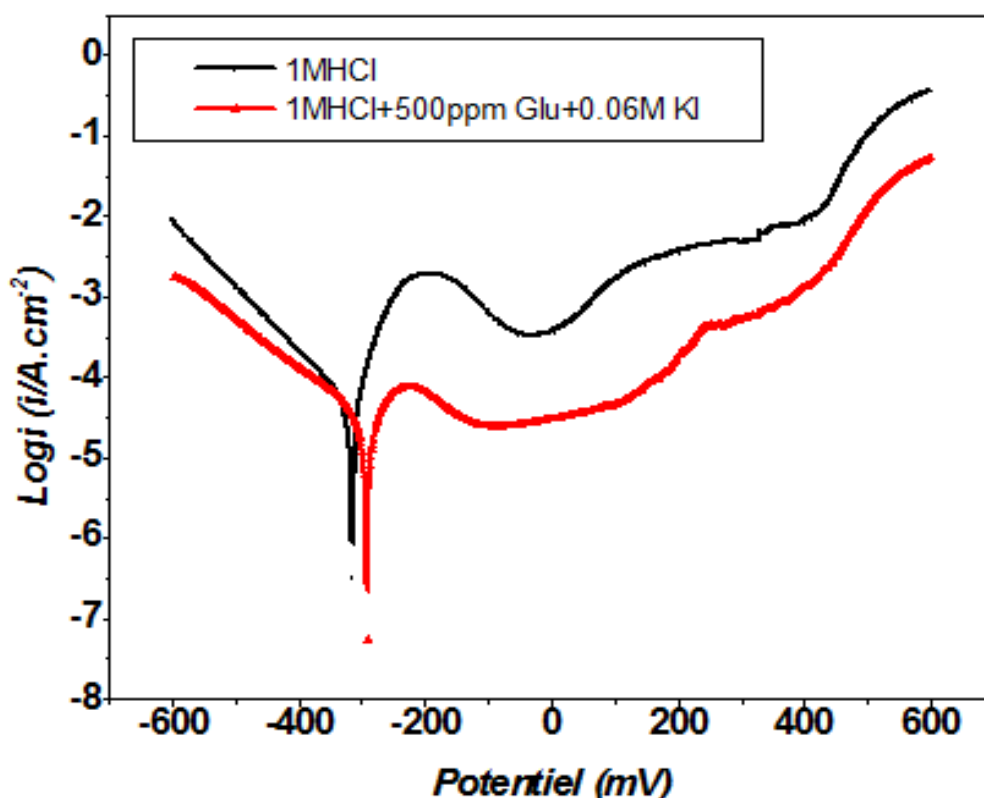


Figure III.11. Effet de l'acide glutamique sur la vitesse de corrosion pour l'acier inoxydable avec 0.06M KI.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), des potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), et des efficacités inhibitrices en présence de 500ppm de l'acide glutamique avec et sans 0.06M de KI sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Effet de l'acide glutamique sur la vitesse de corrosion de FeCr19 dans 1 mol/l en HCl avec et sans 0.06M KI.

Concentration de Glu (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ωcm^2)	V_{corr} (mm/an)	E (%)
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	-----
500	-321.4	33.3	56.2	-116.8	433.42	0.390	47.05
500+0.06M KI	-295.9	27.7	118.6	-140.9	629.83	0.323	55.06

L'efficacité de l'acide glutamique est augmentée synergiquement par l'addition de faibles quantités de KI. La valeur la plus élevée de l'efficacité inhibitrice est de 47.05% pour une concentration de 500ppm de l'acide glutamique. Cette efficacité augmente à 55.06% par l'addition de 0.06M de KI. La stabilisation des ions iodiques adsorbés par interaction avec l'inhibiteur étudié conduit à une plus grande couverture de la surface et donc à une efficacité inhibitrice plus grande.

III.2.3. Comparaison entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique obtenues par les deux techniques expérimentales

Une étude comparative (Figure III.12) est réalisée concernant les différentes valeurs d'efficacité d'inhibition (E%) obtenues, en utilisant deux techniques telles que la technique de la masse perdue et la technique de la polarisation pour l'acier inoxydable dans la solution 1 mol/l. A partir de cette figure, il est clair que les efficacités d'inhibition, calculées par les deux techniques expérimentales utilisées suivent la même tendance et sont en bonne corrélation. De plus, l'efficacité de protection est assez élevée à toutes les concentrations données de l'acide glutamique. Cependant, l'efficacité d'inhibition la plus élevée a été obtenue par la technique de la polarisation (47,05% pour une concentration de 500ppm de l'acide glutamique).

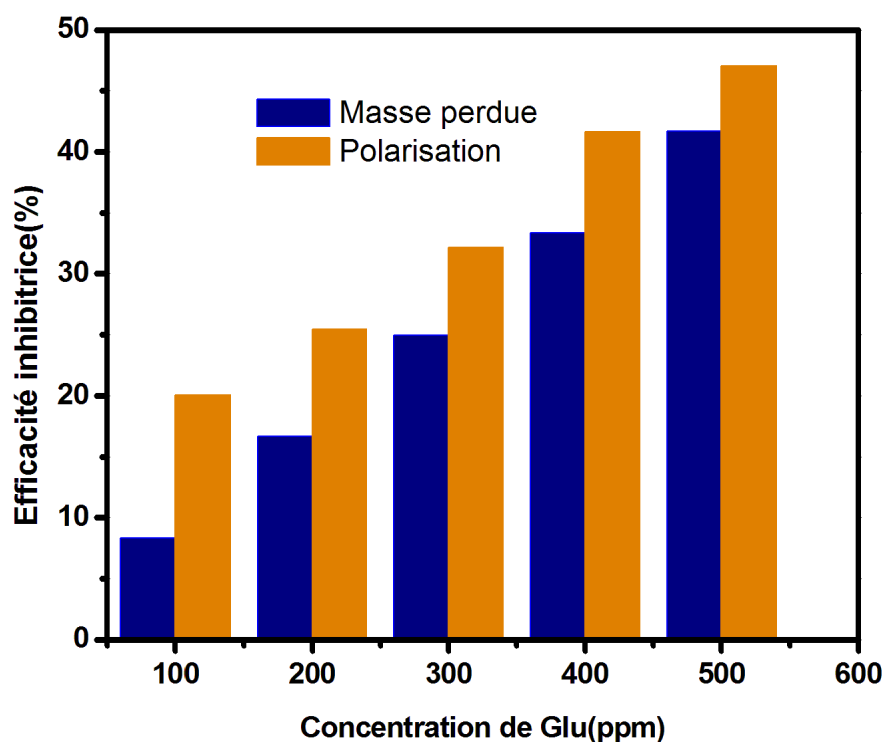


Figure III.12. Comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique $E(\%)$ obtenues par la technique de la masse perdue et la technique de la polarisation potentiodynamique.

III.2.4. Caractérisation de la surface

Nous avons étudié l'évolution de la surface de l'acier inoxydable Fe-19Cr immergés dans la solution 1M HCl avec et sans l'addition de l'acide glutamique par un microscope métallographique. À des fins de comparaison, la micrographie du substrat non exposé dans la solution acide est également donnée sur la figure III.13.(a). La micrographie d'un échantillon d'acier inoxydable récupéré après immersion dans 1M HCl pendant trois heures (figure III.13.b) montre qu'il y a une attaque corrosive sur la surface de l'acier inoxydable avec la formation de plusieurs piqûres et sillons réparties au hasard sur la surface.

Inversement, un échantillon récupéré après immersion dans 1M HCl contenant 500ppm de l'acide glutamique présentait des piqûres et des sillons de moins en moins nombreux sur la surface de l'acier inoxydable (figure III. 13, c). L'existence de l'acide

glutamique confirme la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier inoxydable

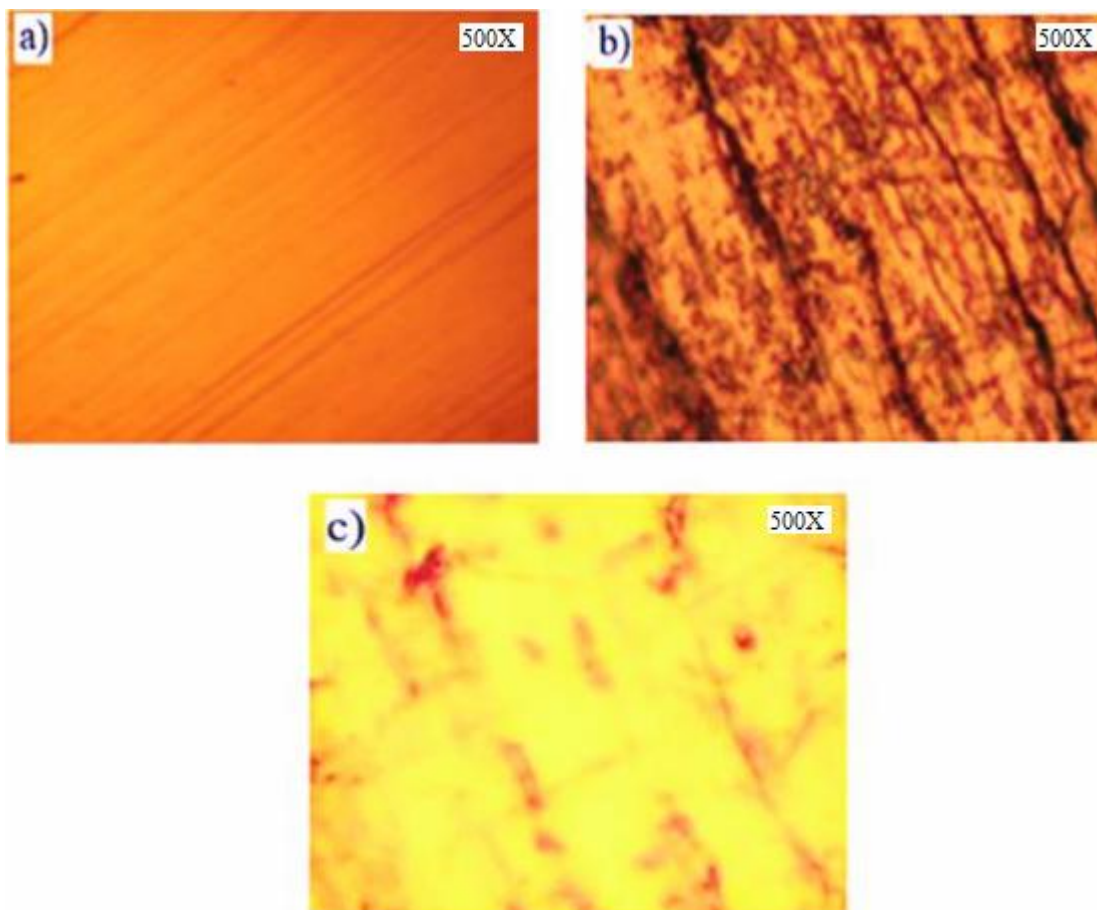


Figure III.13. *Évolution de la surface de l'acier inoxydable Fe-19Cr par un microscope métallographique: a) sans immersion, b) immergés dans la solution 1M HCl, c) immergés dans la solution 1M HCl en présence de 500ppm de l'acide glutamique.*

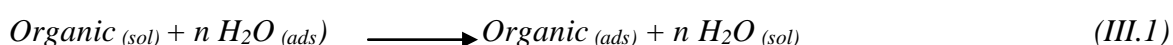
III.3. Isotherme de Langmuir

Dans une solution agressive, l'action d'un inhibiteur est supposée être due à son adsorption à la surface du métal. Le processus d'adsorption est influencé par de nombreux facteurs tels que le métal (état de surface, nature chimique), le milieu (concentration et température), l'inhibiteur (concentration, structure moléculaire, solubilité, liaison surface-

inhibiteur-métal). En réalité, les molécules de solvant H₂O pourraient également être adsorbées à l'interface métal / solution.

Par conséquent, l'adsorption des molécules d'inhibiteurs organiques peut être considérée comme un processus quasi-substitution entre les composés organiques en phase aqueuse $Org_{(sol)}$ et les molécules d'eau à la surface métallique $H_2O_{(ads)}$ [59].

L'adsorption de la substance organique (Glu) à la surface du métal peut être écrite selon la réaction suivante:



Où: n est le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique. De manière distincte, la valeur de n dépend de la manière sur laquelle la molécule s'organise sur la surface du métal et de l'interaction entre les molécules.

L'isotherme d'adsorption nous fournit les informations de base sur l'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique. Pour obtenir plus d'informations sur l'interaction entre l'acide glutamique et la surface de l'électrode, l'isotherme de Langmuir a été étudiée. Le degré de la couverture de la surface (θ) pour les différentes concentrations de l'inhibiteur testé dans la solution HCl a été calculé à partir des données de polarisation selon l'équation (II.6) et cité dans le tableau III.5. Les valeurs obtenues de θ ont été approximées à l'isotherme de Langmuir. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est exprimée par :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (III.2)$$

Avec C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption et θ est le degré de la couverture de la surface.

La figure III.14 présente la meilleure droite ajustée obtenue pour le tracé de C_{inh} / θ par rapport à C_{inh} .

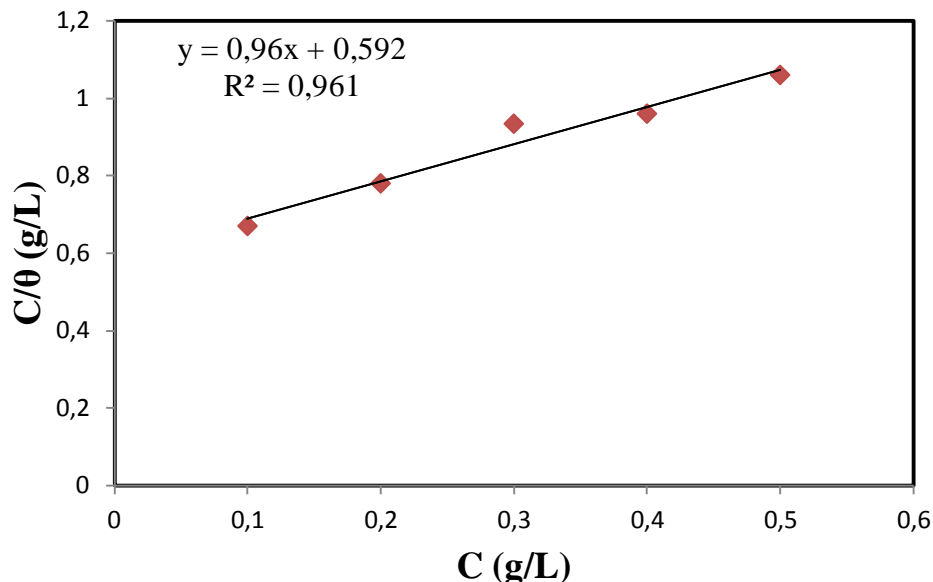


Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'acide glutamique sur l'acier inoxydable obtenu par les données de Tafel à $T = 298\text{ K}$ dans une solution de 1 mol/l en HCl .

Cela indique que l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable suit l'isotherme de Langmuir. L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) est le paramètre thermodynamique d'adsorption le plus important. Le K_{ads} était lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) selon l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{sol}} \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} \quad (III.3)$$

Où :

R est la constante de gaz ($8.314\text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

T est la température (K).

C_{sol} est la concentration molaire du solvant qui est de 55,5 mol. L⁻¹.

Dans le cas de l'eau. Dans notre étude, l'unité de K_{ads} est L/g, ce qui implique que l'unité de C_{sol} est g/L, avec une valeur d'environ 1.0×10^3 [59].

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable Fe19-Cr dans 1 M HCl à 298K sont calculés et ils sont donnés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de Fe19-Cr dans 1 M HCl à 298K.

Inhibiteur	Isotherme de Langmuir		
	K_{ads} L/g	R^2	ΔG°_{ads} (KJ mol ⁻¹)
Acide glutamique	1.73	0.9619	-12.93

Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} qui sont proche inférieur à -20 KJ.mol⁻¹ sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Tandis que celles qui sont plus négatifs que -40.KJ mol⁻¹ impliquent le transfert des électrons des molécules d'inhibiteur à la surface de l'électrode pour former un type de liaison coordonné (chimisorption).

Dans notre travail, la valeur de l'énergie libre d'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de Fe-19Cr, ΔG°_{ads} , se trouve être -12,93 KJ.mol⁻¹.

La valeur calculée pour l'adsorption de l'acide glutamique sur l'alliage Fe-19Cr suggère que l'adsorption est faite de manière physique. Dans ce cas, un type de liaison de type coordonné a été formé sur la surface de l'acier inoxydable.

L'adsorption de l'acide glutamique suit l'isotherme de Langmuir. Le signe négatif de ΔG°_{ads} indique qu'il a des interactions fortes entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal et que l'adsorption est à haute efficacité. Le caractère de l'inhibition de la corrosion des métaux par des inhibiteurs organiques dépend de la capacité de l'inhibiteur d'être adsorbé et former un film cohérent sur la surface métallique.

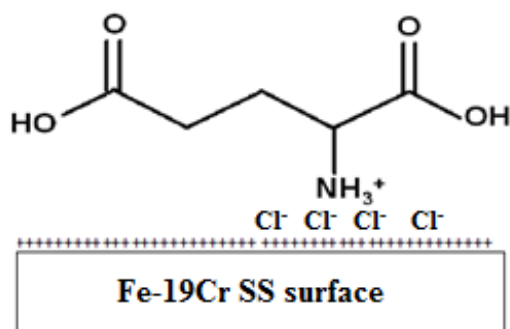


Figure III.15. Formation d'un film cohérent sur la surface de l'acier inoxydable.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable dans 1 mol/l de HCl avec l'addition de différentes concentrations de l'acide glutamique a été étudiée en employant deux techniques expérimentales : technique de la masse perdue et technique de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus ont montré que l'addition de l'acide glutamique donne une inhibition modérée, ce composé agit comme un inhibiteur de type mixte. L'inhibition est due à l'adsorption physique de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable.

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de l'application des inhibiteurs verts pour protéger les aciers lorsqu'ils sont en contact de différents milieux agressifs. La partie de la recherche bibliographique base sur l'état de l'art de l'utilisation des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion et la synthèse des travaux de recherche qui ont été déjà réalisés dans ce domaine. Parallèlement au travail expérimental, différentes techniques expérimentales ont été employées pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable Fe-19Cr dans la solution acide (1 mol/l HCl) par l'addition de différentes concentrations de l'acide glutamique.

L'étude que nous avons entreprise nous a permis de conclure que :

- L'augmentation de la concentration de HCl conduit à l'augmentation de la densité de courant.
L'acier inoxydable est plus noble aux faibles concentrations de HCl.
- Le potentiel libre obtenu après une demi-heure d'immersion est plus important pour la concentration faible. Ceci s'explique par la faible résistance de l'acier inoxydable Fe-19Cr dans les concentrations les plus importantes.
- L'augmentation de la concentration de l'acide glutamique conduit à une réduction des densités des courants. Ceci indique que l'acide glutamique inhibe la corrosion de l'acier Fe-19Cr dans le milieu acide en raison de l'adsorption de ses groupes polaires sur la surface du métal.
- L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et synergiquement accélérée par l'addition des ions iodure.
- Les résultats de la polarisation potentiodynamique suggèrent que l'acide glutamique comporte comme un inhibiteur de type mixte.
- Les monocouches auto-assemblées de l'acide glutamique étaient capables de protéger efficacement l'acier inoxydable contre la corrosion dans la solution acide 1 mol/l HCl.
- La caractérisation de la surface confirme la capacité de l'acide glutamique pour protéger l'acier inoxydable Fe-19Cr et retarder sa corrosion dans la solution HCl.
- Par comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide glutamique obtenues par les deux techniques expérimentales, il a été trouvé que l'efficacité inhibitrice de

l'acide glutamique pour l'acier inoxydable dans la solution HCl atteint une valeur maximale de 47.05% pour une concentration de 500ppm de l'inhibiteur.

- La valeur calculée pour l'adsorption de l'acide glutamique sur l'alliage Fe-19Cr ΔG°_{ads} suggère que l'adsorption est faite de manière physique.
- L'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable suit l'isotherme de Langmuir.

II. Perspectives

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits sur la corrosion de différents métaux tels que le zinc et le cuivre dans des milieux agressifs, alcalins et acides
- L'application d'autres méthodes électrochimique tel que, la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier le comportement à la corrosion des deux aciers.
- Etudier le pouvoir inhibiteur des autres produits qui sont compatibles avec l'environnement (polymères, médicaments...).

**Références
bibliographiques**

Références

- [1] Song.G, The grand challenges in electrochemical corrosion research.
- [2] Montemor.M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 17–37.
- [3] Al-Otaibi. M. S, Al-Mayouf.A. M, Khan. M. Mousa. A. A, Al-Mazroa. S. A, Z.Alkathlan. H, “Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media,” *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 1-7.
- [4] Obot. I.B, Obi-Egbedi. N.O, Umoren. S.A, “Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl,” *Corrosion Science*. 51 (2009) 1868-1875.
- [5] Yıldırım. Y, Çetin. M, “Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors,” *Corrosion science*.50 (2008) 155-165.
- [6] Afidah. A.R., E, Rocca. R.E, Steinmetz, M.J.Kassim. M.J, Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods, *Corros. Sci*.50 (2008) 1546-1550.
- [7] Mclaughlin. M.C, Alan. M.A, S. Zisman. S, *The Aqueous Cleaning Handbook*, AI Technical Communications, United States, International Standard Book Number 0-9723478-1-X, Library of Congress Catalog Card Number: 20021106614 (2005).
- [8] Ozcan M., R. Solmaz, G. Kardas, I. Dehri, Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid, *Colloids Surf.* 325 (2008) 57-63.
- [9] Latifa. H, Salah. M, Kafia. O et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. *Egypt. J. Pet.*27 (2018) 1157-1165.
- [10] Vedula S. Sastri. *Green corrosion inhibitors theory and practice*. Willey. 2001
- [11] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions.*Corrosion. Science*. 48 (2006) 1513-1527.
- [12] F. Dabosi, Béranger. G, Baroux. *Corrosion localisée*, Les Editions de Physique, 1994.

- [13] Sheir, L.L. Jarman, R.A. Burstein, G.T., Corrosion. Butterworth- Heinemann, Great Landon. 1994.
- [14] Hamner Norman. E, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [15] https://www.wizdom.ai/topic/corrosion_inhibitor/2120812.
- [16] Dieter L. Traité des matériaux: Corrosion et chimie de surfaces des métaux 12. Coll Ecole Polytechnique de Lausanne: Press Polytechnique et Universitaire Romandes; 1993.
- [17] Hackerman. N, Snavely. ES. In: LSV Delinder (ed.), Corrosion Basics, NACE, Houston, TX, 1984.
- [18] Krishnaveni K, Ravichandran J. Effect of aqueous extract of leaves of *Morindatinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. Transactions of Nonferrous Metals Society of China.; 24 (2014) 2704-2712.
- [19] Oguzie EE. Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfaria occidentalis* extract. Pigment & Resin Technology. 34 (2005) 321-326.
- [20] Maayta. AK, Al-Rawashdeh. NAF. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds. Corrosion Science. 46 (2004) 1129-1140.
- [21] Roberge. P.R. Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill; 2000.
- [22] Zhang, D.Q., He, X.M., Cai, Q.R., Gao, L.X., Kim, G.S. Arginine self-assembled monolayers against copper corrosion and synergistic effect of iodide ion. J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 1193-1198.
- [23] Fredy Kurniawan, Kartika A. Madurani. Electrochemical and optical microscopy study of red pepper seed oil corrosion inhibition by self-assembled monolayers (SAM) on 304 SS. Progress in Organic Coatings 88 (2015) 256–262
- [24] Ibrahim. B.E, A. Jmiai .A, L. Bazzi, Issami. S.E, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys Arab. J. Chem. 13 (2020) 740-771.
- [25] Wu, G. Amino acids: biochemistry and nutrition. Boca Raton, CRC Press (2013).

- [26] Abd-El-Nabey, B.A., Khalil, N., Mohamed, A. Inhibition by amino acids of the corrosion of steel in acid. *Surf. Technol.* 24 (1985) 383-389.
- [27] Hluchan, V, Wheeler. B.L, Hackerman. N. Amino acids as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solutions. *Mater. Corros.* 39 (1988) 512-517.
- [28] Zerfaoui. M, Oudda. H, Hammouti. B, Kertit. S, Benkaddour. M. Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by amino acids. *Prog. Org. Coat.* 51 (2004)134-138.
- [29] Ashassi-Sorkhabi, H., Asghari, E. Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of L-Methionine as a green” inhibitor. *Electrochim. Acta*54 (2008) 162-167.
- [30] Ashassi-Sorkhabi. H, Majidi. M.R, Seyyedi.K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution. *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 176-185.
- [31] Amin. M.A, Rehim, S.S.A.E, Abdel-Fatah. H.T.M. Electrochemical frequency modulation and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy methods for monitoring corrosion rates and inhibition of low alloy steel corrosion in HCl solutions and a test for validity of the Tafel extrapolation method. *Corros. Sci.* 51 (2009) 882-894.
- [32] Khaled. K.F, Abdel-Shafi. N.S. Chemical and electrochemical investigations of L-Arginine as corrosion inhibitor for steel in hydrochloric acid solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 1409-1421.
- [33] Silva. A.B, Agostinho. S.M.L, Barcia. O.E, Cordeiro. G.G.O,D’Elia. E. The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid. *Corros. Sci.* 48 (2006) 3668-3674.
- [34] Oguzie. E.E, Li. Y, Wang. F.H. Effect of 2-amino-3- mercaptopropanoic acid (Cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid. *Electrochim. Acta* 53 (2007) 909-914.
- [35] Morad. M.S. Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions: behavior under polarization conditions. *J. Appl. Electrochem.* 35(2005) 889-895.

- [36] El-Deab. M.S. Interaction of Cysteine and copper ions on the surface of iron: EIS, polarization and XPS study. *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 223-227.
- [37] Gowri. S, Sathiyabam., J, Rajendran. S, Kennedy. Z.R, Devi. S. A. Corrosion inhibition of carbon steel in sea water by Glutamic acid-Zn²⁺ system. *Chem. Sci. Trans.* 2 (2013) 275-281.
- [38] Mobin. M, Zehra. S. Parveen.M. l-Cysteine as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl and synergistic effect of anionic cationic and non-ionic surfactants. *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 598-607.
- [39] Amin. M.A, Ibrahim. M.M. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized Glycine derivative. *Corros. Sci.* 53 (2011) 873-885.
- [40] Deng. Q, et al. Novel triazolylbis-amino acid derivatives readily synthesized via click chemistry as potential corrosion inhibitors for mild steel in HCl. *Corros. Sci.* 57 (2012) 220 -227.
- [41] El-Sawy. A.A. Synthesis and properties of amphoteric surfactants derived from Aspartic-acid. *Hung. J. Ind. Chem.* 20 (1992) 29-32.
- [42] Shaban. A, Ka' lma' n. E, Biczó, I. Inhibition mechanism of carbon steel in neutral solution by N-phosphono-methyl-glycine. *Corros. Sci.* 35 (1993) 1463-1470.
- [43] Morad. M.S. Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids. *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1509-1518.
- [44] Amin. M.A, Khaled. K.F, Fadl-Allah.S.A. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – experimental and theoretical studies. *Corros. Sci.* 52 (2010) 140-151.
- [45] Amin. M.A, Ibrahim. M.M. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized Glycine derivative. *Corros. Sci.* 53 (2011) 873-885.
- [46] Gupta. N.K, Verma. C, Quraishi. M.A, Mukherjee. A.K. Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47-57.

- [47] Shkirskiy. V. Corrosion Inhibition of Galvanized Steel by LDH - Inhibitor Hybrids: Mechanisms of Inhibitor Release and Corrosion Reaction. Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [48] Hamed. E, El-REhim S.S.A., El-Shahat, M.F., Shaltot, A.M. Corrosion inhibition of nickel in H₂SO₄ solution by Alanine. *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 441-448.
- [49] Singh. A, Ebenso. E.E. Use of glutamine as a new and effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution. *Int.J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12874 - 12883.
- [50] Ashassi-Sorkhabi. H, Asghari. E. Electrochemical corrosion behavior of Al7075 rotating disc electrode in neutral solution containing L-Glutamine as a green inhibitor. *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 631-637.
- [51] Ashassi-Sorkhabi. H, Asghari. E. Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of L-Methionine as a green inhibitor. *Electrochim. Acta* 54 (2008) 162-167.
- [52] Abdel-Fatah. H.T.M, Abdel-Samad. H.S, Hassan. A.A.M, El- Sehiety. H.E.E. Effect of variation of the structure of amino acids on inhibition of the corrosion of low-alloy steel in ammoniated citric acid solutions. *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 1675-1690.
- [53] Isaacs. A. D H. et Kendig Xanes.M., investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum, *Corros. Sci.* 32 (1991) 653-663.
- [54] Bard. A.J, Faulkner. L.R., *Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications*, Ed. Masson, Paris, 1983.
- [55] Sanyal. B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments- A review. *Progress in Organic Coatings*, 9 (1981) 165 – 236.
- [56] María V. Fiori-Bimbi, Patricia E. Alvarez, Hugo Vaca, Claudio A. Gervasi. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. *Corrosion Science* 92 (2015) 192–199.
- [57] Abdel-Gaber. A.M, Abd-El-Nabey B.A., Sidahmed I.M., El-Zayady A.M., Saadawy. M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion Science* 48 (2006) 2765–2779.
- [58] Barouni. K, Kassale. A, Albourine. A, Jbara. O, Hammouti. B, Bazzi. L. Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: experimental and

- theoretical study. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 456-463.
- [59] Soltani. N, Tavakkoli. N, KhayatKashani.M, Mosavizadeh. A, Oguzie. E.E., Jalali M.R. Silybummarianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3217–3227.
- [60] Anees U Malik and Saleh A. Al-Fozan. Pitting behavior of type 316L S.S IN ARABIAN gulf sea water . Technical report no.swcc (RDC). 22 (1992) 792-815.
- [61] Uhlig, H.H. and revie, R.W. *Corrosion and corrosion control*, 3ed.john Willey, New York (1984).
- [62] Dawson J. L., Ferreira M.G.S. Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel, *Corrosion science*, 26 (1986) 1009-1026.
- [63] Florina constantin. Etude de l'efficacité d'inhibition de corrosion utilisée dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Romaine (2011).
- [64] Riggs, O.L. Jr. *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed., C.C. Nathan, Houston, TX, 1973. Shuduan Deng, Xianghong Li. Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. Leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution. *Corrosion Science* 64 (2012) 253–262.
- [65] Zhang, D.Q., Xie, B., Gao, L.X., Cai, Q.R., Joo, H.G., Lee, K.Y. Intramolecular synergistic effect of glutamic acid cysteine and glycine against copper corrosion in hydrochloric acid solution. *Thin Solid Films* 520 (2011) 356-361.
- [66] Zhang, D.Q., Wu, H., Gao, L.X., Synergistic inhibition effect of L-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution. *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 981–986.
- [67] Eduok U, Inam E, Umoren SA, Akpan IA Chemical and spectrophotometric studies of naphthol dye as an inhibitor for aluminium alloy corrosion in binary alkaline medium. *Geosystem Engineering* 16 (2013) 146-155.
- [68] Eduok UM, Khaled MM Corrosion protection of non-alloyed AIAI 316L concrete steel metal grade in aqueous H₂SO₄: Electroanalytical and surface analyses with Metiamide. *Construction and Building Materials* 68 (2014) 285–290.
- [69] Eduok. UM, Khaled. M. Corrosion inhibition for low-carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by phenytoin: evaluation of the inhibition potency of another “anticorrosive drug”. *Research on Chemical Intermediates* 41 (2015) 6309-6324.

- [70] Eduok. UM, Umoren. SA, Udoh. AP. Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sidaacuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solutions. *Arabian Journal of Chemistry* 5 (2012) 325–337.
- [71] Umoren SA, Eduok UM, Oguzie EE Corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ by polyvinyl pyrrolidone and synergistic iodide additives. *Portugaliae Electrochimica Acta* 26 (2008) 533-546.
- [72] Caliskan N, Bilgic S Effect of iodide ions on the synergistic inhibition of the corrosion of manganese-14 steel in acidic media. *Applied Surface Science* 153 (2000) 128–133.
- [73] Ridhwan. AM, Rahim. AA, Shah. AM. Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using mangrove tannin. *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 8091–8104.
- [74] Tang. L, Li. X, Mu.G, Li. L, Liu. G. Synergistic effect between 4-(2-pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. *Applied Surface Science* 252 (2006) 6394–640.
- [75] Umoren. S.A, Synergistic Influence of Gum Arabic and Iodide Ion on the Corrosion Inhibition of Aluminium in Alkaline Medium *Portug. Electrochim. Acta* 27 (2009) 565-577.
- [76] Solmaz. R, E. Sahin, A. Do" ner, G. Kardas, Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* 41 (2005) 628-632.
- [77] Umoren. S.A, Solomon. M.M. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 81–100.

Annexes



Corrosion inhibition of Fe-19Cr stainless steel by glutamic acid in 1M HCl

Latifa Hamadi^{a,b,*}, Abdelhak Kareche^b, Salah Mansouri^{a,b}, Soumia Benbouta^{b,c}

^a Laboratory of Innovation in Construction, Eco-design and Seismic Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2, Algeria

^b Department of Mechanic, Faculty of Technology, University of Batna 2, Algeria

^c Laboratory of Structural Mechanics and materials, Faculty of Technology, University of Batna 2, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2019

Received in revised form 11 May 2020

Accepted 3 June 2020

Available online xxx

Keywords:

Glutamic acid

Corrosion inhibition

Stainless steel

Acid medium

Electrochemical methods

ABSTRACT

Electrochemical methods, weight loss and surface analysis technique were used to study the effect of glutamic acid on the corrosion of Fe-19Cr stainless steel in 1 M hydrochloric acid solution. Results revealed that the corrosion inhibition of glutamic acid of Fe-19Cr in 1 M HCl was enhanced in the presence of the iodide ions due to synergistic effect. In the absence of KI, the inhibition of Fe-19Cr corrosion by glutamic acid was glutamic acid concentration dependent. Potentiodynamic polarization curves demonstrated that glutamic acid acts as a mixed type inhibitor. Self-Assembled Monolayers of glutamic acid were able to protect stainless steel from corrosion effectively. The adsorption of the inhibitor onto the stainless steel surface follows Langmuir adsorption isotherm. The value of free energy of the adsorption indicated that there is a physical interaction between the glutamic acid and the stainless steel surface.

© 2020

1. Rationale

Stainless steels have excellent resistance to a large range of atmospheric environments and different corrosive solutions. The existence of some elements such as chromium, nickel and molybdenum in the composition of the steel leads to the improvement of its resistance to corrosion [1]. The protection of steel against corrosion is ensured by the presence of a thin passive layer of chromium oxide (Cr_2O_3) on the surface of the steel. Stainless steels is commonly used in very different fields: in chemical processing equipment, heat exchangers, and food, dairy, beverage industries, medicine and surgery and dental alloys [1,4] due to its different properties, especially its resistance to inherent corrosion. Nevertheless, stainless steel is subject to different forms of corrosion such as pitting in chloride environments [5, 6]. Metal corrosion is a great industrial problem, and it has attracted the attention of the researcher worldwide [8]. The protection of metal against this problem is obligatory. Among various corrosion prevention methods, corrosion inhibition presents advantages of economy, high-efficiency, and facile-feasibility, and has been widely applied in different domains [9]. An inhibitor is a substance (powder or liquid) that added to a very small concentration in the order to reduce the corrosion rate of a metal which is exposed to a corrosive solution [10]. Inhibitors can function: (i) by adsorption as a thin film onto the surface of a corroding metal (ii) by inducing the formation of a thick corrosion product onto the surface of a material (iii) by changing properties of the solution either by producing protective precipitates or inactivating an aggressive constituent so that it does not attack the substrate [10]. The most effective corrosion inhibitors are attributed to organic compounds that containing heteroatoms (such as N, S, P, O) and multiple bonds, in addition to some functional groups. It's reported also that organic compounds having $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, NH_2 , etc., are excellent corrosion inhibitors, especially in acidic media [11]. The effect of many organic and inorganic substances on the prevention of metal in different corrosive media has been studied [12-14].

Amino acids are one of the stimulated compounds which can be used as safe corrosion inhibitors. They are biomolecules that have vital significance to all organism and they are the building blocks of proteins and many essential substances like neurotransmit-

* Corresponding author.

E-mail address: latifahadji@yahoo.fr (L. Hamadi)

ters, hormones and nucleic acids [15]. Amino acids are environmentally friendly compounds, completely soluble in aqueous media and produced with high purity at low cost and nontoxic. These properties would justify their use as corrosion inhibitors [11].

Various researchers have investigated the inhibition efficiency of some amino acids, and these compounds were reported as green corrosion inhibitors for many metals in different aggressive solution [16-22]. B. El Ibrahim presented and discussed the most of contribution made in the literature on the use of amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for different metals [23].

In our review [11], a discussion on the research work reported in the literature on the use of glutamic acid and its derivatives as corrosion inhibitors for metals in different aggressive solutions was presented. A primary information (the use of glutamic acid as corrosion inhibitor for metals) is the start of our review to design some original information: (i) it is very important to do even more experimental studies on the effect of acid glutamic on the corrosion of other metals such as bronze, zinc and stainless steel (ii) the study of another mechanism of inhibition that is very important: It is the application of self-assembled monolayers (SAM) of glutamic acid on the surface of metals (iii) the use of computational modeling chemistry methods to design new amino acids derivatives and to understand the inhibition mechanism of those compounds (iv) the study of the effect of glutamic acid on the corrosion of metals according to two parameters which are: hydrodynamic conditions and immersion time.

The objective of the present work is to investigate the inhibitory properties and the mechanism of the glutamic acid adsorption for the corrosion of Fe-19Cr stainless steel in hydrochloric solution. Electrochemical tests were employed to study the effect of inhibitor concentration on the corrosion process. The inhibition abilities of self-assembled films of glutamic acid on stainless steel surfaces in HCl solution were also studied.

2. Procedure

2.1. Specimens

The test specimens were cut from a commercially available stainless steel rod. The composition (wt.%) of the stainless steel is: Cr19, Ni10, Mo4 and the remainder is Fe. They were washed with water, rinsed with acetone, washed again thoroughly with doubly distilled water for different times. The diameter of the samples is 0.9 mm. Specimens with 20 mm of size were prepared to degrease the surfaces with ethanol and finally dried in open air. These specimens were used for electrochemical measurements.

2.2. Preparation of an acidic chloride solution

Different concentrations of hydrochloric acid solutions were prepared from the HCl solution of analytical grade (37%) by dilution with distilled water.

2.3. Inhibitor

Glutamic acid (Glu-a) is the corrosion inhibitor used in this study and it has the structure presented in the Fig. 1. As can be seen (Glu-a) is attractive due to the two carboxyl groups in their molecular which can act as adsorption centers. Thus, it is expected to act as a good inhibitor. Different concentrations of (Glu-a) (100, 200, 300, 400, 500 ppm) were added to the corrosive medium.

2.4. Weight loss technique

The corrosion rates of metals can be determined by the use of different electrochemical and non-electrochemical methods [25, 26]. The purpose of corrosion studies is to determine quantitatively the degradation of a material over time. The simplest method and the least expensive is that of weight loss. The principle of this technique is the immersion of the sample to be studied after it's weighing, during a definite time in the corrosive medium considered without and with inhibitor. Then the sample is removed from the test solution and reweighed. The utility of measuring lost mass is the evaluation of the rate of corrosion, which is defined as a weight loss per unit area and time and is expressed in ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{year}$).

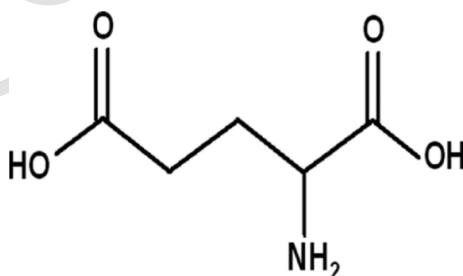


Fig. 1. Chemical structure of glutamic acid.

2.5. Electrochemical techniques

The corrosion rates of metals can be determined by the use of different electrochemical and non-electrochemical methods [25, 26]. The electrochemical techniques used in this study are open circuit potential versus time (E-t) and polarization curve I-E. The experiments were performed in an electrochemical cell with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference and a platinum electrode as a counter electrode. The Fe-19Cr SS was used as a working electrode specimen. potentiodynamic experiments were conducted using a Voltalab PGP201 Potentiostat/Galvanostat that interfaced to a computer that was used for data acquisition. The electrodes were immersed in solutions consisting of hydrochloric acid with and without organic inhibitor (Glu-a) at concentrations ranging from (100, 200, 300, 400, 500 ppm). In the beginning, the open circuit potential versus time was monitored for 30 min for each specimen, after its immersion in the solution. The electrical potential of stainless steel was measured in relation to the reference electrode, and the stainless steel was just immersed, without applying an electrical current or electrical potential. The potential-time was recorded, and the open circuit potential was determined vs. SCE. Then, the potential variation is recorded for 30 min, followed by potentiodynamic polarization, which was performed by scanning the applied potential from -600 mV/SCE to $+600$ mV/SCE, at 2 mV/S scanning rate. The measurements were made under aerated conditions without agitation. Tafel plot was applied to the current potential curve, in order to extract some electrochemical parameters such as the corrosion potential, the corrosion current, and polarization resistance and to calculate inhibition efficiencies.

3. Data, value and validation

3.1. Weight loss technique

The effect of the presence of amino acids near the surface of Fe19Cr alloy on weight loss is carefully examined. Inhibitor concentration is an important factor; it affects more on the behavior of ion transport on the surface of the metal.

3.1.1. Effect of hydrochloric concentration on corrosion rate

The results of the immersion tests obtained for Fe-19Cr SS in the corrosive HCl solution at different concentrations are shown in Table 1.

The corrosion rate CR ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{year}$) of metal in the case of the gravimetric method was calculated from the following equation [7]:

$$CR = \frac{\Delta m}{At} \times 365 \quad (1)$$

Where,

Δm is weight difference in gram (g), A, is specimen surface area (cm^2) and t is exposed corrosion time (day)

Table 1 and Fig. 2 show the effect of HCl concentration on the corrosion rate of Fe-19Cr steel. The corrosion rate increases as the concentration of the acid increases, the number of ions in the solution increases, this leads to an increase in the conductivity of the solution. This result is in agreement with the results of many researchers [19, 27, 28].

3.1.2. Effect of immersion time

The corrosion rate of the specimens of Fe-19Cr immersed in a solution of 1 M HCl was determined as a function of immersion time at 298 K. The corrosion rates obtained (CR) are shown in Table 2.

It can be seen in Fig. 3 that the corrosion rate of stainless steel increases with time. From 3 h of immersion, the corrosion rate stabilizes and then decreases with time. This is due to a protective film that forms on the surface of the stainless steel.

3.1.2. Effect of various concentrations of (Glu-a) for the corrosion of fe-19cr ss in 1 M HCl solution

The inhibition efficiency $E(\%)$ of an inhibitor in the case of the gravimetric method was calculated from the following equation :

$$E(\%) = \frac{(CR_0 - CR)}{CR_0} \times 100 \quad (2)$$

Table 1

Effect of HCl concentration on the corrosion rate of stainless steel for 7 h7 hours.

Specimen	The concentration of HCl (M)	Weight loss (g)	Area of specimen (cm^2)	CR ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{year}$)
1	0.2	0.0001	0.56	0.2234
2	0.4	0.0004	0.56	0.8938
3	0.6	0.0006	0.56	1.3408
4	0.8	0.0009	0.56	1.1262
5	1	0.0013	0.56	2.9051

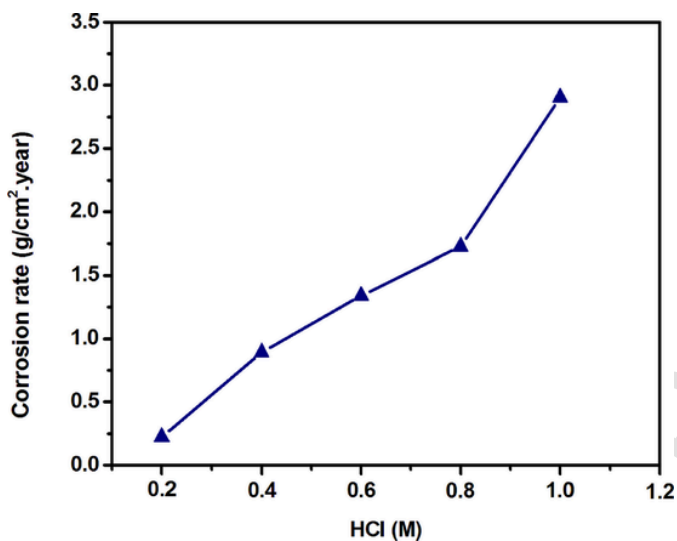


Fig. 2. Effect of HCl concentration on the corrosion of Fe-19Cr stainless steel.

Table 2

Effect of immersion time on the corrosion rate of stainless steel in 1 M HCl.

Specimen	Time (h)	Weight loss (g)	Area of specimen (cm ²)	CR (g/cm ² ·year)
1	1	0.0002	0.56	3.1285
2	2	0.0005	0.56	3.9104
3	3	0.0009	0.56	4.2928
4	4	0.0011	0.56	4.3017
5	5	0.0012	0.56	3.7542
6	6	0.0013	0.56	3.3892
7	7	0.0013	0.56	2.9051

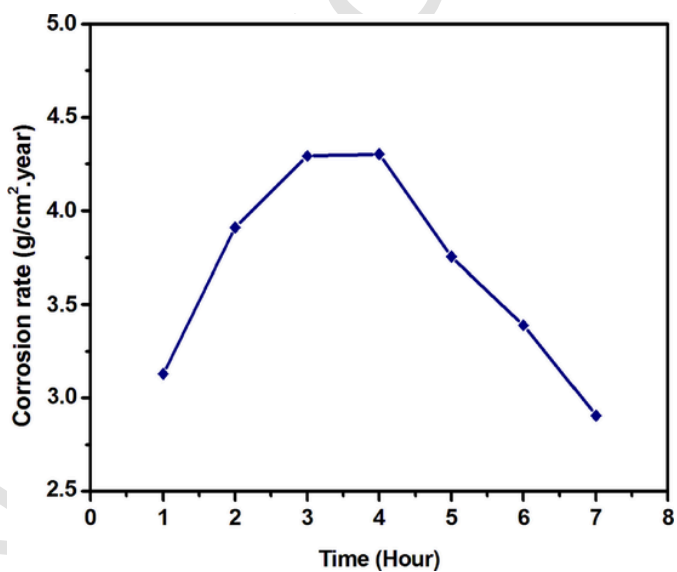


Fig. 3. The corrosion rate of Fe-19Cr stainless steel as a function of immersion time in a solution in 1 M HCl.

Where,

CR₀, CR: The corrosion rates of Fe19Cr SS due to the dissolution in 1 M HCl in the absence and the presence of definite concentrations of (Glu-a), respectively.

The corrosion rate of tested specimens in 1 M HCl solution at different concentrations of (glu a) was determined after 3 h of immersion time at 298 K. The obtained corrosion rates (CR) and the inhibition efficiency are represented in Table 3 and are shown graphically in Fig. 4.

Results obtained from this method show that the corrosion rates values decrease when the concentration of (Glu-a) increases due to the performance of this compound that affected by the adsorption of organic molecules on the metal surface. From the analysis of Table 3, it is very clear that protection efficiency increased with the increase in concentration from 100 to 500 ppm for inhibitor studied. We noted that amino acid used in this work showed a good corrosion inhibitor for Fe-19Cr SS in 1 M HCl. High inhibition efficiency of (41.66%) was obtained at the highest (Glu-a) concentration applied (500 ppm).

3.2. Electrochemical techniques

3.2.1. Effect of different concentration of HCl solution on the corrosion rate of Fe-19Cr

3.2.1.1. Open circuit measurements Open circuit potential is a parameter which indicates the thermodynamical tendency of a metal to electrochemical oxidation in a corrosive environment. After a period of immersion, it stabilizes around a stationary value. This potential can change with time (oxidation, passivation or immunity). Fig. 5 shows the curves of the effect of the open circuit potential for submerged all the samples in different HCl concentrations at 298 K. As shown in Fig. 5, the variation of the open circuit potential is similar for the two concentrations (0.2 and 0.4 M). For the first times of immersion, a brusque open circuit potential displacement towards negative potentials happens, and then it begins to increase until a stabilized value is attained. This behavior is due to the dissolution of a passive layer formed on the surface of the steel, followed by the growth of a new layer inside the solution. The open circuit potential increase appears to be related to the formation and thickening of the oxide film on the metal surface, leading to the improvement of its corrosion protection capabilities. These result suggested that for the two concentrations (0.2 and 0.4 M), an oxide film that formed onto the surface of stainless steel is the same. For the other concentrations (0.6, 0.8 and 1 M), it's quite clear that the first part of the corrosion process was accelerated when the concentration was significant. The stability time increases when the concentration of the solution is higher. In this case, the open circuit potential values have shifted to more negative potentials than those of low concentrations (0.2, 0.4 M). Simply stainless steel is more resistant to low concentrations of acidic solution. The measurement of free potential permit knowing the immersion time required to determine steady state conditions, which is necessary for the measurement of the polarization. To provide information on the kinetics, and to allow access to the corrosion rate, potentiometer dynamic plots have to be done.

Table 3

Corrosion parameters obtained from WL techniques of Fe-19Cr SS in 1 M hydrochloric solution containing different concentrations of (Glu-a).

Specimen	Concentration of (Glu-a) (ppm)	Δm (g)	Surface area (cm ²)	CR (g/cm ² .year)	E (%)
1	0	0.0012	0.56	3.7542	0
2	100	0.0011	0.56	3.4414	8.33
3	200	0.0010	0.56	3.1285	16.66
4	300	0.0009	0.56	2.8157	24.95
5	400	0.0008	0.56	2.5028	33.33
6	500	0.0007	0.56	2.19	41.66

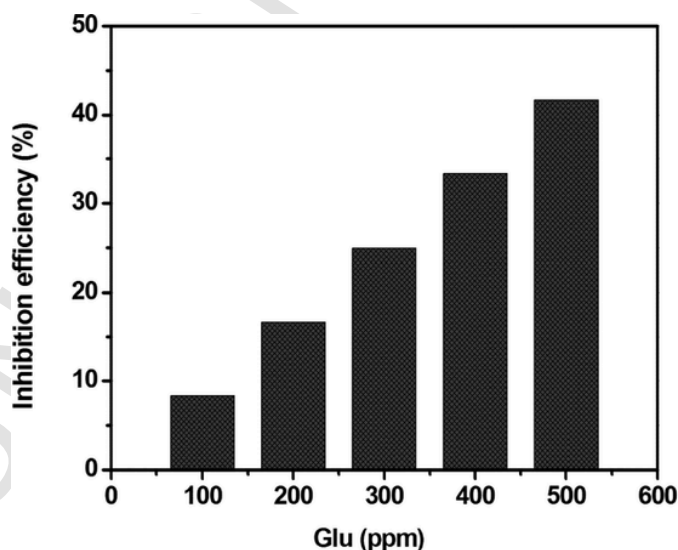


Fig. 4. Effect of various concentrations of glutamic acid on the corrosion rate of Fe-19Cr SS in 1 M HCl solution.

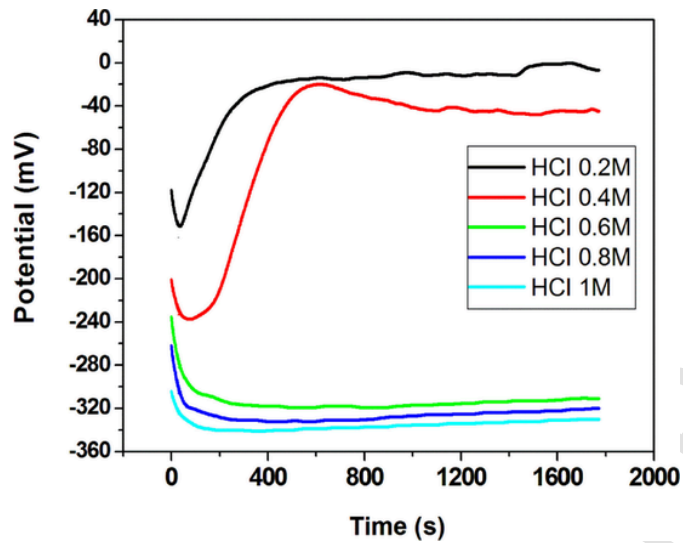


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the free potential of Fe-19Cr SS.

3.2.1.2. Polarization curves Polarization curves for the Fe-19Cr SS in different concentrations of the HCl solution are presented in Fig. 6. From polarization curves, the electrochemical parameters as obtained are shown in Table 4. These include electrochemical corrosion kinetic parameters such as corrosion potential (E_{corr}), current density (I_{corr}), corrosion rate, cathodic and anodic Tafel slopes (B_c and B_a), polarization resistance were determined by the analysis of Tafel plot. The polarization curves were measured to study the corrosion behavior of the stainless steel and the effect of the concentration of the corrosive solution. When the concentration of the corrosive media increases, the corrosion current results obtained by the Tafel plot indicate an increase of the current

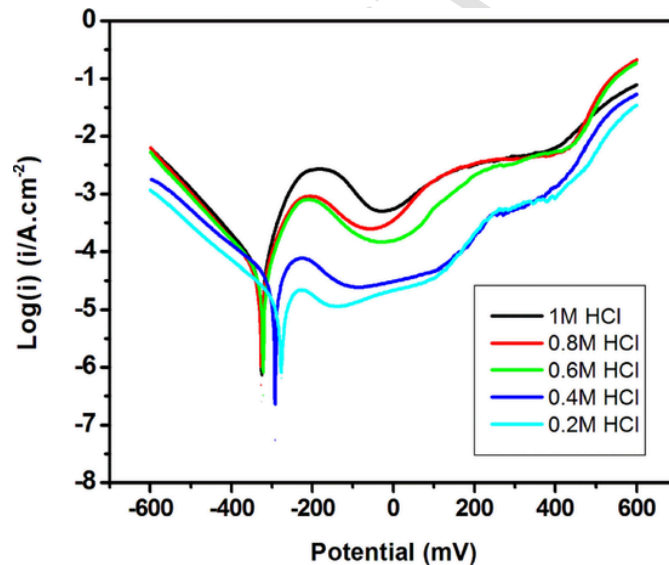


Fig. 6. Effect of the HCl concentration on the polarization curves of Fe-19Cr stainless steel.

Table 4

Corrosion parameters obtained from polarization measurements of Fe-19Cr stainless steel at different concentrations of HCl at 298 K.

HCl Concentration (M)	E_{corr} (mV)	I_{corr} $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	B_a mV	B_c mV	R_p $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$	CR mm/ year
0.2	-270.0	10.31	128.4	-120.0	1000.5	0.121
0.4	-294.6	29.2	124.5	-151.2	609.58	0.342
0.6	-326.0	38.6	72.8	-146.7	508.43	0.452
0.8	-329.1	42.2	69.1	-135.7	453.26	0.493
1	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736

and the corrosion rate (Fig. 6 and Table 4). The corrosion rate increases as the concentration of the acid increases, the number of ions in the solution increases, this leads to an increase in the conductivity of the solution. This result is in agreement with the results of many researchers [19, 27, 28]. The electrochemical behavior of stainless steel in acidic environments depends considerably on the concentration of chloride ions and the acidity of the solutions [5, 29].

3.2.2. The effect of glutamic acid addition on the corrosion rate of Fe-19Cr stainless steel in 1 M HCl

3.2.2.1. Open circuit measurements Fig. 7, shows the evolution of the open circuit potential of the Fe19Cr alloy as a function of the concentration of glutamic acid after 30 min of immersion. The natural potential shows a significant decrease in the first immersion period, followed by growth given by the formation of a protective layer. As indicated in Fig. 7, during the first minutes of immersion, an abrupt displacement towards negative potentials occurs. This trend related to the dissolution of the passive layer formed onto the surface of stainless steel. After the formation of a protective layer on the surface of the electrode the potential stabilizes and moves towards more positive values with the increase of the concentration of the inhibitor. When different concentrations of glutamic acid are added in the electrolyte solution, the free potential is noted.

3.2.2.2. Potentiodynamic curves The effect of (Glu-a) concentration on the corrosion behavior of stainless steel electrode in 1 M hydrochloric acid solution has been studied by polarization measurements and the recorded Tafel plots are shown in Fig. 8. From polarization curves, the electrochemical parameters as obtained are shown in Table 5. These include electrochemical corrosion kinetic parameters such as corrosion potential (E_{corr}), current density (i_{corr}), corrosion rate (mm/year), cathodic and anodic Tafel slopes (B

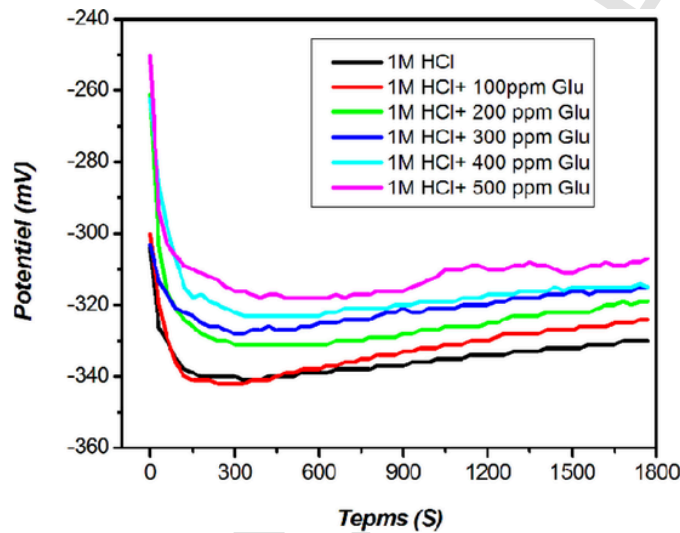


Fig. 7. The open circuit or free potential of Fe-19Cr stainless steel with and without different concentrations of glutamic acid at 298 K.

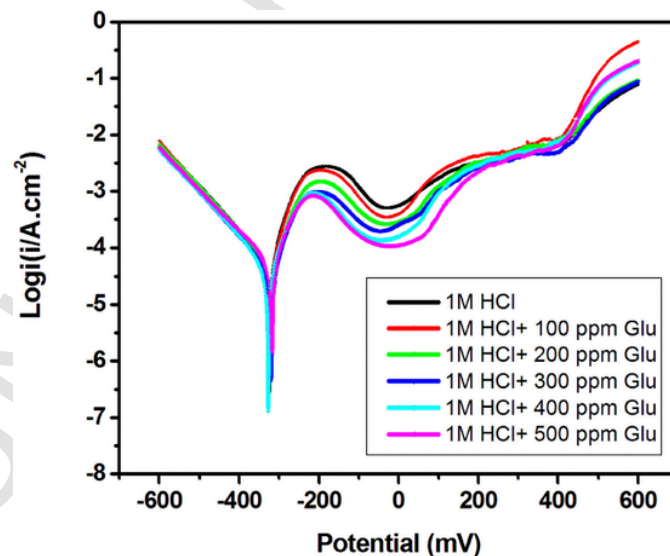


Fig. 8. Tafel polarization curves for Fe-19Cr SS in 1 M HCl with various concentrations of (Glu-a) at 298 K.

Table 5

Tafel polarization parameters obtained at different concentrations of (Glu-a) for Fe-19Cr SS in 1 M HCl at 297 K.

Concentration of Glu-a (ppm)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (uA.cm ⁻²)	Ba (mV)	Bc (mV)	R _p (Ohm.cm) ²	CR (mm/an)	E (%)	θ
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	—	—
100	-325.2	50	-50.2	-126.9	312.37	0.584	20.50	0.2050
200	-322.9	46.9	56.4	-124.6	340.06	0.549	25.43	0.2543
300	-320.8	42.7	-62.5	-136.1	428.14	0.499	32.11	0.3211
400	-317	36.7	87.5	-148.7	492.96	0.429	41.65	0.4165
500	-321.4	33.3	56.2	-116.8	433.42	0.390	47.05	0.4705

c and Ba), polarization resistance were determined by the analysis of Tafel plot. The inhibition efficiency E(%) and surface coverage (θ) were also listed in Table 5. The percentage inhibition efficiency E(%) and the degree of surface coverage (θ) were calculated using the following equations (1) and (2) respectively [8, 12, 29]:

$$E (\%) = \frac{I_{0corr} - I_{corrinh}}{I_{0corr}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{I_{0corr} - I_{corrinh}}{I_{0corr}} \quad (2)$$

Where (I_{corr} and $I_{corrinh}$) are the corrosion current density in the absence and the presence of an inhibitor, respectively. Inhibition efficiency of about 47% for (Glu-a) was achieved at 500 ppm. It is clearly observed that (Glu-a) reduces the corrosion current density and the suppression in current increases as the inhibitor concentration increases. The addition of glutamic acid to the acid solution retard both cathodic hydrogen evolution reactions and anodic dissolution of stainless steel. In the presence of (Glu-a), Ba and Bc Tafel slope values are not significantly affected in an inhibited solution as compared to an uninhibited solution. This observation shows that the inhibitor molecules are adsorbed onto the metallic surface by blocking the active sites on the surface. Depending on the nature of corrosive environment and the nature of metal, inhibitor behaves as a different type of inhibitor, namely cathodic, anodic or mixed type. According to Riggs [30, 31], the inhibitor can be seen as of the cathodic or anodic type if the displacement in the corrosion potential (E_{corr}) for the uninhibited system is higher than 85 mV with respect to (E_{corr}) in the inhibited system. If this displacement is less than 85 mV the inhibitor can be seen as of the mixed type. The results in Table 5 reveal that the differences E_{corr} values between inhibited and uninhibited systems are generally lower than 85 mV, which implies that the studied (Glu-a) is a mixed-type inhibitor. Organic inhibitors cannot be specifically designed as anodic or cathodic inhibitors. They are mixed inhibitors that inhibit both anodic and cathodic reactions. The effectiveness of organic compounds is allied to the extent to which they are adsorbed and coat the metal surface. Corrosion inhibitors effectively block metal oxidation and eliminate the unwanted destructive effect.

3.2.3. Effect of KI addition on corrosion of Fe-19Cr stainless steel in 1 M HCl solution

The influence of halide ions on the effectiveness of corrosion inhibition of various organic- inhibitors on metal corrosion in various aggressive environments and under different experimental conditions has been widely reported in the literature [32-35].

Most of the available data show that the halide additives have synergistically increased the inhibition efficiencies of most organic molecules in the different environments studied. These synergistic effects often show sensitivity to a variety of factors, including the nature and concentration of additives, temperature, and the nature of the metal and corrosive environments [36].

It has been demonstrated that halide ions inhibit the corrosion of certain metals in strong acids, depending on the ionic size and charge, of the electrostatic field created by the negative charge of the anion at the adsorption site, the nature and the concentration of the halide ions. The stabilization of the adsorbed halide ions by interaction with the studied inhibitors leads to greater coverage of the surface (θ) and therefore to a greater the inhibition efficiency.

Fig. 9 shows the cathodic and anodic polarization curves of Fe-19Cr stainless steel immersed in 1 M HCl, in the absence and the presence of 0.06 M KI with 500 ppm of glutamic acid at a temperature of 25 °C. As it can be obviously seen from Fig. 9, the corrosion current density and corrosion rate of steel were noticeably reduced in the presence of halide ion.

From Table 6, the effect of glutamic acid is increased synergistically by the addition of small amounts of iodide ions. The highest value is 47% for a concentration of 500 ppm of glutamic acid. This efficiency increases to 55% by the addition of 0.06 M KI.

3.2.4. Effect of application of self- assembled monolayer of glutamic acid onto the surface of Fe-19Cr SS

Self Assembled Monolayer (SAM) has great potential for a wide range of application. Among them is the prevention of material against corrosion where it is used as ultra-thin layers for protection [11]. In this context, the Self-Assembled Monolayers of glutamic acid were prepared on the stainless steel surface; the Self-Assembled Monolayers of glutamic acid were prepared on the stainless steel surface. Potentiodynamic polarization was used to study the protection abilities of these layers against corrosion of stainless steel in a solution of 1 M HCl.

Experimental results have shown that layers of glutamic acid can protect stainless steel against corrosion. The polarization parameters (Table 7) revealed that the protective power of glutamic acid was strongly determined by the immersion time of the sam-

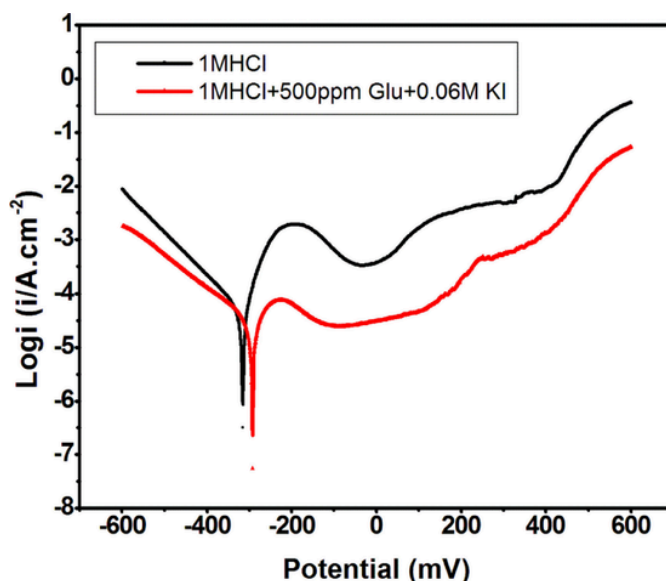


Fig. 9. Effect of (Glu-a) on corrosion rate for Fe-19Cr SS with and without 0.06 M KI in 1 m HCl at 298 K.

Table 6

The electrochemical parameters and inhibition efficiency for corrosion of Fe-19Cr SS in 1 M HCl with and without 0.06 M KI obtained by polarization method.

Concentration of Glu-a (ppm)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (uA.cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	R _p (Ohm.cm ²)	CR (mm/an)	E (%)
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	—
100	-325.2	50	-50.2	-126.9	312.37	0.584	20.50
200	-322.9	46.9	56.4	-124.6	340.06	0.549	25.43
300	-320.8	42.7	-62.5	-136.1	428.14	0.499	32.11
400	-317	36.7	87.5	-148.7	492.96	0.429	41.65
500	-321.4	33.3	56.2	-116.8	433.42	0.390	47.05
500 + 0.06 M KI	-295.9	27.7	118.6	-140.9	629.83	0.323	55.06

Table 7

Polarization parameters for FeCr19 SS in 1 M HCl at different immersion times in the aqueous solution containing 500 ppm of glutamic acid.

Immersion time (h)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (uA.cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	R _p (Ohm.cm ²)	CR (mm/an)	E (%)
0	-317.7	62.9	55.3	-138.3	284.90	0.736	—
1	-322.9	46.9	56.4	-124.6	340.06	0.549	25.43
3	-320.8	42.7	-62.5	-136.1	428.14	0.499	32.11
6	-327.8	19.9	43.8	-112.2	052.72	0.232	68.36

ples in the aqueous solution which contains 500 ppm of glutamic acid. Polarization curves in 1 M HCl for stainless steel electrodes coated with self-assembled monolayers of acidic glutamic are shown in Fig. 10.

From this figure, it can be seen that the cathode currents of the steel electrodes coated with glutamic acid reduce significantly, while the corrosion potential (E_{corr}) is negatively shifted. This implies that acid glutamic SAMs work primarily by delaying the diffusion of oxygen. Polarization curve results indicate that formed glutamic acid films are able to effectively protect stainless steel against corrosion in acidic solution [37].

3.3. Surface analysis technique

Optical micrographs of the surface were employed to examine the surface modification of the stainless steel samples that had been immersed in 1 M HCl solution, both with and without the corrosion inhibitor, for three hours, the micrograph of an unexposed sample is also given in Fig. 11a. The micrograph of a blank stainless steel specimen recuperated after immersion in 1 M HCl for three hours given in Fig. 11b shows indication of a severe corrosive attack with the formation of several pits arbitrarily distributed on the surface. Inversely, a specimen retrieved after immersion in 1 M HCl containing 500 ppm of (Glu-a) exhibited less and smaller pits (Fig. 11c). These results support the capability of (Glu-a) to protect the stainless steel and to block its corrosion in HCl solution. In addition, the apparition of corrosion product around the pits resulting from the aggressive attack to the stainless steel by chloride ions could be observed.

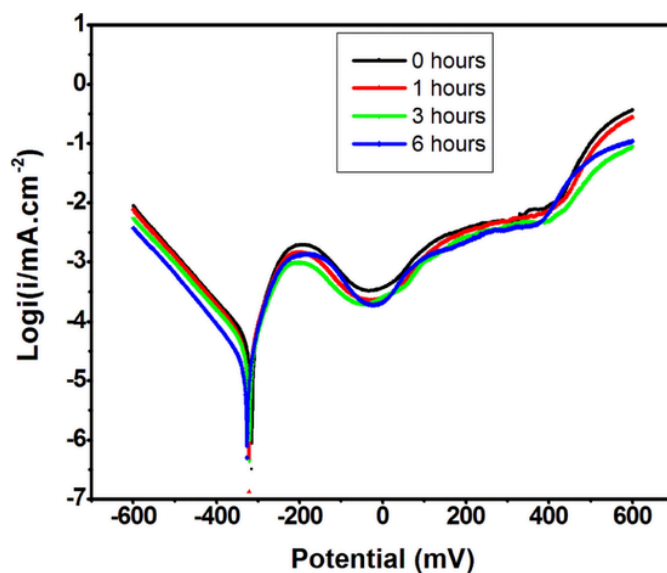


Fig. 10. Polarization curves measured in 1 M HCl for stainless steel samples coated with layers of glutamic acid at different immersion times.

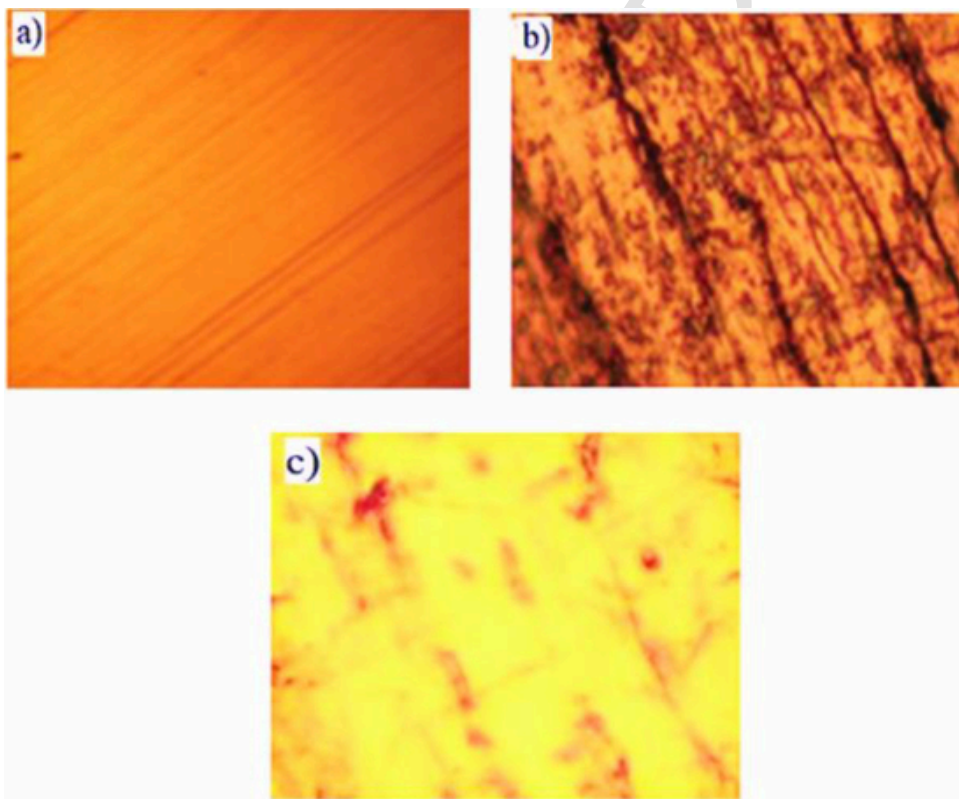


Fig. 11. Optical micrographs of a) Fe-19Cr stainless steel before exposure to 1 M HCl, b) Fe-19Cr stainless steel specimen exposed to 1 M HCl for 3 h, and c) Fe-19Cr stainless steel specimen exposed to 1 M HCl + 500 ppm (Glu-a) for 3 h.

3.4. Adsorption isotherm

Adsorption isotherm models are applied to discuss the mechanism of metal corrosion [38]. In an aggressive solution, the action of an inhibitor is assumed to be due to its adsorption at the metal/solution surface. The adsorption process is influenced by many factors, such as the metal (surface state, chemical nature), the medium (concentration, pH, and temperature), inhibitor (concentra-

tion, structure molecular, solubility, the inhibitor-metal surface bonding). Really, the solvent H₂O molecules could also be adsorbed at metal/solution interface. Therefore, the adsorption of organic inhibitor molecules from the aqueous solution can be considered as a quasi-substitution process between the organic compounds in the aqueous phase Org_(sol) and water molecules at the metal surface H₂O_(ads) [30].

The adsorption of the organic substance at the metal/solution surface may be written according to the following Organic_(sol) + n H₂O_(ads) Organic_(ads) + n H₂O_(sol) reaction:

Where n is the number of water molecules replaced by one organic inhibitor. Distinctly, the value of n depends on how the molecule arranges itself on the surface grossness, and on the interaction among molecules. The adsorption isotherm provides us up the basic information on the interaction between the inhibitor molecules and the metal surface. To obtain more information on the interaction between (Glu-a) and the electrode surface, the Langmuir isotherm was investigated. The degree of surface coverage values (θ) for different concentrations of the tested inhibitor in HCl solution, have been calculated from Tafel polarization data according to Eq. (1) and listed in Table 5. The obtained values of θ are fitted to Langmuir isotherm. The Langmuir isotherm is verified in the case of (Glu-a) [12, 30]. Langmuir adsorption isotherm is expressed by:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3)$$

Where,

C_{inh} is the inhibitor concentration, K_{ads} is the adsorption equilibrium constant and θ is the surface coverage.

Fig. 12 presents the best fitted straight line which is obtained for the plot of C_{inh}/θ versus C_{inh}. This indicates that the adsorption of (glu a) onto the surface of the stainless steel surface follows the Langmuir isotherm. K_{ads} value is calculated from the intercepts of the straight line on the C_{inh}/θ – axis. The free energy of adsorption (ΔG°_{ads}) is the most important thermodynamic adsorption parameter. The K_{ads} was related to the standard free energy of adsorption (ΔG°_{ads}) with the following equation:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{sol}} \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad (4)$$

Where,

R is the gas constant (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹), T is the absolute temperature (K) and C_{sol} is the molar concentration of the solvent which is 55.5 mol. L⁻¹ in the case of water. In our study, the unit of K_{ads} is L g⁻¹, which in turn implies that the unit of C_{sol} is g/L with the value of approximate 1.0 × 10³ [18]. The thermodynamic parameters of (Glu-a) adsorption on Fe-19Cr SS in 1 M HCl at 298 K are calculated and they are given in Table 8.

Generally, the values of ΔG°_{ads} up to -20 KJ mol⁻¹ are consistent with the electrostatic interaction between the charged molecules and the charged metal (physical adsorption) while those more negative than -40 KJ mol⁻¹ involve sharing or transfer of electrons from the inhibitor molecules to the electrode surface to form a coordinate type of bond (chemisorption).

In this work, the value of free energy of adsorption of (Glu-a) on Fe-19Cr SS surface, ΔG°_{ads}, is found to be -12.93 KJ mol⁻¹. The calculated value for the adsorption of (Glu-a) on the electrode Fe-19Cr SS suggests that the adsorption is made in a physical way.

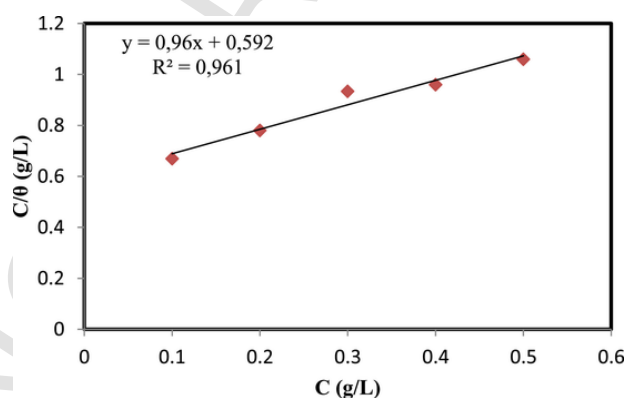


Fig. 12. Langmuir adsorption isotherm for (Glu-a) on Fe-19Cr SS obtained by Tafel data at T = 298 K in HCl solution (1 M).

Table 8

Thermodynamic parameters of (Glu-a) adsorption on Fe-19Cr SS at 297 K and in 1 M HCl .

System	Langmuir isotherm	R ²	ΔG° _{ads} (KJ mol ⁻¹)
Glu-a	K _{ads} L/g 1.73	0.9619	-12.93

In this case, a coordinate type of bond was formed onto the surface of Fe-19Cr SS. The adsorption of (Glu-a) obeys the Langmuir isotherm, and the negative sign of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indicate the strong nature of interactions between the inhibitor molecules and the metal surface and the high efficient adsorption.

It can be seen in Fig. 13. The character of metal corrosion inhibition by organic inhibitors depends on the capacity of the inhibitor to get adsorbed and form a protective coherent film on the metal surface.

4. Conclusion

In the present work, electrochemical tests and surface analysis technique were used to investigate the ability of glutamic acid to inhibit the corrosion of Fe-19Cr stainless steel in hydrochloric acid solution. The principal conclusions are the following:

- 1 The rate corrosion of stainless steel increases with an increase in concentrations of HCl.
- 2 Increasing the concentration of glutamic acid leads to a reduction in the corrosion current density values. In addition, the polarization resistance was found to be important when the inhibitor was added. This indicates that glutamic acid inhibits the corrosion of Fe 19Cr steel in the acid medium due to the adsorption of its polar groups on the metal surface.
- 3 The polarization curve indicated that glutamic acid compound inhibited both anodic stainless steel dissolution and cathodic hydro- evolution reaction. This compound acted as a mixed type inhibitor.
- 4 Inhibition efficiency increases with increase in glutamic acid concentration and synergistically enhanced with the addition of iodide ions. The inhibition efficiency was found to be up to 47.05% with 500 ppm of glutamic acid.
- 5 Application of self-assembled monolayers (SAM)s of glutamic acid are able to protect effectively stainless steel against corrosion.
- 6 Glutamic acid was found to be physically adsorbed on the Fe-19Cr stainless steel surface following the Langmuir isotherm model.
- 7 Surface analysis technique confirms the ability of glutamic acid to protect Fe-19Cr stainless steel and retard its corrosion in HCl solution.

Specification Table

Subject area	Materials Engineering, corrosion science
Compounds	Glutamic acid, hydrochloric solution, iodic ion
Data category	Coupon measurement
Data acquisition format	Electrochemical methods, surface analysis
Data type procedure	Filtered, analyzed, This study was carried out using weight loss method, electrochemical techniques (OCP and PPD) and optical microscope. During this study, the effect of glutamic acid concentration and the addition of KI on the corrosion of Fe19-Cr stainless in 1 M HCl solution has been investigated. The application of Self assembled monolayer onto the surface of steel was also tested.
Data accessibility	Data included in the article.

Uncited references:

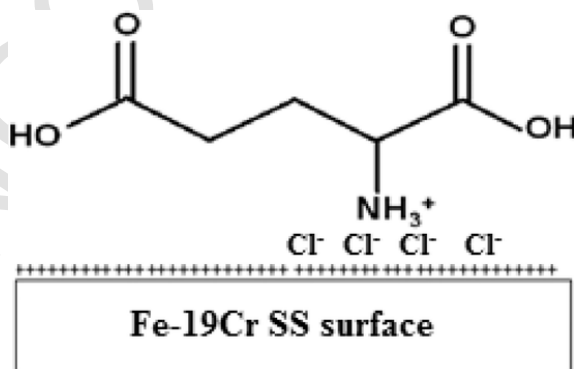


Fig. 13. Protective coherent film on the metal surface.

Conflict of Interest

The author (s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

Acknowledgements

The authors acknowledges the director of laboratory of advanced electronics, faculty of technology, University of Batna 2, Algeria, for his welcome to make tests to analyze the surface of the samples of stainless steel.

References

- [1] S Etienne, D Laurent, E Gaudry, P Largange, J Ledieu, J Steinmetz, *Les Matériaux De A à Z*. Dunod, 2008 Paris.
- [2] A R Grayeli-Korpi, H Savalonia, M Habibi, Corrosion inhibition of stainless steel type AISI 304 by Mn coating and subsequent annealing with flow of nitrogen at different temperatures, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 269–275.
- [3] C Manaranche, H Hornberger, A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion, *Dent. Mater.* 23 (2007) 1428–1437.
- [4] G S Duff, S B Farinab, Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverages and drinks, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 235–238.
- [5] G Salvago, D Sinigaglia, The corrosion behaviour of aisi 304 stainless steel in 0.1 M HCl at room temperature- III. The effect of sensitization, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1073–1084.
- [6] L Hamadi, *Etude Comparative De La Corrosion Localisée D'un Acier Ordinaire Et D'un Acier Inoxydable* (2014).
- [7] P Bommersbach, C Alemany-Dumont, J P Millet, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076–1084.
- [8] M Abdallah, B H Asghar, I Zaafarany, A S Fouda, The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 282–304.
- [9] C C Nathan, *Corrosion Inhibitors*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1973, p. 279 Houston.
- [10] L Hamadi, S Mansouri, K Oulmi, A Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: a review, *Egyptian J. Petrol.* 27 (2018) 1157–1165.
- [11] Y A Albrimi, A A Addi, J Douch, R M Souto, M Hamdani, Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions, *Corros. Sci.* 90 (2015) 522–528.
- [12] R T Loto, T Morenikeji, I A Charles, Data on the corrosion inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole on 316 austenitic stainless steel, low carbon steel and 1060 aluminium in dilute acid media, *Chem. Data Collect.* 26 (2020) 100349.
- [13] R G Sundaram, M Sundaravadevelu, Surface protection of mild steel in acidic chloride solution by 5-Nitro-8-Hydroxy Quinoline, *Egypt. J. Petrol.* 27 (2018) 95–103.
- [14] G Wu, *Amino acids*, Biochemistry and Nutrition, CRC Press, 2013.
- [15] Z S Kandemirli, F Bingul, *Prot. Met. Phys. Chem* 45 (2009) 46–53.
- [16] T Wang, J Wang, Y Wu, *Corros. Sci.* 97 (2016) 89–99.
- [17] Z Zhang, N Tian, W Zhang, X Huang, L Ruan, L Wu, *Corros. Sci.* 111 (2016) 675–689.
- [18] H Nady, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 905–913.
- [19] M A Amin, K F Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1194–1204.
- [20] D Wang, L Gao, D Zhang, D Yang, H Wang, T Lin, *Mater. Chem. Phys.* 169 (2016) 142–150.
- [21] M A Quraish, F A Ansari, J Jamal, D Indian, *J. Chem. Technol.* 11 (2004) 271–274.
- [22] B E Ibrahim, A Jmiai, L Bazzi, S E Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arabian J. Chem.* (2017) xxxxx-xxxx.
- [23] A D Zapata-Lori, M A Pech-Canul, *Chem. Eng. Comm* 201 (2014) 855–869.
- [24] A Khadraoui, A Khelifa, H Boutoumi, B Hammouti, Mentha pulegium extract as a natural product for the inhibition of corrosion, Part I: *Electrochem. Stud. Nat. Prod. Res.* 28 (2014) 1206–1209.
- [25] A Fouda, K Shalabi, A Idress, Ceratonia siliqua extract as a green corrosion inhibitor for copper and brass in nitric acid solutions, *Green Chem. Lett. Rev.* 8 (2015) 17–29.
- [26] A. Malik, A. Saleh, and A. A.-F. T. r. n. s. R. (1992). "Pitting behavior of type 316 L S.S IN ARABIAN gulf sea water 1," 1992.
- [27] H H Uhlig, R W revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 1984 New York.
- [28] Y A Albrimi, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4614–4627.
- [29] N Soltani, N Tavakkoli, M K Kashani, A Mosavizadeh, E E Oguzie, M R Jalali, Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3217–3227.
- [30] O. L. R. J. 253–262., "Corrosion Inhibitors," Houston, TX1973.
- [31] R Solmaz, E Sahin, A Döner, G Kardas, Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3231–3240.
- [32] E E Oguzie, Y Li, F H Wang, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, *J. Coll. Interf. Sci.* 310 (2007) 90–98.
- [33] S A Umoren, Synergistic influence of gum arabic and iodide ion on the corrosion inhibition of Aluminium in alkaline medium, *Portug. Electrochim. Acta* 27 (2009) 565–577.
- [34] E E Oguzie, Corrosion Inhibition of Aluminium in acidic and Alkaline media by sansevieria trifasciata extract, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1527–1539.
- [35] S A Umoren, M M Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 81–100.
- [36] Z Zhang, G Yan, L Ruan, *Adv. Mater. Res.* 417 (2012) 964–967.
- [37] A M Al-Sabagh, M A Migahed, S A Sadeek, N M E Basiony, Inhibition of mild steel corrosion and calcium sulfate formation in highly saline synthetic water by a newly synthesized anionic carboxylated surfactant, *Egypt. J. Petrol.* 27 (2018) 811–821.

HOSTED BY



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Egyptian Journal of Petroleum

journal homepage: www.sciencedirect.com



Review

The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review

Latifa Hamadi^{a,*}, Salah Mansouri^a, Kafia Oulmi^b, Abdelhak Kareche^a^a Department of Mechanic, Faculty of Technology, University of Batna 2, Algeria^b Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Batna 1, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2018

Revised 1 April 2018

Accepted 22 April 2018

Available online xxxxx

Keywords:

Corrosion inhibition

Glutamic acid

Metals

Corrosive media

ABSTRACT

The aim of this review is to present and discuss the research work reported in the literature on the use of glutamic acid and its derivatives as corrosion inhibitors for metals in different aggressive solutions. Mass loss and electrochemical techniques were among the most often used techniques to evaluate the corrosion inhibition efficiency of the used inhibitor. Glutamic acid can act as an efficient corrosion inhibitor, but it can in other cases show an opposite effect, which accelerates the corrosion process; all depend on the experimental conditions. Highest values of inhibition efficiency were obtained in the presence of ions as Zn^{2+} and ions halides. Glutamic acid derivatives have shown a good ability to use it as an effective corrosion inhibitor for metal in an acidic solution. The development of computational modeling helps to design new glutamic acid derivatives and to understand the inhibition mechanism of those compounds.

© 2018 Egyptian Petroleum Research Institute. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Contents

1. Introduction	00
2. Glutamic acid as a corrosion inhibitor	00
2.1. For steel and its alloys	00
2.2. For copper and its alloys.	00
2.3. For aluminum and other metals.	00
3. Conclusion	00
References	00

1. Introduction

The use of inhibitors has been found to be one of the best practical methods available for the protection of metals against corrosion in different corrosive environments [1–3].

An inhibitor is a substance which added in small concentration to a corrosive solution in order to lower the corrosion rate [4,5]. This effect is attributed to the adsorption of inhibitor particles on to the metal surface, leading to formation of protective coherent layer [6].

The effect of many organic and inorganic compounds on the protection of metal in different corrosive media has been investigated [7,8].

The most efficient corrosion inhibitors are attributed to organic compounds that containing heteroatoms (such as N, S, P, O) and multiple bonds, in addition to some functional groups. It's reported also that organic compounds having –OH, –COOH, NH_2 , etc, are excellent corrosion inhibitors, especially in acidic media.

One of the encourager compounds which can be used as safe corrosion inhibitors is amino acids. They are biomolecules that have vital significance to all organism and they are the building blocks of proteins and many essential substances like neurotransmitters, hormones and nucleic acids [9].

Amino acids are environmentally friendly compounds, completely soluble in aqueous media and produced with high purity

Peer review under responsibility of Egyptian Petroleum Research Institute.

* Corresponding author.

E-mail addresses: latifahadjji@yahoo.fr, l.hamadi@univ-batna2.dz (L. Hamadi).

<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>

1110-0621/© 2018 Egyptian Petroleum Research Institute. Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Please cite this article in press as: L. Hamadi et al., The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, Egypt. J. Petrol. (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>

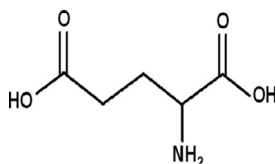


Fig. 1. Chemical structure of glutamic acid [18].

at low cost and nontoxic. These properties would justify their use as corrosion inhibitors.

Some studies implying amino acids on the corrosion of iron [10], bronze [11], carbon steel [12], zinc [13], copper [14], aluminum alloy [15] and tin [16] were reported.

Glutamic acid is an amino acid. Just like protein. It can coordinate with metals, so it has been widely used as corrosion inhibitor because it had the ability to control the corrosion of steel and metal. Some related studies for the adsorption of glutamic acid on to metal surface were reported [17–20]. Glutamic acid is attractive due to the two carboxyl groups in their molecule. Chemical structure of glutamic acid is given in Fig. 1.

Various techniques such as weight loss, electrochemical measurements (such as open-circuit potential, polarization curve method and electrochemical impedance spectroscopy), hydrogen evolution measurements, thermometric method, microscopy techniques, etc, have been used to evaluate the corrosion inhibition efficiency of glutamic acid and to characterize the protective film formed on the metal surface.

Depending on the nature of corrosive environment and nature of metal, glutamic acid follows different types of isotherms and behaves as a different type of inhibitor, namely cathodic, anodic or mixed type.

Recently, computational chemistry methods (semi-empirical and DFT) were applied [19,21–23] to explore and comprehend how the molecular structure of amino acids affects the inhibition efficiency. The use of Molecular Dynamic (MD) simulation with periodic boundary condition (employing the Metropolis Monte Carlo statistical method) to calculate the adsorption energy and to identify the adsorption configuration of several amino acids on metal surface has also reported [24–26].

The aim of the present review is to present most of the contributions made in the literature on the use of glutamic acid and its derivatives as corrosion inhibitors for metals and to explore the effect of some factors on the inhibition ability. To do this, we have collected and discussed the majority of articles published in the literature that focuses on the use of glutamic acid either alone or with other amino acids as a corrosion inhibitor for some metals.

2. Glutamic acid as a corrosion inhibitor

Glutamic acid has shown promising findings as a metal corrosion inhibitor in different corrosive environments. Table 1 features reviewed examples of glutamic acid and some amino acids reported in the literature. The table summarizes studied metal, corrosive solution, tested compound (glutamic acid and some studied amino acids) with or without additive, using experimental techniques and/or computational methods, and the relevant results including the inhibition efficiency.

2.1. For steel and its alloys

It is known that steel is a material widely used in very varied fields. This is due to its different properties. One of the major defects of steels is their modest resistance to corrosion. The protection against this alteration can be realized by the application of the

coatings or by the paints. The use of inhibitors for the protection of steel is also used and investigated by many authors [2,23,44].

The inhibition effect of amino acids; leucine, alanine, methionine and glutamic acid towards the corrosion of NST-44 carbon steel have been tested using weight loss immersion method and optical microscopic techniques. Results reveal that alanine showed the highest inhibition efficiency on the NST-44 carbon steel in the cassava fluid with an average efficiency of about 50% while glutamic acid showed the least inhibition efficiency with less than 23% [28]. The inhibiting ability of the same amino acids on NST-44 mild steel in lime fluid (*Citrus aurantifolia*) was also investigated by Alagbe et al. using weight loss method and optical microscopic techniques. Results showed that alanine is the best corrosion inhibitor while glutamic acid ranked the least. From these two studies, Alagbe indicated that glutamic acid could not effectively inhibit the corrosion of steel in lime fluid and in cassava solution. In this case, glutamic acid can accelerate the corrosion of steel due to two-carboxyl groups and only one amino group, such that their aqueous solutions are relatively more acidic [45]. It is probable that the acid nature of the inhibitor is limiting its inhibitive ability. The acid can dissolve films formed on the surface of steel and can; therefore attack it [1].

The corrosion behavior of steel with four amino acids namely glycine, threonine, phenylalanine and glutamic acid in 0.5 M HCl have been reported using electrochemical methods. In this work, glutamic acid cannot form on the surface of steel a blocking barrier against aggressive agents. In amino acids solutions, a certain speed of the anodic reaction was observed together with an impediment to the cathodic reaction which leads to an acceleration of the corrosion of metal [27].

Many synergistic effects of some organic compounds have been reported [46–48]. In this context, Growi et al. have used mass loss method to inspect the action of glutamic acid with and without the addition of zinc ions (Zn^{2+}) against the corrosion of carbon steel in natural sea water of India. In this case, a highest synergistic effect between tested amino acid and Zn^{2+} ions was found, which the inhibition efficiency increases from 35% at 200 ppm of glutamic acid to 87% (Table 2) with addition of 25 ppm of zinc ions [29].

In the other published paper, the benefit effect of zinc ions (Zn^{2+}) on the corrosion inhibition by L-glutamic acid in well water at different pH has been reported. The inhibition efficiency of L-glutamic acid with Zn^{2+} system in controlling corrosion of carbon steel in well water (pH = 6.7–3.1) has been evaluated by electrochemical and mass loss techniques. At pH = 6.7, the inhibition efficiency was reached to 90% using 250 ppm of L-glutamic acid +5 ppm Zn^{2+} ions formulation. AC impedance spectra reveal that a blocking barrier is formed on the carbon steel surface. Polarization study reveals that L-glutamic acid – Zn^{2+} system function as an anodic inhibitor. At isoelectric point (pH = 3.1), L-glutamic acid exists as a zwitterion, when an electric field is applied there is no movement of ions. The formulation consisting L-glutamic acid – Zn^{2+} is very low, and offers negative inhibition efficiency (–33%). In this case, L-glutamic acid cannot migrate towards the carbon steel surface. So there is an acceleration of corrosion [31]. Similarly, Aksut indicated in his work that the inhibition efficiency of amino acids increases with increasing pH values [20].

By using weight loss measurement and various electrochemical techniques the corrosion inhibition behavior of methionine, cysteine, cystine, glycine, leucine, arginine, serine, glutamic acid, ornithine, lysine, aspartic acid, alanine, valine, asparagines, glutamine and threonine in the iron corrosion was investigated. Quantum descriptors of these amino acids were discussed. Polarization result reveals that glutamic acid and studied amino acids function as a cathodic inhibitor. Highest values of inhibition efficiency were obtained for methionine, cysteine, and cystine which are attributed

Table 1
Glutamic acid and some amino acids used as corrosion inhibitors for some metals and steel.

Metal	Medium	Inhibitor	Experimental techniques	Results	Reference
Steel	0.5 M HCl	Glycine, Threonine, Phenylalanine Glutamic acid	Electrochemical methods	Phenylalanine (74.8%) > glycine (53.9%) > Glutamic acid (8.2%)	[27]
NST-44 carbon steel	Cassava fluid: hydrocyanic acid	Leucine Alanine Methionine Glutamic acid	Weight loss method and optical microscopic technique	Alanine (50%) > leucine (46%) > methionine (45%) > glutamic acid (30%) Alanine, leucine and methionine characterized by equal amino group and carboxylic group while glutamic acid contains one amino group and two carboxylic groups in the molecule in this case acidic solution attack the steel because glutamic acid cannot adsorb on the surface of metal	[28]
NST-44 mild steel	Lime fluid	Leucine Alanine Methionine Glutamic acid	Weight loss method and optical microscopic technique	Methionine (44.70%) > Alanine (43.93%) Leucine (40.97%) > glutamic acid (23.04%)	[1]
Carbon steel	Sea water	Glutamic acid With Zn ²⁺	Weight loss method Scanning electron microscopic studies (SEM) FTIR spectra	200 ppm glutamic acid with 25 ppm Zn ²⁺ (EI = 87%). A strong synergistic effect glutamic acid and Zn ²⁺ was showed. The inhibitor (glutamic acid – Zn ²⁺) functions as an anodic inhibitor	[29]
Carbon steel	Sea water	Glutamic acid With Zn ²⁺	Weight loss method, electrochemical method and AFM analysis	200 ppm glutamic acid with 25 ppm Zn ²⁺ (EI = 87%). The inhibitor (glutamic acid – Zn ²⁺) binds to surface of carbon steel	[30]
Carbon steel	Well water at different pH	L-glutamic acid – Zn ²⁺	Electrochemical and weight loss techniques	E% (L-glutamic acid – Zn ²⁺ at pH 6.7) = 90% E% (L-glutamic acid – Zn ²⁺ at pH 3.1) = 133%. This inhibitor is effective at pH 6.7	[31]
Iron	1 M HCl	Methionine, Cysteine, Cystine Glycine Leucine Arginine Serine, Glutamic acid, Ornithine Lysine Aspartic acid, Alanine Valine Asparagine, Glutamine, Threonine	Weight loss measurement and electrochemical techniques and quantum chemical calculations	All amino acids tested act as cathodic inhibitors. Methionine, cysteine and cystine are the best inhibitors due to the presence of sulfur atom in their molecular structure	[32]
Iron	0.1 M H ₂ SO ₄	Glutamic acid derivatives	Electrochemical methods	N-Phthaloyl-L-glutamic Acid (66.89%) < N-Benzoyl-L-glutamic acid (64.03%) N-(1-oxooctadecyl)-L-glutamic acid (60.04%). Formation of protective films	[33]
Copper	0.5 M HCl	Aspartic acid Glutamic acid Asparagine Glutamine	Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy	0.1 M glutamic acid (59.70%). Aspartic acid, glutamic acid, asparagine and glutamine are mixed inhibitors. Langmuir adsorption isotherm. the free energy of adsorption ΔG _{ads} detects strong physical adsorption	[34]
Copper	1 M HNO ₃	Acid aspartic Acid Glutamic Alanine Asparagine Glutamine, Leucine Methionine Threonine	Weight loss method, electrochemical method and quantum chemical calculations	Methionine (80.38%), glutamic (37.55%) Good correlation between inhibition efficiency and quantum chemical parameters	[35]
Copper	0.5 M HCl	Serine Threonine Glutamic acid	Electrochemical method and quantum chemical calculations	1 mM glutamic acid (94.5%)	[36]
Copper	0.5 M HCl	Glycine Threonine Phenylalanine Glutamic acid	Electrochemical methods	In the presence of glycine, threonine, phenylalanine and glutamic acid, the corrosion rate of copper was decreased glutamic acid (53.6%)	[27]
Copper	0.5 M HCl	Glutamic acid Cysteine Glycine and their derivatives	Electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry and quantum chemical calculations	Glutathione > cysteine > cysteine + glutamic acid + glycine > glutamic acid > glycine	[37]
Copper		Glutamic acid, Aspartic acid on Cu (0 0 1)	Molecular dynamics simulation	The inhibition performance of glutamic acid is better than aspartic acid. E _{ads} of glutamic acid is 176.30 KJ/mol and the one of aspartic acid is 142.10 KJ/mol	[38]

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Metal	Medium	Inhibitor	Experimental techniques	Results	Reference
Cu–5Ni	0.6 M NaCl	Glycine Alanine Leucine Cysteine Lysine Histidine Glutamic acid	Electrochemical methods	The inhibition effectiveness of tested substances depends on the content percent of nickel in the alloys. At low concentration (0.1 mM), the strongest protective effect (IE = 88%) is exhibited by lysine and IE% (glutamic acid) = 87% At 2 mM, IE% (cysteine) = 96%	[17]
Brass	0.6 NaCl	Glycine L-Aspartic acid L-Glutamic acid and their benzene sulphonyl derivative	Electrochemical methods	The inhibition efficiency increases in the order glycine < L-aspartic acid < L-glutamic acid Benzenesulphonyl derivatives of amino acids are better corrosion inhibitors due to the π electron and presence of more adsorption sites	[39]
Aluminum	0.2–1 M HCl	Glutamic acid	Weight loss, gasometric and thermometric methods	IE: glutamic acid (66.67%). physical adsorption. Langmuir, Frumkin, Flory-Huggins and kinetic and thermodynamic El-Awady adsorption. Isotherms	[40]
Aluminum	0.1 M HCl	Glutamic acid	Electrochemical methods and X-ray photoelectron spectroscopy	IE: glutamic acid (81.5%). A stable chelate was formed on to surface of aluminum. Mixed-type inhibitor. Hill-de Boer isotherm. Chemisorption	[18]
Vanadium		Water	Electrochemical methods	At low concentration (25 mM), some amino acids like glutamic acid and histidine have promising corrosion inhibition efficiency. The inhibition efficiency was found to depend on the structure of the amino acid and the constituents of the corrosive medium	[41]
Mg–Al–Zn alloy	Solution neuter	Glycine Alanine Valine leucine Glutamic acid Threonine Cysteine Tyrosine Phenylalanine	Electrochemical methods. characterization of the surface	The presence of aromatic ring and hetero atoms such as sulfur in the amino acid structure causes a significant increase in the inhibition efficiency. Glutamic acid (52.9%)	[42]
Lead	aqueous solutions at pH (2, 7 and 12)	Glycine Alanine Valine Histidine Glutamic acid Cysteine	Electrochemical methods	At pH = 7, glutamic acid (87.67%) acted as a corrosion inhibitor, at pH= 12, glutamic acid appeared to accelerate corrosion. The inhibition was caused by the adsorption of the amino acid molecule through the (+NH ₃) on lead surface. Physisorption. Langmuir adsorption isotherm	[43]
Nickel	1 N H ₂ SO ₄	Alanine Valine Leucine Isoleucine Glycine Cystine, Phenylalanine, Tyrosine Dihydroxy-3,4phenylala-nine Glutamic acid Lysine Histidine Arginine	Electrochemical methods	Some amino acids (lysine: 94%, glutamic acid: 81%, glycine: 72%) showed good inhibition effect, but others (cystine: –71%) accelerated corrosion of nickel	[20]
Cobalt	0.5 M H ₂ SO ₄	Glycine, Alanine Valine, Leucine Isoleucine, Serine Threonine, Cysteine Methionine Phenylalanine Tyrosine Tryptophan Aspartic acid Asparagine Glutamic acid Lysine Histidine Arginine Proline	Electrochemical methods	Glutamic acid and leucine give the maximum efficiency	[19]

to the presence of sulfur atom in their molecular structures (Fig. 2). Among the descriptors with a major contribution, authors should point quantum chemical parameters such as the energy of highest occupied molecular orbital, total dipole moment, total energy and binding energy are important predictive descriptors [32].

Self Assembled Monolayer (SAM) has great potential for a wide range of application. Among them is the prevention of material against corrosion where it is used as ultra thin layers for protection. In this way, the Self-Assembled Monolayers of glutamic acid derivatives were prepared on the iron surface. Fig. 3 presents the

Table 2

The effect of addition of zinc ions (Zn^{2+}) to different concentrations of glutamic acid as inhibitor for carbon steel in natural sea water of India.

Concentration of glutamic acid (ppm)	Inhibition efficiency (%)		
	Zn^{2+} concentration (ppm)		
	0	15	25
0	–	41	64
50	29	48	69
100	26	53	69
150	64	53	69
200	35	53	87

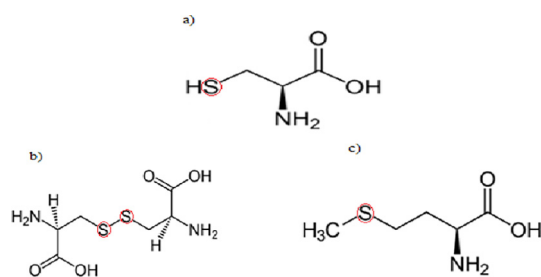


Fig. 2. The presence of sulfur atom in molecular structures of a) cysteine, b) cystine and c) methionine [32].

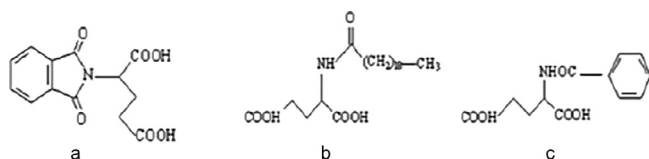


Fig. 3. The structures and names of glutamic acid derivatives, a: N-Phthaloyl-L-glutamic Acid, b: N-(1-oxooctadecyl)-L-glutamic acid, c: N-Benzoyl-L-glutamic Acid [33].

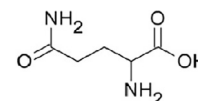


Fig. 5. Chemical structure of glutamine [34].

molecular structures of glutamic acid derivatives used in this work. Electrochemical impedance spectroscopy and polarization methods were used to investigate the protection capabilities of these layers against iron corrosion in 0.1 M H_2SO_4 solution. The experimental results have shown that layers of glutamic acid derivatives can protect iron towards corrosion. Polarization measurements revealed that the tested substrates are mixed inhibitors. The inhibition efficiency of glutamic acid derivatives was solely determined by the immersion time of glutamic acid derivatives and follows this order: N-(1-oxooctadecyl)-L-glutamic acid < N-Benzoyl-L-glutamic Acid < N-Phthaloyl-L-glutamic Acid [33].

2.2. For copper and its alloys

As shown in Fig. 4, in contact with the atmosphere, a blue-green layer is formed on the surface of copper (or its various alloys). It's known also that copper is susceptible to corrosion in aggressive solution [49]. So the prevention of copper against corrosion is necessary since it has a wide range of applications due to its good properties. The use of corrosion inhibitors in such conditions is obligatory. Many researchers for the use of different compounds as corrosion inhibitors of copper had been reported [49,50].

In the regards of the use of glutamic acid as corrosion inhibitor of copper, the inhibitive influence of four amino acids namely aspartic acid, glutamic acid, asparagine and glutamine as green corrosion inhibitors for copper in 0.5 M HCl was studied using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that at 0.1 M the inhibition efficiency follows the sequence: Gln > Asn > Glu > Asp. Glutamine is the imido derivative of glutamic acid. Chemical structure of glutamine is shown in Fig. 5. The inhibition efficiency was significantly increased by the addition of small amounts of KI. It was found that adsorption of used amino acids on copper surface follows Langmuir isotherm. Amino acids are physically adsorbed on the copper [34].

In another work, Zhang et al. conducted an experimental and a theoretical study through PM3 semi-empirical calculation to investigate the effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion process of copper in 0.5 M HCl solution. It's found that threonine and glutamic acid have good inhibition efficiency [36].

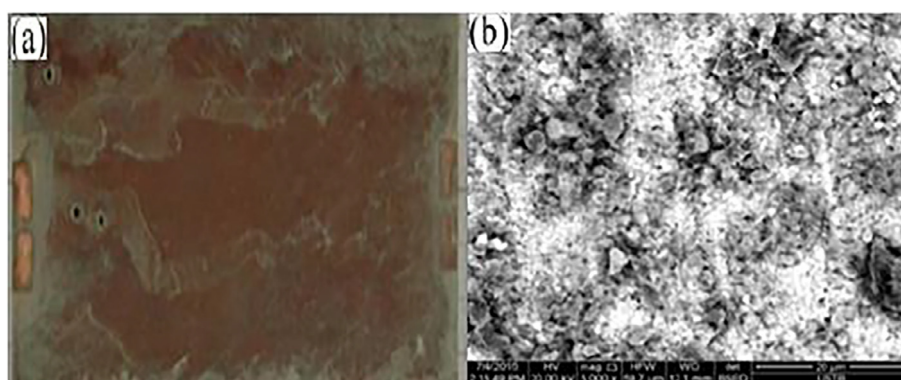


Fig. 4. (a) Macroscopic morphology (b) Scanning electron microscopy (SEM) of an exposed copper substrate in a typical hot and dry atmosphere environment at high temperature after three year [51].

Glutamic acid, cysteine, glycine and their derivatives have been tested for its performance in protecting copper against corrosion in HCl solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, and quantum chemical calculation. The corrosion inhibitor rankings were glutathione > cysteine > cysteine + glutamic acid + glycine > glutamic acid > glycine. The inhibition efficiency of these amino acids is due to their adsorption on the metal surface. This result is also in agreement with quantum chemical calculations [37].

By using electrochemical methods, Makarenko et al. have investigated the anticorrosion activity of glycine, threonine, phenylalanine, and glutamic acid in the corrosion of M3 copper in 0.5 M HCl solution. The result showed that the presence of these amino acids decreases the corrosion rate of copper. Glutamic acid was found to have 53.6% protection ability. The improved inhibition of glutamic acid was due to the stabilization of its adsorption on the copper surface by the oxygen atoms in its structure [27].

Barouni et al. used weight loss and electrochemical polarization measurements to investigate the protective ability of eight amino acids namely acid aspartic, glutamic acid, alanine, asparagine, glutamine, leucine, methionine, and threonine on the corrosion of copper in molar nitric solution. The results obtained from the two different techniques were in good agreement. The strongest protective effect is exhibited by methionine (80.38%). These results showed good correlation between theoretical parameters (AM1 and MNDO methods) [35].

In other hands, glutamic acid and glycine, alanine, methionine, glutamic acid, formic acid, acetic acid, n-butyric acid and glutaric acid were studied against the corrosion of copper in aqueous solutions. Results reveal that the dilute aqueous solutions of amino acids/aliphatic carboxylic acids act better corrosion inhibitors toward copper than the aliphatic carboxylic acids [52].

Dai et al. employed Molecular Dynamics Simulation to investigate the adsorption behavior of aspartic acid and glutamic acid on Cu (0 0 1) surface. It is generally recognized that the adsorption is the primary mechanism of corrosion inhibitor interaction with metal. So the adsorption energy can furnish us with a direct tool to classify inhibitor molecules. Table 3 listed the values of the adsorption energy of the two inhibitors on Cu (0 0 1) surface. Glutamic acid and aspartic acid can be used as an efficient corrosion inhibitor for copper. However, the inhibition performance of glutamic acid is better than aspartic acid because glutamic acid molecules can easily adsorb on the surface of copper. This adsorption depends on the interaction between polar groups (heteroatoms and carboxyl) and metal surface [38].

In another study, Molecular Dynamics Simulation method and Density Functional Theory have been employed to investigate the adsorption behavior of glutamic acid and aspartic acid on Cu (0 0 1) surface in water solution or not. The results revealed that the two corrosion inhibitors could both adsorb on the Cu surface firmly due to the interaction between polar groups and surface. It was shown also that the inhibition efficiency of glutamic acid was better than aspartic acid. These results are in agreement with the experimental results [53].

The electrochemical behavior of Cu-Ni alloys in aqueous chloride solutions containing amino acids was studied using polarization and impedance techniques. The amino acids used in this

Table 3

Adsorption energy of the aspartic acid and glutamic acid on Cu (0 0 1) surface.

Amino acid	$E_{\text{adsorption}}$ (kJ/mol)
Glutamic acid	176.30
Aspartic acid	142.10

Table 4

Inhibition efficiency of Cu-5Ni and Cu-65Ni in 0.6 M neutral NaCl solution with the presence of 0.1 mM of glutamic acid and other amino acids.

Concentration of amino acid (0.1 mM)	Inhibition efficiency (%)	
	Cu-5Ni	Cu-65Ni
Glutamic acid	87	55
Glycine	86	84
Alanine	87	50
Leucine	86	50
Cysteine	75	72
Lysine	88	75
Histidine	84	64

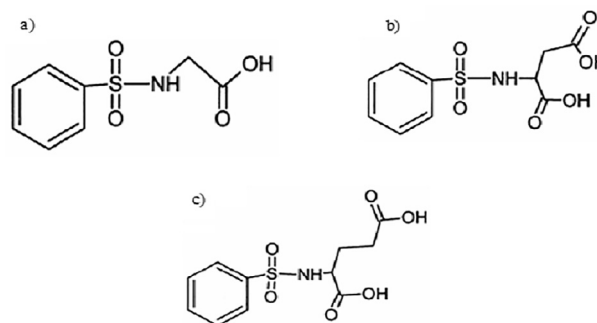


Fig. 6. Chemical structures of: a) N-benzenesulphonyl glycine, b) N-benzenesulphonyl L-aspartic acid and c) N-benzenesulphonyl L-glutamic acid [39].

study are glycine, alanine, leucine, histidine, cysteine, lysine and glutamic acid. It was found from the experimental measurements that some amino acids like lysine have promising corrosion inhibition efficiency at low concentration (0.1 mM). Cysteine shows remarkable high corrosion inhibition efficiency (96%) at 2 mM and glutamic acid gives 87% corrosion inhibition efficiency at 0.1 mM for low Ni content alloy (Cu-Ni). The experimental findings have shown that the inhibition effectiveness of tested substances (Table 4) depends on the content percent of nickel in the alloys. The corrosion inhibition process is based on the adsorption of the amino acid molecules on the metal surface. The adsorption free energy for cysteine on Cu-Ni reveals strong physical adsorption of the amino acids on the alloy surface [17].

Brass is a metallic alloy that is made of copper and zinc. The proportions of zinc and copper can vary to create different types of brass alloys with varying mechanical and electrical properties. Due to its various industrial applications and economic importance, Ranjana et al. have evaluated the capacity of glycine, L-aspartic acid, L-glutamic acid and their benzenesulphonyl derivatives to act as brass corrosion inhibitors in 0.6 M NaCl solution. Molecular structures of benzenesulphonyl derivatives are presented previously in Fig. 6. The obtained results from electrochemical methods indicate that the inhibition efficiency increased in the order: glutamic acid (59.5%) > aspartic acid (47.7%) > glycine (32%) and the same trend is followed for benzenesulphonyl derivatives. N-benzenesulphonyl L-glutamic acid found to be the best inhibitor. The addition of $C_6H_5SO_2$ increases the inhibition efficiency of amino acids due to large molecular size, π electron contribution of the benzene ring and presence of more adsorption sites [39].

2.3. For aluminum and other metals

Aluminum is among the most available metal in nature. It is light, has good thermal and electrical properties and by structural hardening it can acquire good mechanical properties. Aluminum has a natural protection against aggressive agents in the presence

of an oxide layer (Al_2O_3) on its surface, but it is submitted to all forms of corrosion. Fig. 7 shows pitting corrosion of Aluminum. The possibility to protect the aluminum and their alloys against corrosion has attracted many researchers, so until now various amino acids compounds have been

Investigated [54,55]. In this regard, an investigation on the use of glutamic acid as a corrosion inhibitor against aluminum corrosion in HCl solution has been reported by Ayuba Abdullahi.

Muhammad et al. using weight loss, gasometric and thermometric methods. It was found that glutamic acid acts as a good inhibitor for the corrosion of aluminum in HCl solution.

The inhibition efficiency was found to increase with an increase in glutamic acid concentration but decreased with rising in temperature, time immersion, and HCl concentration. The thermodynamic parameters for the adsorption of glutamic acid to the surface of aluminum in HCl solution indicated a spontaneous process and signified a strong physical adsorption of the inhibitor on the metal surface. At varying temperature, Adsorption isotherm model parameters (such as R^2) for the adsorption of glutamic acid on aluminum surface in HCl solution presented as results in this study were found to obey Langmuir, Frumkin, Flory-Huggins and kinetic and thermodynamic El-Awady adsorption isotherms [40].

In another work, the adsorptive and inhibitive action of glutamic acid towards corrosion of aluminum in HCl solution was investigated using linear polarization, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy methods. Polarization curves indicated that glutamic acid acted as a mixed-type inhibitor. The values of polarization resistance obtained by linear polarization (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were consistent in showing that inhibition efficiency increased with increasing concentration of glutamic acid (Table 5). The corrosion inhibition was attributed to a chemisorption process of inhibitor molecules onto the metal surface by forming a stable chelate (Fig. 8) system. This result was affirmed by XPS surface analysis [18].

In 1992, Aksüt and Bilgiç studied the inhibition of the corrosion of nickel in sulphuric acid medium with thirteen amino acids. Results reveal that some amino acids are inhibitors to various degrees for nickel but that others accelerate corrosion. Lysine has shown remarkably high corrosion inhibition efficiency up to 94%. Glutamic acid showed considerable benefit, with inhibition efficiency about of 86% [19]. Gece and Bilgiç have expanded the study of Aksüt and Bilgiç by analyzing the inhibitive properties of these

Table 5

Inhibition efficiency for aluminum in 0.1 M HCl solution without and with the presence of Glu from linear polarization (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods.

Concentration of glutamic acid (M)	Inhibition efficiency (%)	
	LPR	EIS
0	–	–
1×10^{-7}	64	44.8
1×10^{-6}	71	56.5
1×10^{-5}	75	67.4
1×10^{-3}	85	81.5

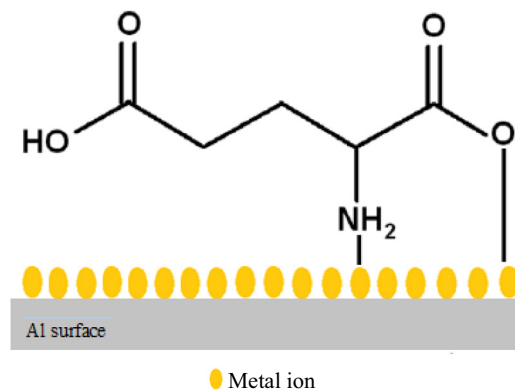


Fig. 8. The adsorption behavior of glutamic acid on aluminum surface (chemisorption mode).

amino acids using DFT calculations. The experimental results are complemented with theoretical calculations in order to provide a commentary of the differences between the probed inhibitors [56].

The inhibitive influence of amino acids as a green corrosion inhibitor for cobalt in H_2SO_4 was studied using electrochemical methods. Good inhibition efficiency of 80% to 90% can be fulfilled with some amino acid derivatives; the highest value of it was obtained with glutamic acid. Authors showed that the improved inhibition efficiency of glutamic acid is affected by the negative charge centers of oxygen atom in its molecule [20]. The inhibitive properties of these amino acids were studied using semiempirical PM3 and DFT methods. Authors found that the theoretical

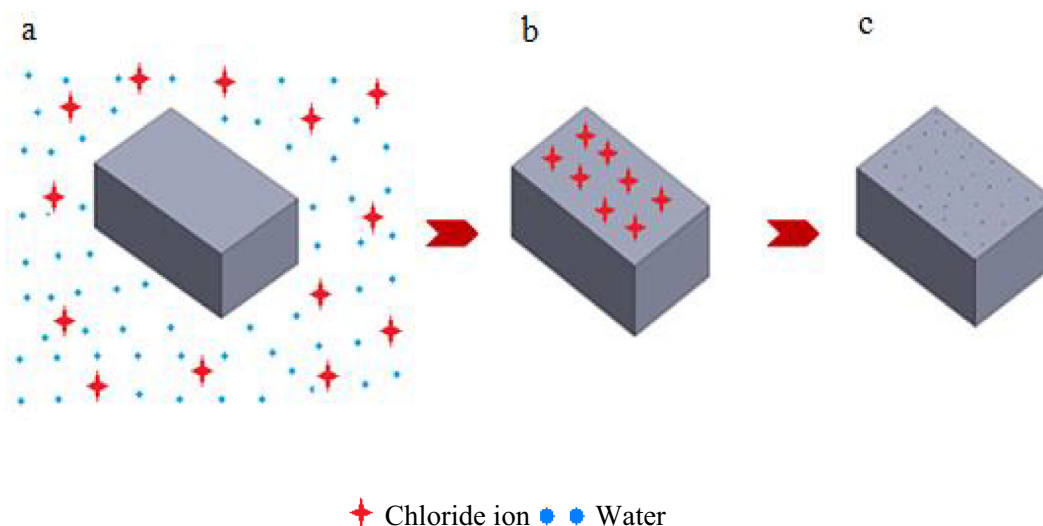


Fig. 7. a) Contact of aluminum with aggressive solution, b) Interaction of Cl^- with passive film (adsorption), c) Formation of pits on to aluminum surface.

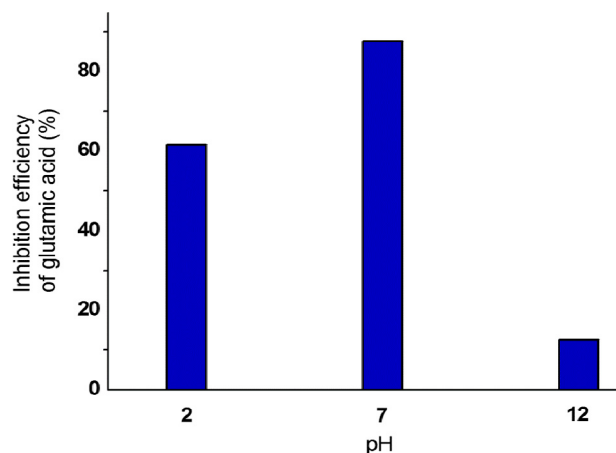


Fig. 9. Inhibition efficiency of lead in aqueous solutions with glutamic acid at different pH.

calculations are in agreement with experimental results in order to provide an elucidation of the differences between the probed inhibitors [3].

In another study, glutamic acid and other amino acids were evaluated as corrosion inhibitors for Mg–Al–Zn alloy in stagnant naturally aerated chloride free neutral solutions by electrochemical methods. The corrosion inhibition process was found to rely on the adsorption of the amino acid molecules on the alloy surface. A significant increase in the inhibition efficiency was caused by the presence of aromatic ring and hetero atoms such as sulfur in the amino acid structure. At a concentration of 2×10^{-3} mol dm⁻³ phenylalanine gives 93% while glutamic acid gives 52.3% corrosion inhibition efficiency [42].

Glutamic acid, alanine, valine, glycine, histidine, and cysteine have been tested for its performance in protecting vanadium against corrosion in water solution at different pH by means of open-circuit potential measurements, polarization techniques, and electrochemical impedance spectroscopy. The experimental results have shown that a simple amino acid like histidine and glutamic acid can be used as an efficient corrosion inhibitor of the vanadium in aqueous solutions. The corrosion inhibition process was found to depend on the adsorption of the amino acid molecules on vanadium surface. The inhibition was found to depend on the structure of the amino acid and the constituents of the corrosive medium. The corrosion inhibition process was found to depend on the adsorption of the amino acid molecules on vanadium surface and the adsorption process follows the Freundlich isotherm [41].

As well, the lead and its alloys were the subject of the use of some amino acids as corrosion inhibitors [57,58]. In this context, glutamic acid and five amino acids were evaluated as corrosion inhibitors for lead in aqueous solutions in different pH (2, 7 and 12) by polarization and impedance techniques. Result reveals that the corrosion inhibitor rankings were: Glutamic acid > alanine > valine > glycine > histidine > cysteine. The highest inhibition efficiency of glutamic acid (87.67%) can be achieved in pH = 7 as compared to that (61.6%) in pH = 2 and (12.6%) in pH = 12. All these values are presented in Fig. 9. In neutral and acidic mediums, the amino acid molecule is adsorbed through the (+NH₃) blocking the active sites for the corrosion process, thus decreasing the exposed free metal area to a corrosive solution. The adsorption free energy of glutamic acid on lead surface reveals that the inhibitor is physically adsorbed on the metal surface. The adsorption process obeys Langmuir adsorption isotherm [43].

3. Conclusion

- Amino acids are effective in inhibiting metal in different aggressive solution. The efficiency of those compounds has been found to be greatly influenced by many factors, such as the metal (surface state, chemical nature), the medium (concentration, pH, and temperature), inhibitor (concentration, structure molecular, solubility, the inhibitor–metal surface bonding), immersion time, etc.
- Glutamic acid can act as an effective corrosion inhibitor for metals due to its large molecular and the stabilization of its adsorption on the metal surface by the oxygen atoms that exist in its structure. In some cases, glutamic acid can also show an opposite effect which accelerates the corrosion process; all depend on the operating conditions
- Highest values of inhibition efficiency were obtained in the presence of (Zn²⁺) ions and halides ions (KI).
- Glutamic acid derivatives have shown a good ability to use it as an effective corrosion inhibitor for metal in an acidic solution; it is for this reason, the recent research axes in the using of amino acids as corrosion inhibitors are to synthesize the new derivatives of these compounds with high corrosion inhibition efficiency
- Some experimental results indicated that the inhibition efficiency of some amino acids increases with increasing in pH values.
- Mechanism of inhibition by glutamic acid is found to be principally due to adsorption of its polar groups onto the metal surface.
- According to literature discussion mentioned in this review, it is very important to do even more experimental studies on the effect of acid glutamic on the corrosion of other metals such as bronze, zinc, stainless steel, giving more attention in these studies to the most factors on the inhibition efficiency of the used inhibitor.
- Computational modeling chemistry methods have also been employed in corrosion inhibition studies using amino acids as inhibitors and have been found to provide helpful insights into the interactions between the metal and the studied amino acids. In addition, these methods help to design new amino acids derivatives and to understand the inhibition mechanism of those compounds.

References

- [1] M. Alagbe, L.E. Umoru, A.A. Afonja, O.E. Olorunniwo, *J. Appl. Sci.* 6 (2006) 1142–1147.
- [2] B.M. Prasanna, B.M. Praveen, N. Hebbar, T.V. Venkatesha, H.C. Tandon, S.B.A. Hamid, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 22 (2015) 62–69.
- [3] G. Gece, S. Bilgic, O. Turksen, *Mater. Corros.* 6 (2010) 141–146.
- [4] B. Sanyal, *Prog. Org. Coat.* 9 (1981) 165–236.
- [5] A.S. Raja, S. Rajendran, J. Sathiyabama, P. Angel, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 3 (2014) 11455–11467.
- [6] B.E. Ibrahim, A. Jmiai, L. Bazzi, S.E. Issami, *Arab. J. Chem.* (2017).
- [7] A. Anejjar, R. Salghi, A. Zarrouk, O. Benali, H. Zarrok, B. Hammouti, E.E. Ebenso, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 2 (2014) 15–21.
- [8] Y.A. Albrimi, A.A. Addi, J. Douch, R.M. Souto, M. Hamdani, *Corros. Sci.* 90 (2015) 522–528.
- [9] G. Wu, *Amino Acids, Biochemistry and Nutrition*, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [10] Z.S. Kandemirli, F. Bingul, *Prot. Met. Phys. Chem* 45 (2009) 46–53.
- [11] T. Wang, J. Wang, Y. Wu, *Corros. Sci.* 97 (2016) 89–99.
- [12] Z. Zhang, N. Tian, W. Zhang, X. Huang, L. Ruan, L. Wu, *Corros. Sci.* 111 (2016) 675–689.
- [13] H. Nady, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 905–913.
- [14] M.A. Amin, K.F. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1194–1204.
- [15] D. Wang, L. Gao, D. Zhang, D. Yang, H. Wang, T. Lin, *Mater. Chem. Phys.* 169 (2016) 142–150.
- [16] M.A. Quraish, F.A. Ansari, J. Jamal, D. Indian, *J. Chem. Technol.* 11 (2004) 271–274.
- [17] W.A. Badawy, K.M. Ismail, A.M. Fathi, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4182–4189.
- [18] A.D. Zapata-Lori, M.A. Pech-Canul, *Chem. Eng. Comm.* 201 (2014) 855–869.

- [19] A.A. Aksut, S. Bilgic, *Corros. Sci.* 33 (1992) 379–387.
- [20] S. Bilgiç, A.A. Aksüt, *Br. Corros. J.* 28 (1993) 59–62.
- [21] N.O. Eddy, F.E. Awe, C.E. Gimba, N.O. Ibisi, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 931–957.
- [22] K.F. Khaled, S.R. Al-Mhyaw, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4055–4072.
- [23] R. Mohan, A. Joseph, *Egypt. J. Petrol.* (2016).
- [24] S. Kaya, B. Tuzun, C. Kaya, I.B. Obot, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 256–261.
- [25] K.F. Khaled, A.M. El-Sherik, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10022–10043.
- [26] M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10839–10850.
- [27] N.V. Makarenko, U.V. Kharchenko, L.A. Zemnukhova, *Russ. J. Appl. Chem.* 84 (2011) 1362–1365.
- [28] M. Alagbe, L.E. Umore, A.A. Afonja, O.E. Olorunniwo, *Anti-Corros. Methods Mater.* 56 (2009) 43–50.
- [29] S. Gowri, J. Sathiyabama, S. Rajendran, Z.R. Kennedy, S.A. Devin, *Chem. Sci. Trans.* 2 (2013) 275–281.
- [30] S. Gowri, J. Sathiyabama, S. Rajendran, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 5 (2013) 347–352.
- [31] V. Prathipa, A.S. Raja, *J. Adv. Chem. Sci.* 2 (2016) 346–348.
- [32] A. Aouniti, K.F. Khaled, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5925–5943.
- [33] Z. Zhang, G. Yan, L. Ruan, *Adv. Mater. Res.* 417 (2012) 964–967.
- [34] D. Zhang, Q. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.D. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 353–358.
- [35] K. Barouni, A. Kassale, A. Albourine, O. Jbara, B. Hammouti, L. Bazzi, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 456–463.
- [36] D. Zhang, Q. Cai, L.X. Gao, K.Y. Lee, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3615–3621.
- [37] D. Zhang, B. Xie, L.X. Gao, Q. Cai, H.G. Joo, K.Y. Lee, *Thin Solid Films* 520 (2011) 356–361.
- [38] W. Dai, Y. Zhang, *Appl. Mech. Mater.* 126 (2012) 226–230.
- [39] Ranjana, R. Banerjee, M.M. Nandi, *Indian J. Chem. Technol.* 17 (2010) 176–180.
- [40] A.A. Muhammad, A. Uzairu, J.F. Iyun, H. Abba, *IOSR J. Appl. Chem.* 7 (2014) 50–62.
- [41] M.M. El-Rabiee, N.H. Helal, G.M.A. El-Hafez, W.A. Badawy, *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 466–471.
- [42] N.H. Helal, W.A. Badawy, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 6581–6587.
- [43] N.H. Helal, M.M. El-Rabiee, G.M.A. El-Hafez, W.A. Badawy, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 372–378.
- [44] C.M. Reddy, B.D. Sanketi, S.N. Kumar, *Perspect. Sci.* 8 (2016) 603–605.
- [45] H.F. Gilbert, *Basic Concepts in Biochemistry*, second ed., McGraw-Hill, New York, 1999.
- [46] S.A. Umoren, M.M. Solomon, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, *Cellulose* 17 (2010) 635–648.
- [47] M.S. Morad, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 889–895.
- [48] M.S. El-Deab, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 223–227.
- [49] A. Fateh, M. Aliofkhaezrai, A.R. Rezvanian, *Arab. J. Chem.* (2017).
- [50] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1–28.
- [51] D. Kong, C. Dong, Y. Fang, K. Xiao, C. Guo, G. He, X. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26 (2016) 1721–1728.
- [52] M. Spah, D.C. Spah, B. Deshwal, S. Lee, Y. Chae, J.W. Park, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1293–1298.
- [53] P. Hu, W. Dai, *Mater. Res. Innovations* 16 (2012) 67–72.
- [54] A.A. El-Shafei, M.N.H. Moussa, A.A. El-Far, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1075–1078.
- [55] H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi, D. Seifzadeh, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 408–418.
- [56] G. Gece, S. Bilgic, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3435–3443.
- [57] Z. Ghasemi, A. Tizpar, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3667–3672.
- [58] M.A. Kiani, M.F. Mousavi, S. Ghasemi, M. Shamsipur, S.H. Kasemi, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1035–1045.

Titre de thèse : Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs.

Mots clés : inhibiteur vert, acide aminé, corrosion, acier, milieu acide.

Résumé:

L'utilisation de substances toxiques comme inhibiteurs, en particulier les chromates et les organophosphorés, a été limitée en raison de leurs caractéristiques néfastes pour l'environnement. Plusieurs études ont suggéré que les inhibiteurs non toxiques et naturels redeviennent importants en raison de leurs sources respectueuses de l'environnement. L'objectif principal de notre travail s'intéresse à l'étude de l'effet d'un inhibiteur vert de type acide aminé c'est l'acide glutamique sur la corrosion d'un acier inoxydable Fe-19Cr dans une solution chlorhydrique (1mol/l HCl). Les techniques appliquées sont la technique de la masse perdue, les techniques électrochimiques et la caractérisation de la surface. Les résultats obtenus montrent que l'acide glutamique réduit la densité de courant de corrosion de cet acier. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et synergiquement accélérée par l'addition des ions iodique. Les résultats de la polarisation potentiodynamique suggèrent que l'acide glutamique se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les monocouches auto-assemblées de l'acide glutamique étaient capables de protéger efficacement l'acier inoxydable contre la corrosion. La valeur calculée pour l'adsorption de l'acide glutamique sur l'acier inoxydable ΔG°_{ads} suggère que l'adsorption est faite de manière physique. L'adsorption de l'acide glutamique sur la surface de l'acier inoxydable suit l'isotherme de Langmuir.

Report title: Application of green inhibitors on the corrosion of steels in aggressive media.

Keywords: green inhibitor, amino acid, corrosion, steel, acid medium

Abstract:

The use of toxic materials as inhibitors, especially chromates and organo-phosphates, has been limited because of their environmentally negative characteristics. Several studies have suggested that non-toxic and natural inhibitors have again become important because of their environmentally friendly. The main objective of our work is to study the effect of a green inhibitor of the amino acid type which is glutamic acid on the corrosion of stainless steel in 1M hydrochloric acid solution using weight loss, electrochemical methods and characterization of the surface. The results obtained indicate that glutamic acid inhibited the corrosion of FE-19cr in the acid media. Inhibition efficiency increases with increase in glutamic acid concentration and synergistically enhanced with addition of iodide ions. Potentiodynamic polarization curves demonstrated that glutamic acid acts as a mixed type inhibitor. Self-Assembled Monolayers of glutamic acid were able to protect iron from corrosion effectively. The adsorption of the inhibitor onto the stainless steel surface follows Langmuir adsorption isotherm. The value of free energy of the adsorption indicated that there is an interaction between the glutamic acid and the stainless steel surface.

عنوان الرسالة: تطبيق مثبطات خضراء لحماية الفولاذ في أوساط مسببة لتآكله.

الكلمات المفتاحية: مثبطات خضراء، حمض اميني، التآكل، الفولاذ، وسط حمضي

الملخص:

ان الاستعمال للمثبطات الكيميائية مثل الكرومات والاركانوفوسفات قد تم الحد منه نظرا لخصائصه السلبية بالمحيط. لذلك اقترحت العديد من الدراسات أن مثبطات طبيعية أصبحت مهمة بسبب مصادرها الصديقة للبيئة، الهدف الرئيسي من عملنا هو دراسة تأثير احد هذه المثبطات والذي هو من نوع وهو حمض الغلوتاميك على تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ في محلول حمض الهيدروكلوريك. باستخدام تقنية فقدان الوزن، والطرق الكهروكيميائية واستكشاف السطح. تشير النتائج التي تم الحصول عليها. إلى أن حمض الغلوتاميك يثبط تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ في الوسائط الحمضية. زيادة كفاءة التنبيت مع زيادة تركيز حمض الغلوتاميك وتعزيزه مع إضافة أيونات اليود. اثبتت منحنيات الاستقطاب ان الغوتاميك بمثابة مثبط من نوع مختلط. تغليف الفولاذ بطبقة من الغوتاميك قادر على حمايته من التآكل. تشير القيمة المحسوبة لامتناس الغلوتاميك على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ بان الامتناس يقوم فعليا وبطريقة فيزيائية ويتبع ارتباط لنجموير.