



HAL
open science

Phénomènes oscillatoires à l'interface acier inoxydable 316l - albumine humaine en milieu biologique simulé

M. El Ouahabi, F. El Mdari, M. Marie de Ficquelmont-Loïzos, Hisasi Takenouti, P. Lambin, S. El Adiouï, A. Srhiri

► To cite this version:

M. El Ouahabi, F. El Mdari, M. Marie de Ficquelmont-Loïzos, Hisasi Takenouti, P. Lambin, et al.. Phénomènes oscillatoires à l'interface acier inoxydable 316l - albumine humaine en milieu biologique simulé. *Matériaux & Techniques*, 2002, 90 (7-8), pp.49 - 54. 10.1051/mattech/200290070049 . hal-01783555

HAL Id: hal-01783555

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01783555>

Submitted on 2 May 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PHÉNOMÈNES OSCILLATOIRES À L'INTERFACE ACIER INOXYDABLE 316L - ALBUMINE HUMAINE EN MILIEU BIOLOGIQUE SIMULÉ

M. El Ouahabi¹, F. El Mdari², M. Marie de Ficquelmont-Loïzos¹,
H. Takenouti³, P. Lambin⁴, S. El Adioui² et A. Srhiri⁵

1) LBHP ESA 7057 CNRS, Fédération de Recherche FR 2438
"Matière et Systèmes Complexes", Université Denis-Diderot, Paris

2) Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine,
Université Hassan II – Ain Chock, Casablanca, Maroc

3) UPR 15 CNRS, Université P. et M. Curie, Paris

4) INTS, Paris

5) LEECE, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, Kénitra, Maroc

OSCILLATING PHENOMENA AT THE 316L STAINLESS STEEL-HUMAN ALBUMIN INTERFACE IN SIMULATED BIOLOGICAL MEDIUM

ABSTRACT: The behaviour of a rotating disc electrode constructed in an austenitic 316L stainless steel, at the corrosion potential, was studied, through electrochemical impedance spectroscopy, in two aqueous media partly simulating biological media, namely: 0.1 M phosphate buffer + 9g/L NaCl (pH = 7.4) and 0.1 M phosphate buffer + 9g/L NaCl + 1 g/L human serum albumin (pH = 7.4) at 37°C and under permanent laminar flow (rotation speed of 700 rpm, hence shear rate of 1000 s⁻¹). Two types of measurements have been performed, i.e. at a given time and as a function of time. For both media and both types of measurements, the Nyquist diagrams are fitted by two depressed loops, corresponding to an electrical equivalent circuit involving two parallel R-C circuits with two CPE. The high frequency loop was attributed to the double layer and space charge, and the low frequency loop to the formation of a passive film at the electrode surface. At a given time, just after electrode immersion, the interface electrical parameters indicate that albumin inhibits pitting corrosion. Contrarily, measurements as a function of time show that albumin affects all the parameters relative to the double layer (but one) and to the film, and that they exhibit oscillations with time at different degrees. The behaviour of the charge transfer resistance and that of the dispersion coefficient of the film faradaic capacitance, show that the protein inhibits or favours pitting corrosion in an alternating manner. This oscillating phenomenon was interpreted in terms of an adsorption-desorption sequence of the protein under the influence of shear.

KEY WORDS: Adsorption-desorption; Double layer capacitance; Electrochemical Impedance Spectroscopy; Bone Implants; C.P.E.; Shear Flow.

RÉSUMÉ: Le comportement d'une électrode à disque tournant en acier inoxydable austénitique 316L, au potentiel de corrosion, a été étudié, par spectroscopie d'impédance électrochimique, dans deux milieux simulant partiellement des milieux biologiques: tampon phosphate 0,1 M + NaCl 9 g/L (pH = 7,4) et tampon phosphate 0,1 M + NaCl 9 g/L + sérum albumine humaine à 1 g/L (pH = 7,4), à 37 °C et sous écoulement laminaire permanent (vitesse de rotation de 700 tr.min⁻¹, soit vitesse de cisaillement de 1000 s⁻¹). Deux types de mesures ont été faites, à un temps donné et en fonction du temps. Pour les deux milieux et pour les deux types de mesure, les diagrammes de Nyquist sont ajustés par deux boucles affaïssées, qui correspondent à un circuit électrique équivalent comportant deux circuits RC en parallèle avec deux CPE. La boucle en hautes fréquences est attribuée à la double couche et à la charge d'espace, et la boucle en basses fréquences à la formation d'un film passif à la surface de l'électrode. A un temps donné, dès le contact acier-milieu, les paramètres électriques de l'interface indiquent que

l'albumine inhibe la corrosion par piqûres. Par contre, les mesures en fonction du temps révèlent que l'albumine affecte tous les paramètres relatifs à la double couche (sauf un) et au film, et que ceux-ci présentent, à des degrés différents, des oscillations en fonction du temps. Le comportement de la résistance de transfert de charge et celui du coefficient de dispersion de la capacité faradique du film montrent que la protéine inhibe ou favorise alternativement la corrosion par piqûres. Ce phénomène oscillatoire a été interprété par une séquence adsorption-désorption de la protéine sous l'effet de l'écoulement.

MOTS CLEFS: Adsorption - désorption; Capacité de double couche; Spectroscopie d'Impédance Electrochimique; Implants osseux; C.P.E.; Écoulement de cisaillement.

Les aciers inoxydables représentent une grande majorité des biomatériaux métalliques utilisés en chirurgie orthopédique et dentaire. Ils se trouvent toujours au contact de fluides biologiques qui sont très agressifs du fait de la présence, entre autres, d'ions chlorure, espèce la plus agressive existant dans ces milieux, et des macrophages, sécrétant des substances extrêmement acides, sans parler de la formation éventuelle d'un biofilm causant des infections bactériennes [1, 2]. Ce contact conduit à une corrosion localisée, qui peut causer une rupture de l'implant, et à des réactions inflammatoires, des nécroses ou autres, suite aux produits de corrosion. Ces échecs posent encore de nombreux problèmes à la fois sur le plan clinique et fondamental, mais aussi socio-économique. L'étude du comportement du système acier-fluide biologique est donc d'une grande importance, mais ces problèmes sont d'autant plus complexes que les résultats sur la corrosion obtenus *in vitro* dans des milieux simulant des fluides biologiques diffèrent souvent des résultats *in vivo* [3-9].

Ces différences pourraient être dues à l'adsorption, inévitable, de protéines présentes dans les fluides biologiques [10, 11]. Une autre difficulté vient du fait que chaque couple protéine-substrat est un cas en soi dont le comportement, en ce qui concerne la corrosion, dépend des conditions expérimentales, ce qui explique les contradictions apparentes reportées dans la littérature [3, 4, 7, 8, 12-15]. Ainsi, la corrosion par frottement ou par piqûres d'aciers inoxydables (dont l'acier 316L) dépend de la nature et de la charge de la protéine, donc du pH de la solution, du potentiel, etc. [16].

Mais aucune de ces études, du moins à notre connaissance, ne considère l'évolution du comportement de l'interface au cours du temps. Or, il est bien connu que le devenir d'un implant est fortement lié au paramètre temps, des échecs pouvant survenir à plus ou moins longue échéance.

Nous présentons ici une étude concernant l'influence du temps sur la corrosion de l'acier inoxydable 316L utilisé en ostéosynthèse, en présence d'une protéine plasmatique humaine, la sérum albumine, dans des conditions de température et de pH proches des conditions physiologiques. La biocompatibilité d'un matériau pouvant être affectée par les contraintes auxquelles il est soumis, l'étude a été menée sous contrainte de cisaillement.

Du fait de la présence simultanée de deux phénomènes aux interfaces hétérogènes, l'accumulation des protéines et la présence de groupes chargés, une méthode électrochimique a été mise en œuvre ici, celle de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au moyen de l'électrode à disque tournant. Cette méthode, largement utilisée dans le cas de la corrosion, peut aussi fournir des informations sur l'adsorption des protéines [17, 18].

Matériels et méthodes

Deux milieux aqueux (eau ultra-pure, appareil Elga Stat UHQI, Millipore) ont été étudiés: une solution de NaCl à 9 g/L contenant du tampon phosphate 0,1 M à pH = 7,4 (nommé ici: TAMP) et une solution de sérum albumine humaine (HSA) à 1 g/L dans le milieu TAMP, également à pH = 7,4.

Les mesures ont été effectuées à une température de $37 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (cryostat Ministat Numérique MHUB 11) sous régulation potentiostatique avec une électrode à disque tournant (EDT), une électrode de référence (calomel saturé, ECS) et une contre électrode (grille de platine hémisphérique).

L'EDT étudiée est préparée à partir d'une vis en acier inoxydable 316L (nommé ici AO) utilisée pour le serrage de plaque d'ostéosynthèse (diamètre de la partie active = 4,67 mm). La composition de cet alliage est: 0,013% C; 19,4% Cr; 14,5% Ni; 2,6% Mo; 0,7% Si; et fer jusqu'à 100%. La partie latérale du cylindre est enrobée d'une résine époxy inerte et non conductrice. Cette électrode a été polie (poli miroir) avant chaque essai avec un papier abrasif (granulométrie 600) et par une suspension d'alumine de granulométrie décroissante (9 et 1 μm mono dispersée), puis passée deux fois aux ultrasons.

Tous les essais ont été effectués dans des conditions hydrodynamiques bien déterminées (régime laminaire permanent), à une vitesse de rotation de $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$; ce qui correspond dans le cas de l'écoulement généré par l'EDT, à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ de 1000 s^{-1} .

Le comportement de l'interface a été étudié en fonction du temps par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cependant, plusieurs autres méthodes (résultats non reportés ici) ont dû être mises en œuvre, préalablement à la SIE, en vue de la détermination de certaines conditions expérimentales: comme la chronopotentiométrie (potentiel de corrosion libre), la voltamétrie cyclique (potentiel de piqûration) ou bien la méthode de Mott-Schottky (caractère semi-conducteur du film passif formé à la surface de l'acier).

La chaîne de mesures électrochimiques comprend un potentiostat (1286 Electrochemical Interface, Solartron), un analyseur de réponse en fréquence (HF Frequency Response Analyzer, modèle 1255, Solartron) et un multimètre numérique (Hewlett Packard, HP 3478 A), pilotés par ordinateur.

La saisie et le traitement des données ont été décrits dans une publication antérieure [17].

Résultats et discussion

La présente étude, basée sur la spectroscopie d'impédance, se place à la fois sous l'angle de l'influence du temps et celui de la corrosion. Par conséquent, l'influence de l'albumine sur l'interface acier 316L - TAMP a été considérée ici sous deux aspects: le comportement de l'interface à un instant donné et en fonction du temps, pour les deux milieux (donc en absence et en présence de protéine).

L'étude par SIE (domaine de fréquence entre 10 kHz et 100 MHz, à raison de 5 points par décade) a été faite au potentiel de corrosion tel qu'il a été déterminé par ailleurs, à savoir la valeur asymptotique de la courbe chronopotentiométrique pour chacune des deux solutions (-140 mV/ECS pour TAMP et de -180 mV/ECS pour HSA).

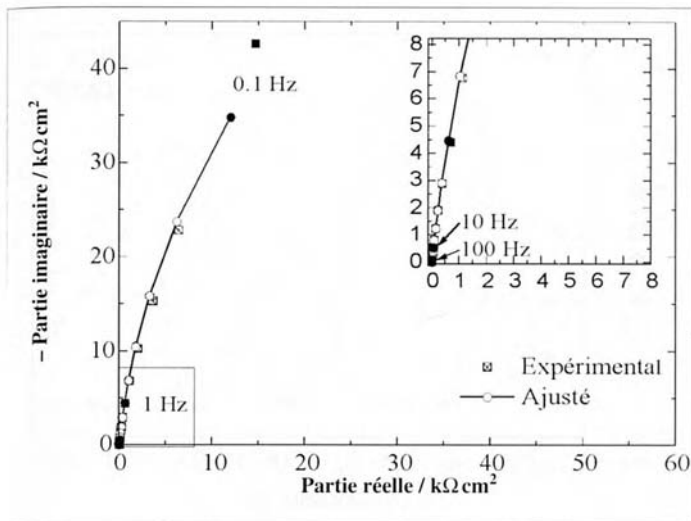


Fig. 1 - Ajustement du spectre d'impédance de AO dans TAMP à $t \equiv 0$ (TAMP = solution aqueuse NaCl 9 g/L + tampon phosphate 0,1 M à pH = 7,4); Potentiel = 140 mV/ECS; Vitesse de rotation = 700 tr.min⁻¹; température = 37°C.

Fig. 1 - Fitting of the impedance spectrum of AO in TAMP at $t \equiv 0$ (TAMP = aqueous solution of 9 g/L + 0.1 M phosphate buffer at pH = 7.4). Potential = 140 mV/SCE; Rotation speed = 700 rpm; Temperature = 37°C.

Comportement de l'interface à un temps donné

Les diagrammes de Nyquist (figures 1 et 2) ont été saisis au potentiel choisi et à la vitesse de rotation $\Omega = 700 \text{ tr.min}^{-1}$, dès l'immersion de l'EDT dans le milieu ($t \equiv 0$), contrairement à les travaux antérieurs où un temps d'immersion de l'EDT d'une heure en circuit ouvert avait été utilisé [19].

D'après une analyse par ajustement de paramètres, il s'est avéré que pour les deux milieux, il faut introduire deux constantes de temps (τ_1, τ_2), correspondant à un circuit équivalent comportant deux circuits RC en parallèle (fig. 3), en accord avec des résultats de la littérature [20]. En effet, avec un seul couple R et C, un écart systématique et important entre points expérimentaux et courbe ajustée est observé, ce qui montre une inadéquation du circuit équivalent envisagé. Les deux boucles du diagramme étant affaissées, les capacités sont dispersées (Constant Phase Element).

Pour les deux milieux, la boucle en hautes fréquences peut être attribuée à la double couche et à la charge d'espace [19] et la boucle en basses fréquences à la formation d'un film passif à la surface de l'EDT. Ce film présente un caractère semi-conducteur (droite dans le plan de Mott-Schottky) comme dans le cas, clairement montré, de NaCl seul [19].

Le tableau I rassemble les grandeurs électriques de l'interface relatives au milieu (R_e , résistance de l'électrolyte), à la double couche (R_t , résistance de transfert de charge; C_d capacité de la double couche; α_d , coefficient de dispersion de C_d) et au film

Tableau I - Paramètres électriques de l'interface acier 316 L - milieu à une date fixée proche de l'immersion de l'EDT ($t \equiv 0$).

Table I - Electrical parameters of the 316L steel - medium interface at a given time close to EDT immersion ($t \equiv 0$).

Milieu	Électrolyte	Double couche			Film		
	R_e $\Omega \text{ cm}^2$	R_t $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	C_d $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_d	R_f $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$	C_f $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_f
TAMP	6,59	3,84	34,28	0,838	7,42	6,83	1,00
HSA	6,81	8,31	41,69	0,924	0,072	39,92	1,00

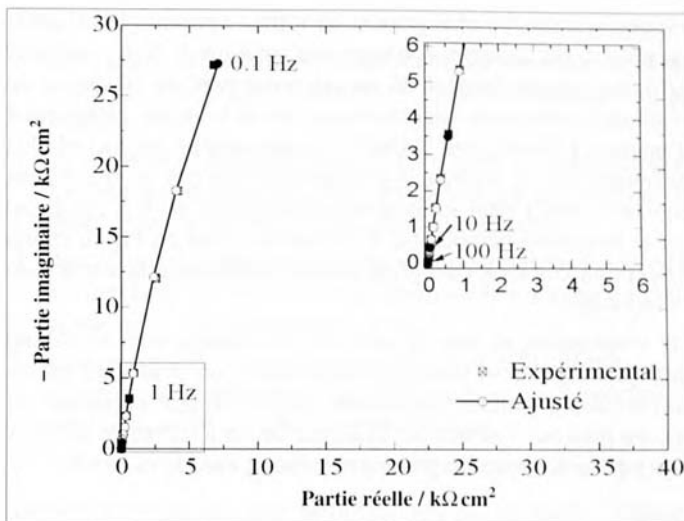


Fig. 2 - Ajustement du spectre d'impédance de AO dans HSA à $t \equiv 0$ (HSA = solution de sérum albumine humaine à 1 g/L dans TAMP); Potentiel = 180 mV/ECS; Vitesse de rotation = 700 tr.min⁻¹; Température = 37°C.

Fig. 2 - Fitting of the impedance spectrum of AO in HSA at $t \equiv 0$ (HSA = 1 g/L human serum albumin solution in TAMP). Potential = 180 mV/SCE; Rotation speed = 700 rpm; Temperature = 37°C.

Fig. 3 - Circuit électrique équivalent adopté pour les deux milieux (TAMP et HSA) (R_e , résistance de l'électrolyte; R_t , résistance de transfert de charge; C_d , capacité de la double couche; α_d , coefficient de dispersion de C_d ; R_f , résistance faradique; C_f , capacité faradique; α_f , coeff. de dispersion de C_f).

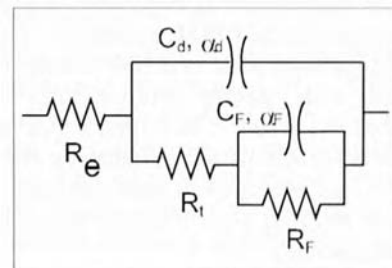


Fig. 3 - Equivalent electrical circuit adopted for both media (TAMP and HSA) (R_e , electrolyte resistance; R_t , charge transfer resistance; C_d double layer capacitance; α_d , dispersion coefficient of C_d ; R_f , faradaic resistance; C_f , faradaic capacitance; α_f , dispersion coefficient of C_f).

(R_f , résistance faradique; C_f , capacité faradique; α_f , coefficient de dispersion de C_f).

À un temps fixé ($t \equiv 0$), l'influence de la protéine sur les paramètres électriques de l'interface acier 316 L - TAMP est évidente. La résistance de la solution R_e ne semble pas être affectée par la présence de l'albumine, comme on pouvait s'y attendre. Par contre, la présence de HSA augmente C_d , comme dans le cas de l'adsorption sur carbone vitreux [17] et en accord avec des résultats antérieurs [19]. L'effet sur R_t ne semble pas aussi important que dans une étude antérieure [19].

En ce qui concerne le film, l'albumine diminue fortement R_f , augmente C_f , mais ne semble pas affecter le coefficient de dispersion α_f . Les désaccords observés par rapport aux résultats antérieurs proviennent sans doute du mode opératoire différent (immersion de l'EDT une heure en circuit ouvert avant mesure dans la référence [19]).

En ce qui concerne la corrosion, nous avons montré par ailleurs que l'acier 316L est spontanément passivé et que la densité du courant de corrosion est inférieure à $1 \mu\text{A/cm}^2$ [19].

En effet, la vitesse de corrosion est déterminée par le courant de passivité et

est peu sensible au changement de milieu agressif [19]. L'effet du milieu, par comparaison avec une solution de NaCl seul (à 9 g/L), est essentiellement dû au ralentissement de la vitesse de réaction cathodique (déplacement de la branche cathodique d'environ 150 mV dans TAMP). Ce phénomène est encore plus accentué par la présence d'albumine dans la solution. On constate donc l'effet inhibiteur du phosphate et de l'albumine sur le processus cathodique. Ces résultats sont en faveur d'une adsorption des ions phosphate et de l'albumine à la surface de l'électrode.

Par conséquent, si l'on se base sur les résultats obtenus à une date donnée après contact protéine-acier, on peut dire que la corrosion par piqûres est inhibée par le tampon phosphate et encore plus par l'albumine. Mais quelle est l'influence de HSA lorsque l'acier reste longtemps en contact avec le milieu ?

Comportement de l'interface en fonction du temps (EIS à différents temps)

Il est évident que les conclusions relatives à ce comportement ne concerneront que les conditions opératoires (potentiel, vitesse de cisaillement, température, etc.) et l'intervalle de temps de contact considérés.

Les diagrammes d'impédance relevés à différents temps après immersion de l'EDT montrent (résultats non reportés ici) que les paramètres de la double couche (sauf α_f) et du film présentent, à des degrés différents, des oscillations en fonction du temps, que ce soit en milieu TAMP ou HSA. De plus, l'albumine affecte tous les paramètres électriques relatifs aux deux boucles affaissées (valeur moyenne ou amplitude), en particulier R_t et α_f pour lesquels les oscillations semblent les plus importantes.

Autrement dit, l'influence de la protéine, quelle qu'elle soit, varie selon le temps de contact. Afin de discuter l'effet de HSA sur la corrosion, nous considérerons la variation temporelle de R_t , car inversement proportionnel au courant de corrosion, et celle de α_f , car associé à l'homogénéité de la surface du film. La protéine agit en fait sur ce film, qui recouvre la surface de l'EDT au contact avec le milieu. Notons que plus α_f est grand plus la surface est homogène, la valeur maximale de α_f étant toujours de 1.

L'amplitude de la variation de R_t pour HSA est bien plus importante que pour TAMP (fig. 4). Il est évident que les valeurs maximales de R_t correspondent à une inhibition de la corrosion (courant de corrosion minimal) et vice versa. Au cours du temps, HSA inhibe ou favorise alternativement la corrosion. Ce comportement est effectivement dû à la protéine, car R_t (TAMP) et R_t (HSA) semblent être en opposition de phase. Malgré une incertitude expérimentale aux temps les plus longs, si la corrosion est inhibée dans HSA, elle semble favorisée dans TAMP.

Un comportement analogue s'observe pour α_f (fig. 5). L'homogénéité du film dans TAMP semble relativement constante, étant donné la faible variation de l'amplitude d'oscillation autour d'une valeur moyenne. En revanche, l'amplitude importante de α_f (entre 1 et $\approx 0,1$) dans le cas de HSA indique une variation très forte de l'influence de la protéine sur le film en fonction du temps. De plus, la valeur de α_f est proche de 1 à $t \equiv 0$ dans les deux milieux, ce qui montre un film homogène au début de l'expérience. En présence de HSA, cependant, α_f diminue rapidement, entre environ 1000 et 3900 s. Comme on sait par

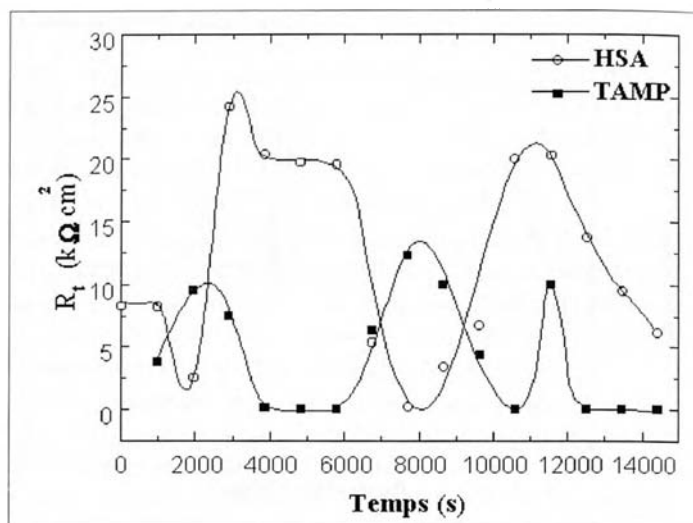


Fig. 4 - Évolution temporelle de la résistance de transfert de charge R_t dans les deux milieux (mêmes conditions que pour les figures 1 et 2).

Fig. 4 - Time-evolution of the charge transfer resistance R_t in both media (same conditions as in figures 1 and 2).

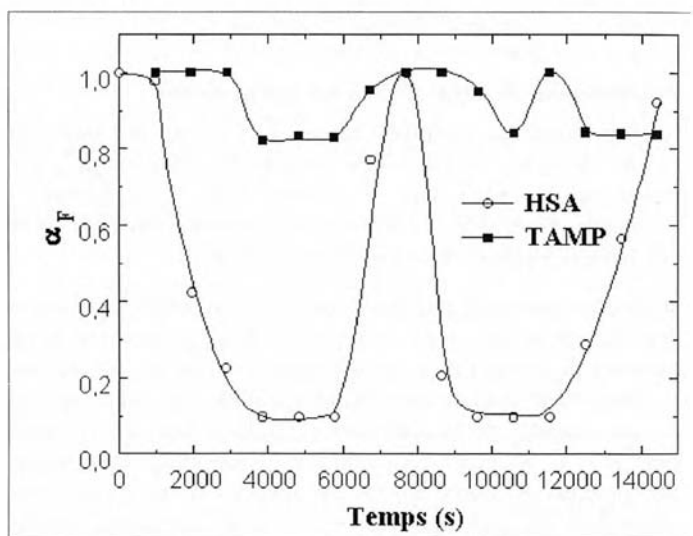


Fig. 5 - Évolution temporelle du coefficient de dispersion α_f du film semi-conducteur dans les deux milieux (mêmes conditions que pour les fig. 1 et 2).

Fig. 5 - Time evolution of the dispersion coefficient α_f of the semi-conductin film in both media (same conditions as in figures 1 and 2).

ailleurs que les protéines s'adsorbent aux interfaces hétérogènes, on peut penser, dans le cas présent, que HSA s'adsorb de façon hétérogène, et ce jusqu'à un temps où α_f devient minimal ($\equiv 0,1$). Cependant, après ce premier temps critique α_f augmente rapidement, ce qui peut être expliqué par un désorption de HSA, jusqu'à ce que α_f redevienne maximal ($\alpha_f \equiv 1$), comme à $t \equiv 0$. Les processus d'adsorption et de désorption se déroulent alternativement à la surface du film conduisant au phénomène oscillatoire.

La figure 6 montre que R_t et α_f varient en opposition de phase dans HSA, ce qui est en accord avec les conclusions tirées ci-dessus. En effet, R_t maximal correspond à α_f minimal, et donc l'inhibition de la corrosion correspond bien à une adsorption de la protéine (et inversement).

Ainsi, la contradiction qui peut apparaître entre des conclusions tirées de différentes mesures peut être due au fait qu'elles ont été faites à des temps qui correspondent à des zones temporelles d'inhibition ou de non-inhibition. Ainsi, les mesures

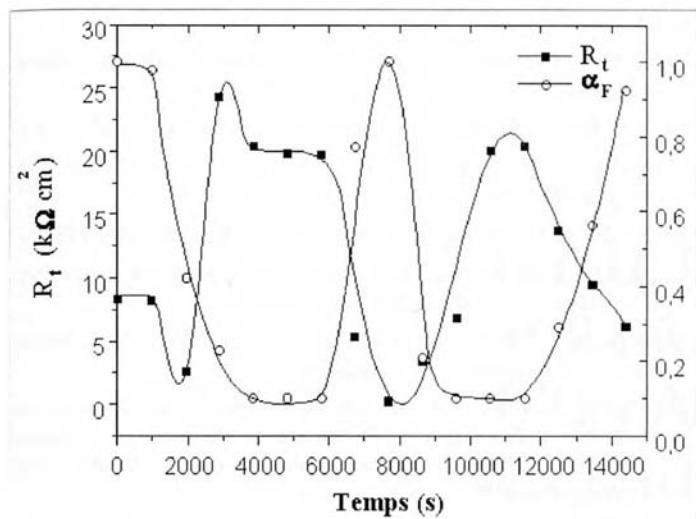


Fig. 6 - Variation en opposition de phase de la résistance de transfert de charge R_t et du coefficient de dispersion α_F du film dans le milieu HSA.

Fig. 6 - Anti-phase shift variation of the charge transfer resistance R_t and the dispersion coefficient α_F of the film in the HSA medium.

effectuées ici juste après immersion indiqueraient un comportement semblable à celui du tampon, donc l'absence d'action de HSA, comme dans certains travaux de la littérature. Par contre, nos résultats antérieurs après 1 h d'immersion sont corroborés par la présente étude, car, à 3600 s, le système se trouve dans une zone d'inhibition où α_F est quasi minimal et R_t quasi maximal, compte tenu des incertitudes expérimentales (fig. 6).

Dans une publication antérieure, nous avons montré, sur la base de la variation d'une capacité interfaciale, que l'adsorption de HSA sur carbone vitreux, bien que non oscillatoire sur l'intervalle temps exploré (< 4000 s), présente aussi deux constantes de temps. Par contre, un tel comportement oscillatoire a été révélé, pour des conditions identiques, dans le cas d'autres protéines plasmatiques humaines (fibrinogène, antithrombine III, -globulines), les temps critiques paraissant dépendre de la vitesse de cisaillement. Ce comportement a été interprété, compte tenu de la structure et la charge de ces protéines au potentiel étudié, par l'alternance entre l'adsorption en multicouches et la désorption de ces molécules, suite à une synergie temps-écoulement agissant au-delà de la première couche [21].

Dans le cas présent, le système est plus complexe du fait de la corrosion, et l'alternance adsorption-désorption peut être décrite par la séquence suivante :

1. Adsorption mono-moléculaire de HSA à la surface du film

passif.

2. Adsorption de HSA au-delà de la couche mono-moléculaire conduisant à l'augmentation de R_t (adsorption en multicouches).
3. Parallèlement, rigidification du film suite à l'adsorption et distribution spatiale de l'effet protecteur, ce qui explique la diminution significative de α_F alors que R_t croît.
4. Désorption de HSA des couches supérieures sous l'action de la contrainte de cisaillement, conduisant à l'augmentation rapide de α_F et la diminution de R_t .
5. Réapparition de la couche mono-moléculaire adhérente sur la surface du film attestée par les valeurs de α_F et R_t proches de celles observées au début de l'expérience.
6. Reconstitution des couches supérieures (retour à l'étape 2).

Dans cette séquence, nous ne préjugeons pas du mode d'adsorption de la mono-couche, ni de la dénaturation (ou non) de la protéine dans cette première étape, celle-ci étant un concept généralement admis. Cependant, bien qu'une dénaturation partielle ait été montrée dans le cas de la β -lactoglobuline sur acier inoxydable en circuit ouvert, il est probable que la structure de HSA dans les couches supérieures est celle de la molécule native comme dans le cas la mono-couche de β -lactoglobuline adsorbée sur une surface hydrophile de Si : SiO₂ [22, 23].

Du fait de sa structure (forme ellipsoïdale) et de la répartition de sa charge (selon trois domaines à l'état natif : -9(I); -8(II); +2(III)), qui lui confèrent un caractère dipolaire, HSA peut se fixer sur des sites occupés par des cations, des anions ou encore sur des sites nus du support. Elle peut "basculer", se mettre "couchée" et former ainsi des multicouches. En milieu électrolytique, cette protéine de transport fortement chargée (négativement à pH = 7,4 vu son point isoélectrique pI \approx 4,5) peut fixer, par chélation, des ions, ce qui augmente sa charge au cours du temps. Enfin, cette adsorption ayant lieu sur le film, sur lequel les ions phosphate jouent un rôle d'inhibiteur de corrosion (par rapport au milieu NaCl seul), les liens HSA-support sont plus labiles que sur le carbone vitreux (dans le domaine cathodique) ; ce qui explique que les molécules de HSA peuvent être plus facilement entraînées par l'écoulement. Enfin, en ce qui concerne la distribution spatiale de l'effet protecteur de HSA, elle peut être reliée à l'hétéroénergicité de l'adsorption, qui semble une propriété générale du comportement interfacial des protéines, l'adsorption initiale se faisant sur certains sites avec des constantes de vitesse maximales [24].

Conclusion

Cette étude sur le comportement temporel d'un acier inoxydable utilisé en chirurgie orthopédique, en tant qu'implants à court terme (ostéosynthèse) ou à long terme (prothèses osseuses), montre clairement que la durée du contact acier 316L - milieu peut moduler l'influence d'une protéine sur la corrosion par piqûres.

L'existence de phénomènes oscillatoires, révélée ici comme dans le cas de l'adsorption sur carbone vitreux, par spectroscopie d'impédance électrochimique, montre que le caractère inhibiteur de corrosion d'une molécule peut varier en fonction du temps. Ainsi, une protéine peut avoir alternativement un effet

d'inhibiteur de corrosion ou aucun effet (sans parler d'effet accélérateur) au cours du temps.

Enfin, ce comportement oscillatoire est probablement une propriété générale du comportement interfacial des protéines, du moins sous l'effet de l'écoulement. □

Remerciements

M. EL OUAHABI remercie l'UNESCO pour l'attribution d'une bourse d'étude pour la réalisation de ce travail (Requête N° 210. 1). Nos plus vifs remerciements vont à R. BAVIERE et J. L. HOGNON (Société Solartron-France) pour leurs conseils et leur aide efficaces.

RÉFÉRENCES

- [1] M. A. BARBOSA, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **7**, p.567, 1989.
- [2] J. D. BRYERS, S. HENDRICKS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **831**, p. 127, 1997.
- [3] S.A. BROWN, K. MERRITT, *J. Biomed. Mat. Res.*, **14**, p. 173, 1980.
- [4] S.A. BROWN, K. MERRITT, Corrosion and Degradation of Implant Materials: Second Symposium ASTM STP 859, A. C. Farker and C. D. Griffin, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985, pp. 105-116.
- [5] M. SIVAKUMAR, U K. MUDALI, S. RAJESWARI, *J. Mat. Science*, **28**, p. 6081, 1993.
- [6] T. M. LEE, E. CHANG, *J Mat. Science: Materials in Medicine*, **9**, p. 429, 1998.
- [7] S. R. SOUSA, M. A. BARBOSA, *J Mat. Sci. : Materials in Medicine*, **2**, p. 19, 1991.
- [8] S. K. CHAWLA, S.A. BROWN, K. MERRITT, J. H. PAYER, *Corrosion*, **46**, p. 147, 1990.
- [9] Y. NAKAYAMA, T. YAMAMURO, Y. KOTOURA, M. OKA, *Biomaterials*, **10**, p. 420, 1989.
- [10] V. J. COLANGELO, N. D. GREENE, D. B. KETTLEKAMP, H. ALEXANDER, C. J. CAMPBELL, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1**, p. 405, 1967.
- [11] S. STEINEMANN, " Corrosion of surgical implants in vivo and in vitro tests ", *Evaluation of Biomaterials*, G. Winter, J. Leray, K. deGrott (eds), Wiley, Chichester, 1980, pp. 1-34.
- [12] T. NISHIZAWA, T. SASADA, M. MORITA, K. MABUCHI, The 33rd Japan Congress on Materials Research, March 1990, pp. 137-139.
- [13] G. C. F. CLARCK, D. F. WILLIAMS, *J. Biomed. Mat. Res.*, **16**, p. 125, 1982.
- [14] S.A. BROWN, K. MERRITT, *J. Biomed. Mat. Res.*, **15**, p. 479, 1981.
- [15] K. MERRITT, S.A. BROWN, N. A. SHARKEY, *J. Biomed. Mat. Res.*, **18**, p. 1005, 1984.
- [16] K. MERRITT, S.A. BROWN, *J. Biomed. Mat. Res.*, **22**, 111, 1988.
- [17] M. MARIE DE FICQUELMONT-LOIZOS, W KANTÉ, H TAKENOUTI *J. Electroanal. Chem.*, **428**, p. 129, 1997.
- [18] W. KANTÉ, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XIII, Institut Galilée, Villetaneuse, 19 mars 2001.
- [19] M. EL OUAHABI, M. MARIE DE FICQUELMONT-LOIZOS, H TAKENOUTI, P. LAMBIN, F. EL MDARI, S. EL ADIOUI, A. SRHIRI 13^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, CNRS, Paris 11 décembre 2000.
- [20] S. OMANOVIC, S. G. ROSCOE, *Langmuir*, **15**, p. 8315, 1999.
- [21] W. KANTÉ, H TAKENOUTI, M. MARIE DE FICQUELMONT-LOIZOS 14^{ème} Forum sur des Impédances Electrochimiques, CNRS, Paris 14 janvier 2002.
- [22] S. OMANOVIC, S. G. ROSCOE, *J. Colloid Interf. Sci.*, **227**, p. 452 2000.
- [23] R. J. MARSH, R. A. L. JONES, M. SFERRAZZA, J. PENFOLD, *ibidem* **218**, 347, 1999.
- [24] A. N. ASANOV, L. J. DELUCAS, P. B. OLDHAM, W.W. WILSON, *J Coll. Interf. Sci.*, **191**, p. 222, 1997.

**MATÉRIAUX
&
TECHNIQUES**

Intelligent materials and structures

conferences selected from the

Second Japan-France Seminar on Intelligent Materials and Structures

Intelligent materials and fluid systems,

J. TANI (Tohoku University, Japan)

Role of the Prandtl number on the control of an unstable flow by action on the wall temperature.

C. BÉNARD, J. LIU, H. PABIOU (Paris)

Effective laminar flow control by selective suction system on swept wing flow.

Y. EGAMI, Y. KOHAMA (Tohoku University, Sendai)

Homogenisation methods applied to model the thermomechanical behavior of shape memory alloys.

E. PATOOR and M. BERVEILLER (ENSAM Metz)

Study of vibration control system of CFRP composite beam with piezoceramics and electro-rheological fluids actuators.

T. TAKAWA (Setsunan Univ), T. FUKUDA (Osaka City Univ.)

Durability of structures and smart materials.

P.-F. GOBIN (INSA, Lyon), M. SALVIA (ECL), M. MORIN et Y. JAYET (INSA, Lyon)

The piezoelectric implant: its application to the in situ monitoring of materials,

Y. JAYET, J.-C. BABOUX (INSA, Lyon)

In situ cure monitoring of composite materials in autoclave molding,

T. FUKUDA (Osaka City University)

Future trends in health monitoring of materials,

J.-Y. CAVAILLÉ (INSA Lyon)

Identification of delamination crack of graphite/epoxy laminates by electric potential method for health monitoring,

A. TODOROKI and H. SUZUKI (Tokyo Institute of Technology)

Ferro-Fluids : nanomotors and nanogenerators,

F. GAZEAU, C. BARAVIAN, J.C. BACRI, R. PERZYNSKI, M.I. SHLIOMIS (Univ. Paris 6 / Weizmann Institute of Science, Israel)

Misting free E.B. treatment for endoscope,

K. OGURI, N. IWATAKA, H. IZUMI, A. TONEGAWA, K. TAKAYAMA, Y. NISHI (Tokai University)

Numéro spécial hors série, Décembre 2001 - Prix : 40 €

SIRPE éditeur; 76 rue de Rivoli, F-75004 Paris - Tél 01 42 78 52 20, fax 01 42 74 40 48 - E-mail sirpe@noos.fr