



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

## *MEMOIRE DE MASTER*

**Spécialité : Génie Chimique**

**Option : Génie Catalytique**

Présenté par :

**MOKDAD ROMAISSAA**

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES INHIBITEURS DE CORROSION DU TYPE TENSIOACTIF CATIONIQUE**

Novembre 2012

**Promoteur :** Pr. A. KHLIFA

**Co-promotrice :** M.A.A H.HAMITOCHE

*Je dédie ce modeste travail à :*

*« Mes très chers parents,*

*Mes grands parents*

*Et mes chères sœurs*

*Et à tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves»*

## **Remerciements**

*Personnellement, ce mémoire a constitué un véritable exercice et une expérience dure en tous points de vue. Au commencement, j'imaginai ce qui définissait un mémoire: un tremplin professionnel, un investissement personnel, de la persévérance, une aventure intellectuelle (...). Six mois après, j'ai une idée plus précise, plus proche de la réalité. Dans mon cas, le mémoire aura été une étape révélatrice de ma vie.*

*Je remercie tout d'abord mes parents. Vous êtes les seuls qui m'ont vraiment aidés, vous étiez généreux ; vous m'avez offert le luxe d'apprendre chaque jour. C'est grâce à vous que je suis à ce niveau-là, c'est grâce à vous que ce travail a été réalisé et terminé.*

*Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Corrosion de l'Université Saad Dahlab de Blida (USDB).*

*Je remercie mon directeur de travail M. A.KHELIFA, directeur du laboratoire de m'avoir accueillie dans son laboratoire et dans son équipe. Je remercie également ma co-directrice de thèse Mme HAMITOUCHE, c'est grâce à elle que j'ai eu ce thème de recherche.*

*Je remercie les membres du jury qui ont acceptés d'évaluer mon travail de mémoire. J'ai un remerciement particulier à Mr EL HADI et Mr SOUKANE d'accepter la lecture de mon mémoire.*

*Je voudrais remercier Mr M.HOUARI chef de département de chimie industrielle pour son aide administrative. Merci beaucoup Monsieur, je n'oublierai jamais votre aide et votre disponibilité.*

*Je ne saurais oublier mes deux copines de laboratoire « Taghrid et Salîha » que j'ai côtoyé durant ces mois au laboratoire et avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables et même les vapeurs des produits.*

*« Sidaali, Imane, Kheiredîne, Smail, Hadjer, » vous avez la qualité rare d'être tous les cinq des personnes justes. Quotidiennement, vous défendez des valeurs très nobles que j'espère m'être appropriées et pouvoir un jour retransmettre si l'occasion m'est donnée. C'est avec un pincement au cœur que je vous quitte géographiquement.*

*Je remercie également tous les membres de l'option génie chimique, je vous souhaite le meilleur dans vos projets futurs.*

*Je remercie aussi Pr M.MOULAY d'avoir bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire de recherche à l'université de Médéa, en me permettant de réaliser des mesures sur mes échantillons.*

*Je tiens également à remercier les agents de sécurité de m'avoir attendu chaque après-midi au-delà de cinq heures.*

*Je remercie tous les membres de ma famille ainsi que mes amis pour leur écoute, encouragement, conseils.*

**Résumé :** Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des tensioactifs cationiques de la famille des sels d'ammonium quaternaire dotés d'intéressantes performances inhibitrices de la corrosion des aciers, à partir de produits pétroliers algériens (solvant léger, kérosène et platformat). La synthèse chimique des tensioactifs a été réalisée en deux réactions successives : une réaction de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/ acide chlorhydrique suivie d'une réaction de quaternisation. Les produits synthétisés sont ensuite caractérisés par UV et IR et par la détermination de leurs propriétés physico-chimiques. Le taux de chlorure dans les produits chlorométhylés et une comparaison entre la quantité de sel synthétisé par synthèse classique et synthèse par irradiation microonde ont été également étudiés. Les résultats obtenus montrent que ces tensioactifs possèdent les caractéristiques qui leur permettent d'être des inhibiteurs efficaces vis-à-vis de la corrosion acides d'un acier.

**Mots clés :** Corrosion, inhibition, tensioactif cationique, sel d'ammonium, chlorométhylation, quaternisation.

**Abstract :** In this work, we are interested to the synthesis of cationic surfactants, quaternary ammonium salts's family, with an excellent inhibiting performances against acidic corrosion of steel, with algerian petroleum products (light solvent, kerosene and platformer). The chemical synthesis of the surfactants was carried out in two successive reactions: chloromethylation reaction based on paraformaldehyde / hydrochloric acid followed by a quaternization reaction. Synthesized products are then characterized by the spectroscopy UV and IR with the determination of their physico-chemical properties. The chloride levels in the chloromethylated products and a comparison between the amount of salt synthesized by conventional synthesis and synthesis by microwave irradiation were also studied. The results show that these surfactants have the characteristics which enable them to be effective inhibitors of the acidic steel corrosion.

**Keywords:** Inhibition, corrosion, cationic surfactants, ammonium salts, chloromethylation, quaternization.

**المخلص:** في هذا العمل، نحن مهتمون بتركيب مادة موجبة ذات نشاط سطحي، من عائلة املاح الامونيوم الرباعية ذات الفعالية العالية في تثبيط تآكل الصلب، انطلاقا من منتجات نفطية جزائرية غنية بالعائلات الهيدروكربونية. تم تنفيذ التركيب الكيميائي للمادة الموجبة ذات النشاط السطحي للخارج في مرحلتين متتابعتين. تثبيت جزئي للكور الميثيلي باستعمال نظام حمض الكلوريد/ بارافرمالدهيد، و التريبع.

و قد تم أيضا تحديد الخواص المميزة للمادة ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال المطيافية (فوق البنفسجية و تحت الحمراء) و تعيين خواصها الفيزيوكيميائية مثل: درجة الانصهار، تركيز الغرور الحرج. كما تم تحديد مستوى الكلوريد و مقارنة كمية الملح التي تم توليفها عن طريق عملية التوليف التقليدية و تلك الناتجة عن عملية التوليف تحت اشعة الميكرويف.

فقد بينت النتائج ان هذه المنتجات السطحية لها خصائص تمكنها من ان تكون مثبطات فعالة لتآكل الصلب.

**كلمات البحث:** تثبيط التآكل، مادة موجبة ذات نشاط سطحي، املاح الامونيوم الرباعية، التريبع، تثبيت جزئي الكور.

# Table des matières

## RESUME

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion des aciers

I.1. Corrosion: Phénomène, problématique et coûts engendrés .....	3
I.2. Les réactions électrochimiques de corrosion .....	4
I.3. Types de corrosion .....	5
I.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée .....	5
I.3.2. Corrosion par piqûres .....	6
I.4. Protection contre la corrosion .....	6
I.4.1 Application de revêtements .....	7
I.4.2. Protection cathodique .....	7
I.4.3. Protection par inhibition.....	7

## CHAPITRE II : Lutte contre la corrosion acide par l'utilisation des inhibiteurs

II.1. Les inhibiteurs de corrosion .....	8
II.1.1. Définition .....	8
II.1.2. Propriétés .....	8
II.1.3. Utilisations industrielles courantes .....	8
II.1.4. Efficacité des inhibiteurs de corrosion .....	9
II.1.5. Classification des inhibiteurs de corrosion .....	9
II.1.5.1. Nature des molécules .....	10
II.1.5.1.1. Les inhibiteurs organiques .....	10
II.1.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux .....	11
II.1.5.2. Domain d'application .....	11

II.1.5.3. Mécanismes d'action électrochimiques .....	12
II.1.5.4. Mécanismes d'action interfaciale .....	13
II.1.5.4.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique .....	13
II.1.5.4.2. Formation d'un film.....	14
II.2. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides .....	14
II.2.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide .....	15
II.2.2. Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide .....	15
II.2.2.1. Composés organiques azotés .....	15
II.2.2.2. Composés organiques soufrés .....	16
II.2.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène .....	16

### **CHAPITRE III : Synthèse des sels d'ammonium quaternaire**

III.1. Les tensioactifs .....	17
III.1.1. Classification des tensioactifs.....	18
III.1.2. Propriétés des tensioactifs .....	19
III.1.2.1. Adsorption aux interfaces.....	19
III.1.2.2. Autoagrégation ou micellisation.....	20
III.2. Les sels d'ammonium quaternaire.....	22
III.3. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers.....	22
III.3.1. Réaction de Chlorométhylation.....	23
III.3.1.1. Les réactions mises en jeu dans la réaction de Chlorométhylation.....	23
III.3.1.1.1. Réaction de substitution électrophile.....	23
III.3.1.1.2. Réaction de Friedel-Crafts.....	23
III.3.1.2. Chlorométhylation des composés aromatiques .....	24
III.3.1.3. Catalyseurs et solvants.....	24
III.3.1.4. Mécanisme de chlorométhylation.....	25
III.3.2. Réaction de quaternisation.....	26
III.3.2.1. Différents paramètres influent le déroulement de la quaternisation.....	27

### **CHAPITRE IV : Matériel et méthodes**

IV.1. Matières premières et réactifs.....	28
IV.1.1. Matières premières .....	28

IV.1.2. Réactifs chimiques .....	28
IV.2. Synthèse classique des sels d'ammonium quaternaires à partir des produits pétroliers .....	29
IV.2.1. Réaction de chlorométhylation.....	30
IV.2.1.1. Conditions opératoires.....	31
IV.2.1.2. Mode opératoire .....	32
IV.2.1.3. Dispositif expérimental de chlorométhylation .....	33
IV.2.2. Réaction de quaternisation .....	34
IV.2.2.1. Conditions opératoires.....	34
IV.2.2.2. Mode opératoire .....	34
IV.2.2.3. Dispositif expérimental de quaternisation.....	35
IV.3. Caractérisation des produits pétroliers, produits chlorométhylés et les sels synthétisés.....	36
IV.3.1. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques.....	36
IV.3.1.1. Spectroscopie UV-visible.....	36
IV.3.1.2. Spectroscopie IR.....	36
IV.3.2. Caractérisation par des méthodes physico-chimiques.....	37
IV.3.2.1. Détermination du point de fusion.....	37
IV.3.2.2. Détermination de la concentration micellaire critique .....	37
IV.4. Dosage des chlorures.....	37
IV.4.1. Mode opératoire .....	38
IV.4.2. Dispositif expérimentale.....	38
IV.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par irradiation microonde.....	39
IV.5.1. Réaction de chlorométhylation.....	39
VI.5.1.1. Mode opératoire .....	40
IV.5.2. Réaction de quaternisation .....	40
VI.5.2.1. Mode opératoire .....	40
VI.5.3. Dispositif expérimental .....	41

## **CHAPITRE V : Résultats et discussions**

V.1. Caractérisation des produits pétroliers .....	42
V.1.1. Analyse des produits pétroliers par spectroscopie UV .....	42
V.1.2. Analyse des produits pétroliers par spectroscopie IR.....	42

V.2. Caractérisation des produits chlorométhylés .....	46
V.2.1. Analyse des produits chlorométhylés par spectroscopie UV .....	47
V.2.2. Analyse des produits chlorométhylés par spectroscopie IR .....	48
V.3. Caractérisation des produits quaternisés .....	50
V.3.1. Analyse des produits quaternisés par spectroscopie UV .....	50
V.3.2. Analyse des produits quaternisés par spectroscopie IR.....	51
V.3.3. Détermination de point de fusion .....	53
V.3.4. Détermination de la concentration micellaire critique .....	53
V.4. Dosage des chlorures .....	56
V.5. La synthèse des sels d'ammonium quaternaire par irradiation microonde .....	57

## **CONCLUSION**

## **REREFENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Croissance et développement :

Phénomène de la croissance est l'expansion et l'intensification des villes qui ont colonisé Almorvolgih et surtout en termes de matériaux enregistrés dans la province. Nous nous réservons le développement afin d'étudier le potentiel économique principal rôle Aoxiaodh et considère également la relation entre le développement et la croissance complexe.

il faut aussi une volonté politique forte et inscrite dans la durée.

## Outils d'analyse ;

N'utiliser les outils disponibles qui peuvent également s'appliquer à plusieurs villes.

La croissance est importante pour plusieurs raisons différentes.

Donne et explique totalitaire partie extensible doux de la dynamique. La baisse du musée étude de conception de la croissance dans le fixe finition

Et fixe (concevoir non seulement des monuments historiques, mais aussi du point de vue du mouvement moderne est toujours prêt à mettre en place afin de prévenir et de surmonter).

Ensuite parce que dans la détection des points fixes dans les transitions passées, cela signifie que la logique inhérente à la terre qui éclairent les enjeux actuels et de commodités.

L'analyse d'une ville ou d'une agglomérations par l'étude de sa croissance apparaît donc comme un des moyens de la saisir globalement, les études plus détaillé engagé par la suite venant prendre leur sens dans cette vision globale.

## Mode de croissance ;

Par mode de croissance, nous tenterons de caractériser globalement les phénomènes en distinguant:

- 1- des croissances continues ;
- 2 - des croissances discontinues.

### 1- des croissances continues ;

A chaque stade du développement, les extensions se font en prolongement direct des parties déjà construites.

L'agglomération se présente comme un tout dont le centre ancien constitue le pôle principal..

c'est-à-dire Accroître la convergence directement et aussi trouver cette croissance continue s'applique aux grandes villes.

### 2- des croissances discontinues

La croissance se produit par intermittence que l'occupation du territoire laissé des coupes plus ouvertes ou végétales entre les anciens et les extensions agricoles, et donc passibles d'explosion dans la ville.

## Éléments régulateurs ;

Si certaines villes s'étendent au hasard des disponibilités foncières, avec parfois pour conséquence des quartiers faiblement raccordés, d'autres voient leurs extensions ordonnées par des dispositions physiques qui semblent les guider.

On peut constater autour de ces éléments des dispositions semblables qui se retrouvent d'une ville à l'autre et se répètent comme si des lois mécaniques ou morphologiques régissaient ces phénomènes.

Physiquement la croissance des villes apparaît réglée par le jeu de deux sortes d'éléments : ceux qui en ordonnent l'extension (lignes et pôles) et ceux qui la contiennent (barrières et bornes).

## Ligne de croissance :

c'est le support d'une croissance qui s'effectue selon une direction.

Et il y a Les lignes de croissances peuvent être:

« naturelles »- nous entendrons par là inscrites dans le site avant l'urbanisation .

« artificielles », c'est-à-dire projetées et réalisées au début d'une phase d'extension, en relation avec celle-ci.

La ligne de croissance ordonne le tissu de part et d'autre, règle les croissances secondaires et la densification.

## Pôle de croissance :

l'origine, le groupement à partir duquel va s'opérer la croissance et le point de référence de cette croissance ordonnant la constitution du tissu et les croissances secondaires.

Dans l'évolution d'une agglomération, le centre initial joue souvent ce rôle, mais d'autres pôles viennent en contrepoint organiser la croissance.

Enfin l'observation des pays où le contrôle urbanistique est moindre permet de vérifier la vivacité des phénomènes.

## La croissance dans l'étendue

on peut remarque deux phénomènes :

1-phénomènes élémentaires à l'échelle de la route de la ferme et du hameau, si il y a un mécanisme simple ou l'extension se produit unité après unité parcelle après parcelle.

2-phénomènes complexes a l'échelle de l'agglomération tout entière.

S' il y a une série de croissances secondaires s'effectuent selon une direction perpendiculaire a l'axe principal.

## Borne de croissance

La borne c'est un obstacle à une croissance linéaire comme (un point d'arrêt ou un accident qui limite l'extension c'est-à-dire l'obstacle joue le rôle de borne pendant une période donnée ensuite la borne de vient un pôle on distingue deux types des bornes.

1-des bornes naturelles (la topographie).

2-des bornes construites (le pont, le rond point ).

-avec le temps le borne reste le lieu d'un changement du mode de croissance.

-parfois la borne est le point de départ d'une croissance opposée.

## Barrière de croissance

Le mot de barrière évoque l'idée d'un obstacle. C'est la forme d'une sommes de croissance linéaires. Elle peut être constituée par :

-un obstacle géographique : (ligne de relief cours d'eau, lac,...etc).

-un obstacle construit :(enceinte, fossé, canal route, ligne haute tension...etc)

-le barrière naturelle fournit parfois des limites aussi spectaculaires et plus durables.

L'équivalence d'un pôle et du point d'origine d'une ligne de croissance ,d'une borne et du point de franchissement d'une barrière

## Franchissement des limites

L'existence de limites physiques au développement de l'agglomération marque fortement la constitution du tissu ;le repérage des anciennes barrières n'est donc pas seulement affaire d'archéologie :leurs traces subsistent dans les tracés viaires et parcellaires même si la limite matérielle a disparu

Carlo aymonino : « c'est le moment ou la ville englobe l'enceinte et abandonne sa forme antérieure caractérisée architecturalement par la présence du mur c'est moment ou il n'y a plus un dedans et un dehors,mais un centre et une périphérie au sens actuel «

-on marquent des différences assez surement la partie ancienne et les extensions :

-dans la densification du tissu

-Dans le tracé géométrique des voies et des parcelles

-dans les types observés de part et d'autre

-le franchissement de la limite entraîne un changement du mode de croissance ;

- transformation d'une croissance dans l'étendue en une croissance linéaire externe
- transformation d'une croissance linéaire en une croissance polaire
- éclatement au-delà de la barrière

## Changement de structure et modification de la barrière

-Le pôle \_\_\_\_\_ ancienne borne : alors c'est le passage d'une structure à pôle unique à une structure à plusieurs pôles

-on déstange plusieurs cas peuvent se présenter lors de son franchissement :

-l'extension de l'agglomération s'effectue sans destruction (murs, fossé, canal, , , , , , etc.), la partie la plus récente s'organise de façon autonome à partir des tracés antérieurs,

-des modifications existent, mais se limitent à des opérations ponctuelles autour des points de franchissement (portes, ponts, carrefours, , , ,)

-la barrière ; est transformée dans son ensemble et devient un nouvel élément structurant de l'agglomération

-le franchissement de la barrière et sa transformation s'accompagnent d'une organisation volontaire de l'extension qui accentue les caractéristiques urbaines,

## conclusion

-Dans certains cas, ces transformations en retour vers le noyau ancien

-L'extension ne se fait pas de manière continue toujours mais à partir des pôles extérieurs

-ces modifications concernent la structure physique de la ville

## Remarques sur la densification

-la densification est un phénomène trop lié à celui de la croissance pour ne pas ici s'y arrêter

La première forme de densification c'est une croissance sans extension territoriale

-la parcelle ou groupement de parcelles la densification joue sur les propriétés distributives des unités

Dans le développement historique des villes la densification est favorisée par les barrières successives,

Dans ce mémoire, nous avons synthétisés des tensioactifs cationiques, de la famille des sels d'ammonium quaternaire à base de trois coupes pétrolières à savoir le solvant léger, le kérosène et le platformat.

Dans un premier temps, les caractérisations spectroscopiques des produits pétroliers ont montrés l'existence d'hydrocarbures de types : Aromatiques, paraffiniques et naphténiques. Nous avons ensuite procédé à la synthèse des tensioactifs par deux réactions successives à savoir : une chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/acide chlorhydrique, et une quaternisation. La caractérisation des produits obtenus par spectroscopies UV et IR a confirmé l'existence de bandes d'absorption des produits chlorométhylés et des sels d'ammonium quaternaire.

Nous avons pu également déterminer certaines propriétés physicochimiques. Les points de fusion ont été proches de celui d'un tensioactif commercial (230°C) ce qui permet d'utiliser nos produits comme inhibiteurs dans des procédés fonctionnant à haute température. Les CMC de nos sels sont inférieures à 1000ppm, ce qui confirme que la méthode de synthèse utilisée, nous a bien amené à avoir des tensioactifs.

Nous avons déterminé les taux de chlorure contenus dans les produits de la réaction de chlorométhylation, les taux croient dans le sens TCSL, TCKE, TCPF. Ce résultat est justifié par les teneurs des aromatiques dans les produits pétroliers qui croient dans le sens SL, KE, PF. La synthèse par irradiation microonde donne une quantité de sel d'ammonium quaternaire plus que celle donnée par synthèse classique, dans un temps court (3minutes).

En conséquence, cette étude nous a permis de mettre au point des tensioactifs synthétisés à partir des produits pétroliers locaux, qui peuvent être des inhibiteurs organiques performants contre la corrosion acide,

Finalement, pour la poursuite de ce travail, nous pouvons envisager les perspectives suivantes:

- ✓ Utiliser des méthodes plus modernes de synthèse, permettant de réduire le temps de réaction avec un bon rendement et peu de produit secondaire comme la catalyse par transfert de phase et la méthode de microonde.
- ✓ Etudier le pouvoir inhibiteur en utilisant des milieux corrosifs tels que : HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et des aciers au carbone ou des métaux tels que l'Aluminium.
- ✓ Examiner l'emploi de ces produits, de la famille des sels d'ammonium quaternaire, dans la lutte contre la corrosion bactérienne eu égard à leur caractère biocide.

## Liste des Figures

<b>Figure I.1 :</b> Echangeur de chaleur corrodé dans une sucrerie. ....	3
<b>Figure I.2:</b> Représentation schématique de la formation d'ions métalliques à la zone anodique et dégagement d'hydrogène à la zone cathodique sur une même surface métallique. ....	4
<b>Figure I.3:</b> Corrosion uniforme. ....	5
<b>Figure I.4:</b> Corrosion par piqûres ....	7
<b>Figure II.1 :</b> Classement des inhibiteurs de corrosion.....	10
<b>Figure II.2 :</b> Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques.....	12
<b>Figure II.3 :</b> Mode d'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique.....	13
<b>Figure II.4 :</b> Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	14
<b>Figure II.5:</b> Formules chimiques de quelques inhibiteurs de corrosion.....	16
<b>Figure III.1 :</b> Représentation schématique d'un tensioactif.....	17
<b>Figure III.2:</b> Tensioactif anionique. ....	18
<b>Figure III.3:</b> Tensioactif cationique ....	18
<b>Figure III.4:</b> Tensioactif zwitterionique.....	19
<b>Figure III.5:</b> Tensioactif neutre.....	19
<b>Figure III.6:</b> Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution, permet de déterminer la CMC.....	21
<b>Figure III.7:</b> Morphologie des agrégats des tensioactifs.....	21
<b>Figure III.8:</b> Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+\text{CH}_2\text{OH}$ .....	25
<b>Figure III.9:</b> Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+\text{CH}_2\text{Cl}$ .....	25
<b>Figure III.10:</b> Mécanisme de quaternisation. ....	26
<b>Figure IV.1 :</b> Etapes opératoires de la synthèse classique des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers.....	29
<b>Figure IV.2 :</b> Procédé général de la synthèse classique de sel d'ammonium quaternaire à base de produit pétrolier. ....	30
<b>Figure IV.3 :</b> Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde /acide chlorhydrique. ....	31
<b>Figure IV.4 :</b> Dispositif expérimental de chlorométhylation ....	33

<b>Figure IV.5 :</b> Photo de dispositif expérimental de chlorométhylation au sein du laboratoire.....	33
<b>Figure IV.6:</b> Mécanisme réactionnel de la quaternisation.....	34
<b>Figure IV.7 :</b> Dispositif expérimental de quaternation.....	35
<b>Figure IV.8:</b> Photo de dispositif expérimental de quaternation. ....	35
<b>Figure IV.9 :</b> Extraction et dosage des ions de chlorure. ....	38
<b>Figure IV.10 :</b> Photo de dispositif d'extraction des ions chlorure. ....	38
<b>Figure IV.11 :</b> Etapes opératoires de la synthèse par irradiation microonde des sels d'ammonium quaternaire.....	39
<b>Figure IV.12 :</b> Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde /acide chlorhydrique sous irradiation microonde. ....	39
<b>Figure IV.13 :</b> Mécanisme réactionnel de la quaternisation sous irradiation micro-onde. .	40
<b>Figure IV.14 :</b> Dispositif de la chlorométhylation et quaternation .....	41
<b>Figure IV.15 :</b> Photos de dispositif expérimental de la synthèse par microonde. ....	41
<b>Figure V.1:</b> Spectres UV des produits pétroliers.....	42
<b>Figure V.2 :</b> Spectre IR de solvant léger. ....	43
<b>Figure V.3 :</b> Spectre IR de kérosène.....	43
<b>Figure V.4 :</b> Spectre IR de platformat. ....	44
<b>Figure V.5 :</b> Schéma représentant les deux phases de la chlorométhylation.....	47
<b>Figure V.6 :</b> Spectre UV des produits chlorométhylés.....	47
<b>Figure V.7 :</b> Spectre IR de produit chlorométhylé à base de solvant léger. ....	48
<b>Figure V.8 :</b> Spectre IR de produit chlorométhylé à base de kérosène. ....	48
<b>Figure V.9 :</b> Spectre IR de produit chlorométhylé à base de platformat. ....	49
<b>Figure V.10 :</b> Mécanisme proposé pour la chlorométhylation. ....	49
<b>Figure V.11 :</b> Aspects des produits quaternisés.....	50
<b>Figure V.12:</b> Spectres UV des produits quaternisés.....	51
<b>Figure V.13 :</b> Spectre IR de produit quaternisé à base de solvant léger.....	52
<b>Figure V.14 :</b> Spectre IR de produit quaternisé à base de kérosène .....	52
<b>Figure V.15 :</b> Spectre IR de produit quaternisé à base de platformat .....	52
<b>Figure V.16 :</b> Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de Platformat.....	54
<b>Figure V.17 :</b> Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de solvant léger. ....	55

<b>Figure V.18 :</b> Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de kérosène. ....	55
<b>Figure V.19:</b> Produits de la réaction de produit chlorométhylé avec la pyridine.....	56
<b>Figure V.20 :</b> Produit chlorométhylé après et avant le dosage par AgNO <sub>3</sub> .....	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau IV.1 :</b> Produits utilisés et leur origine. ....	29
<b>Tableau V.1.</b> Les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers .....	44
<b>Tableau V.2 :</b> Nombres d'ondes, type de liaison et mode de vibration .....	45
<b>Tableau V.3 :</b> Points de fusion des produits quaternisés.....	53
<b>Tableau V.4 :</b> Taux de chlorure dosés dans les produits chlorométhylés .....	57

## Liste des abréviations

CMC	<i>Concentration Micellaire Critique</i>
<i>cm</i>	<i>centimètre</i>
CTAB	<i>Bromure de Cetyltriméthyl Ammonium</i>
DMF	<i>N-diméthylformamide</i>
<i>g</i>	<i>gramme</i>
<i>h</i>	<i>heure</i>
IR	<i>Infra rouge</i>
KB <sub>r</sub>	<i>Bromure de potassium</i>
KE	<i>Kérosène</i>
L	<i>litre</i>
M	<i>Métal</i>
<i>m</i>	<i>masse</i>
mL	<i>millilitre</i>
min	<i>minutes</i>
n	<i>nombre de charge</i>
nm	<i>nanomètre</i>
Pa	<i>pascal</i>
PCSL	<i>produit chlorométhylé à base de solvant léger</i>
PCKE	<i>produit chlorométhylé à base de kérosène</i>
PCPF	<i>produit chlorométhylé à base de platformat</i>
PF	<i>Plat format</i>
R, R', R''	<i>Radicaux, groupes alkyles</i>

SBR	<i>bactérie sulfato-réductrice</i>
SE	<i>Substitution Electrophile</i>
SN <sub>2</sub>	<i>Substitution bimoléculaire</i>
SL	<i>Solvant léger</i>
t	<i>temps</i>
T	<i>température</i>
TEA	<i>Triéthylamine</i>
TCKE	<i>tensioactif cationique à base de kérosène</i>
TCSL	<i>tensioactif cationique à base de solvant léger</i>
TCPF	<i>tensioactif cationique à base de platformat</i>
u	<i>mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs</i>
u <sub>0</sub>	<i>mesure de la corrosion en absence d'inhibiteurs</i>
UV	<i>ultra-violet</i>
μm	<i>micromètre</i>
μS	<i>micro Siemens</i>
W	<i>Watt</i>
XO <sub>4</sub> <sup>n-</sup>	<i>oxo-anion</i>
τ	<i>taux d'inhibition</i>

## **Introduction :**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... Les propriétés des matériaux sont alors altérées.

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Les conséquences sont importantes dans tous les domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes : choix judicieux des matériaux, utilisation de revêtements, protection électrochimique et ajout d'inhibiteurs aux circuits.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

Pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, les inhibiteurs de corrosion considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion acide sont à base d'imidazoline ou d'amine quaternaire.

Il y'a quatre raisons principales pour étudier des nouveaux inhibiteurs de la corrosion. Quatre de ces raisons sont fondées sur les questions concernant (i) la vie humaine et la sécurité, (ii) le coût de la corrosion, et (iii) la conservation des matériaux. La quatrième raison est que la corrosion est en soi un phénomène difficile à comprendre, et son étude est en soi un exercice stimulant et intéressant.

Dans le présent travail, notre contribution consiste à mettre au point des produits tensioactifs de synthèse à base des coupes pétrolières algériennes pouvant être employés comme inhibiteurs de corrosion. Cette étude avait donc un double objectif ; dans un premier temps synthétiser des produits tensioactifs cationiques, à partir des produits pétroliers à savoir platformat, kérosène et le solvant léger par deux réactions : chlorométhylation suivie d'une quaternisation. Dans un deuxième temps, caractériser ces inhibiteurs à fin d'étudier la qualité des inhibiteurs à base des produits pétroliers algériens.

La première partie est théorique. Elle comporte trois chapitres : le premier présente des généralités sur l'état de la corrosion des aciers. Le deuxième chapitre est consacré aux différents inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement ceux utilisés dans le milieu acide. Le troisième chapitre expose une synthèse bibliographique sur la méthode de synthèse des sels d'ammoniums quaternaires à partir des produits pétroliers.

La deuxième partie est expérimentale. Elle est composée de deux chapitres, le premier concerne la synthèse et la caractérisation à la fois les produits bruts utilisés comme matières premières et les tensioactifs obtenus. Le deuxième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus. En terminant ce travail avec une conclusion générale.

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique et une grande facilité de mise en œuvre. Les parties critiques des machines, appareils de précision, moyens de transport, centrales électriques et autres constructions sont en métal. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et l'usure [1].

### I.1. Corrosion: Phénomène, problématique et coûts engendrés :

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant, sous l'action d'un ou de plusieurs agents agressifs qui peuvent être : l'oxygène et/ou des constituants de l'air ( $H_2O$  humide,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , brouillard salin, etc.), un gaz chaud ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , etc.), une solution (acide, basique, un sel fondu) [2].

Comme les désastres naturels, la corrosion peut causer des dommages qui s'avèrent extrêmement dangereux et coûteux. Selon les estimations relevées par la littérature, la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [3]. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent 3 à 4% du produit national brut [4].



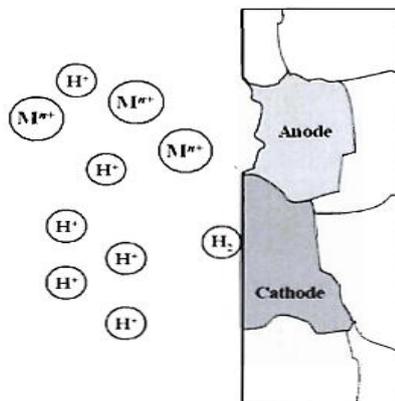
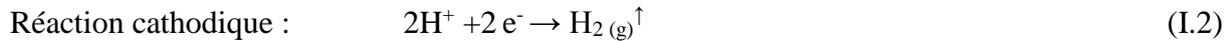
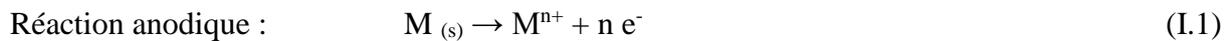
**Figure I.1** : Echangeur de chaleur corrodé dans une sucrerie.

Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

## I.2. Les réactions électrochimiques de corrosion:

Lorsqu'il y a corrosion, des électrons se déplacent d'une région du métal vers une autre, et ce, à travers une solution étant en mesure de conduire le courant. La zone où il y a oxydation du métal est appelée anode, tandis que la zone où il y a réduction d'une espèce à la surface du métal est appelée cathode.

Un phénomène de corrosion consiste au minimum en une réaction d'oxydation et de réduction. Les deux réactions peuvent se retrouver sur une même pièce métallique tel qu'il est illustré sur la figure (I.2). Sur certaines zones, le métal est transformé en ions métalliques selon l'équation (I.1). Les électrons ainsi libérés voyagent dans le métal pour atteindre les sites cathodiques où il y a, par exemple en milieu acide, réduction d'hydrogène ( $H^+$ ) pour former de l'hydrogène gazeux ( $H_2$ ) selon l'équation (I.2).



**Figure I.2:** Représentation schématique de la formation d'ions métalliques à la zone anodique et dégagement d'hydrogène à la zone cathodique sur une même surface métallique [5].

En général, la corrosion d'un métal (M), résulte de l'oxydation de ce dernier en ions métalliques de charge (n+) et de la production de n électrons. La valeur de (n) dépend bien entendu de la nature du métal.

En présence d'oxygène, l'accepteur des électrons est normalement l'oxygène dissous dans la solution.

En milieu acide, il y a réduction de l'oxygène selon l'équation (I.3) suivante:



En milieu neutre ou basique, il y aura réduction de l'oxygène en milieu oxygéné, selon l'équation (I.4) :



En absence d'oxygène, l'accepteur des électrons peut être des protons en solution ou de l'eau. Milieu acide :



Milieu basique ou neutre : Il y a formation d'hydrogène gazeux, l'équation (I.6):



### I.3. Types de corrosion:

Afin de résoudre un problème de corrosion qui afflige une structure, il est primordial de le caractériser en identifiant la forme avec laquelle il est à la prise. Plusieurs types de corrosion sont identifiés, on présentera par la suite les deux types rencontrés couramment :

#### I.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée:

La corrosion généralisée est la forme de corrosion la plus répandue. Cette forme de corrosion est caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur la surface exposée au milieu corrosif [7].

Ce type de corrosion est habituellement prévu pour les pièces faisant partie d'élément structural qui peuvent être sacrifiés au fil du temps, mais il affecte tous les métaux communs.

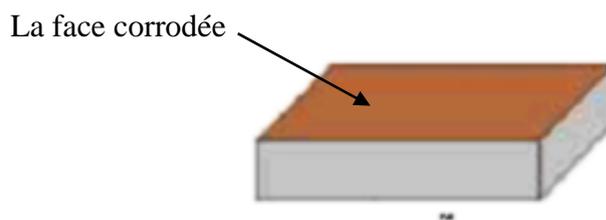


Figure I.3: Corrosion uniforme [6].

### I.3.2. Corrosion par piqûtes:

La corrosion par piqûte est une forme de corrosion localisée produisant des trous dans le métal à la suite d'une dissolution localisée. Peu importe le diamètre des trous retrouvés sur une pièce, cette forme de corrosion est la plus destructive et insidieuse si on considère qu'une dissolution en profondeur peut endommager une structure avec seulement une légère perte de masse [5].

La corrosion par piqûte est causée par les halogénures, plus souvent les ions de chlorure [5]. Cette espèce s'attaque au métal ce qui initiera la dissolution du métal en des endroits bien précis, et ce, via la formation d'un sel métallique. Prenant l'exemple des ions de chlorure:



Il y a ainsi formation de chlorure métallique qui s'hydrolysera pour former de l'acide chlorhydrique, et ce, à l'intérieur même de la piqûte:



Ce phénomène est illustré dans la figure (I.4).

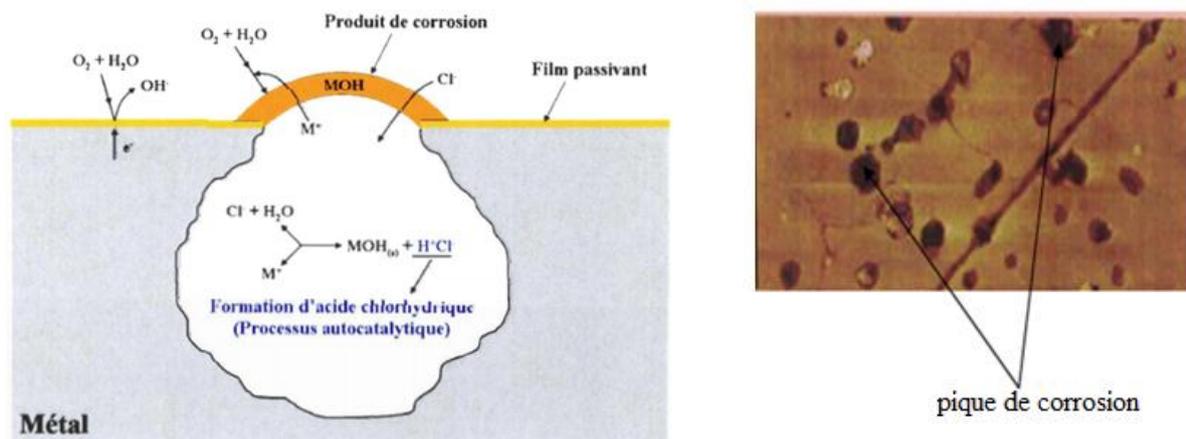


Figure I.4 : Corrosion par piqûtes [6].

### I.4. Protection contre la corrosion :

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement

avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). La méthode de prévention contre la corrosion la plus efficace est la sélection appropriée du métal ou de l'alliage en fonction des conditions auxquelles il sera soumis [5].

#### **I.4.1 Application de revêtements :**

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements [3], qui peuvent être classés en trois familles soient :

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques;
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...);
- Des oxydes protecteurs.

Cependant, quelles que soient les qualités intrinsèques du revêtement, il présentera toujours des imperfections et il ne suffira donc jamais à empêcher définitivement la corrosion qui se concentrera dans les espaces découverts par les défauts de la protection (fissures, piqûres, etc.) [7]. Un revêtement doit donc être complété par une protection cathodique.

#### **I.4.2. Protection cathodique :**

La protection cathodique est un procédé électrique qui, grâce à une modification permanente du potentiel électrique de l'acier protégé, permet d'arriver à un arrêt pratiquement absolu des phénomènes de corrosion [7]. C'est une technique de prévention contre la corrosion qui transforme la canalisation entière en cathode d'une cellule de corrosion [8]. La protection cathodique est un procédé d'une grande importance qui a permis le développement à grande échelle des canalisations en acier sous haute pression pour le transport des hydrocarbures liquides ou gazeux.

#### **I.4.3. Protection par inhibition :**

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions [4,9]. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [10].

L'inhibition retarde les réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Cela est amené par l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion [11].

## **II.1. Les inhibiteurs de corrosion :**

### **II.1.1. Définition :**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique (organique ou inorganique) qui, ajouté au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [12].

### **II.1.2. Propriétés :**

D'une manière générale un inhibiteur doit [3, 4, 10, 13, 14] :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisations ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

### **II.1.3. Utilisations industrielles courantes :**

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

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc) [12];
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations [15,16];
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations, le stockage à l'atmosphère ou pour le traitement des huiles de coupe [4,9];

- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [3].

#### II.1.4. Efficacité des inhibiteurs de corrosion :

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice (taux d'inhibition, coefficient d'inhibition, concentration minimale efficace) [14]. L'expression la plus courante est celle de taux d'inhibition [11,14]:

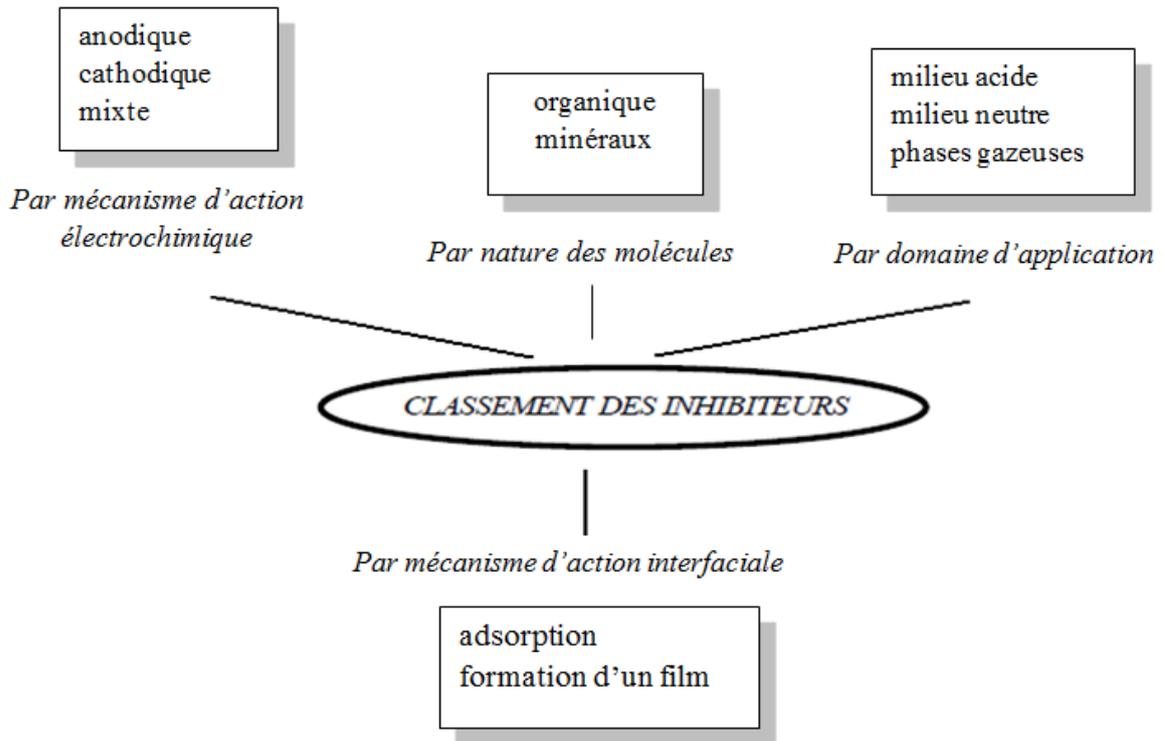
$$\tau \% = \frac{u_0 - u}{u} \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

Où :  $u_0$  est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en absence d'inhibiteurs;  $u$  est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteur.

#### II.1.5. Classification des inhibiteurs de corrosion:

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure II.1):

- par nature des molécules (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre, phase gazeuse, etc) ;
- par mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle) (anodique, cathodique, mixte) ;
- par mécanisme d'action interfaciale (adsorption, formation d'un film).



**Figure II.1 :** Classement des inhibiteurs de corrosion.

### II.1.5.1. Nature des molécules :

#### II.1.5.1.1. Les inhibiteurs organiques :

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [13].

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels tels que :  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercaptan),  $-OH$  (hydroxyle),  $-COOH$  (carboxyle),  $-PO_3$  (phosphate) [17].

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (pH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [10]. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [4].

### II.1.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [10]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [13]. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates... [18]. Les cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [10]. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Fe^{2+}$  [17],  $Mg^{2+}$  [18],  $Ca^{2+}$  [19]...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

### II.1.5.2. Domain d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [1]:

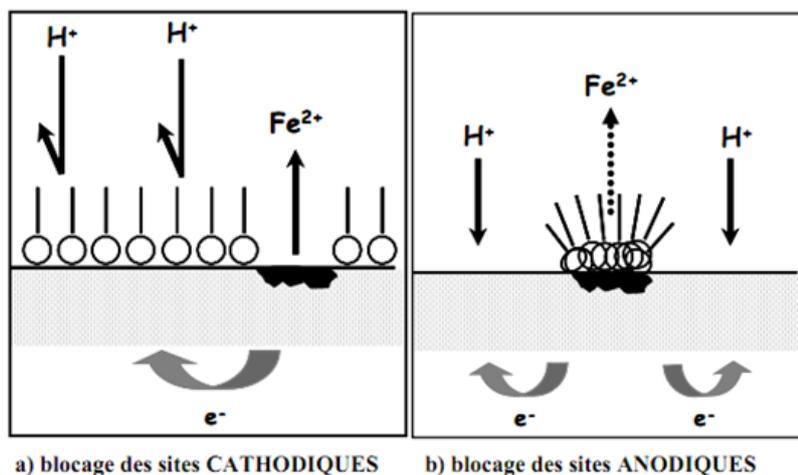
- En milieu aqueux, on distingue :
  - les inhibiteurs pour milieu acide : employés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.
  - les inhibiteurs pour milieu neutre : servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.
  - les inhibiteurs pour milieu basique : utilisés pour inhiber la corrosion dans les pores de bétons armés [20].
- 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.
- En phases gazeuses : les inhibiteurs sont employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instruments de précision, composants électroniques, machines, etc). Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine utilisé pour préserver l'acier, est un exemple, sa pression de vapeur vaut  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa à température ambiante.

### II.1.5.3. Mécanismes d'action électrochimiques :

Un inhibiteur de corrosion peut fonctionner selon deux modes d'action. Dans le premier cas, une fois ajouté en solution, l'inhibiteur transforme un environnement corrosif en un milieu peu ou non corrosif en interagissant avec les espèces agressives pour ainsi les empêcher d'attaquer le métal. Le second type d'inhibiteur va lui interagir avec la surface du métal pour inhiber sa dissolution [21]. Dans ce dernier, les inhibiteurs sont classés selon un des trois types suivants:

- les inhibiteurs cathodiques : bloquent les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide);
- les inhibiteurs anodiques : bloquent les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal);
- les inhibiteurs mixtes : s'adsorbent sur toute la surface et retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques. C'est le cas de 80 % des inhibiteurs organiques.

La figure II.2 suivante schématise les couches barrières cathodiques et anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude électrochimique.



**Figure II.2** : Formation des couches barrières : a) cathodiques et b) anodiques [13].

#### II.1.5.4. Mécanismes d'action interfaciale :

##### II.1.5.4.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

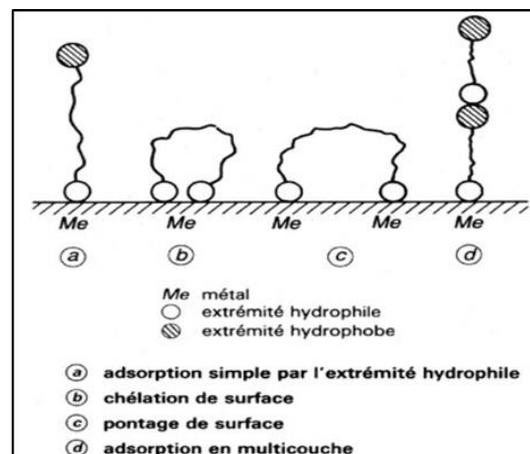
L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [3]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués [5]:

- **la physisorption** : conserve l'identité aux molécules adsorbées. Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part.
- **La chimisorption** : consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,...

La corrosion peut se ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées.

L'inhibition de la corrosion avec des composés organiques par adsorption à la surface de métal peut être mise en évidence par des moyens d'investigation tels que la microscopie et l'analyse de surface.



**Figure II.3** : Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique [14].

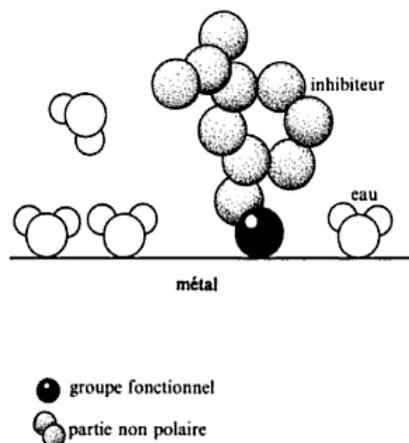
#### II.1.5.4.2. Formation d'un film :

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [13]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont incorporés dans des couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [13].

#### II.2. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique, ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [22]. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau [16].

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface [14].



**Figure II.4 :** Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux [1].

### **II.2.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide :**

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du métal à protéger et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...) [9]. A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de la corrosion acide des métaux doivent vérifier un certain nombre de critères [16] :

- Protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation.
- Rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide par exemple.
- Un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant.

### **II.2.2. Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide :**

Trois classes de composés organiques sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azotés, les molécules à centre actif soufré et les composés contenant de l'oxygène.

#### **II.2.2.1. Composés organiques azotés :**

Les principaux composés organiques azotés utilisés sont essentiellement les amines aliphatiques et aromatiques, les pyridines et les sels d'ammonium quaternaires. A peu près 90% des inhibiteurs utilisés actuellement dans l'industrie pétrochimique sont des composés organiques azotés, avec de longues chaînes hydrocarbonées (C18), tels que les amides, les imidazolines, les dérivés aminés d'acides aliphatiques oléagineux et les sels d'ammonium quaternaire [16].

Actuellement, les sels d'ammonium sont les plus intéressants, leurs doubles fonctions: inhibiteur de corrosion et biocide, a fait l'objet de plusieurs études. Badawi et al [23] ont synthétisés des sels d'ammoniums quaternaires en les utilisant par la suite comme inhibiteurs de corrosion et biocides. Ils ont montré en particulier que ces composés peuvent être des biocides de grande performance contre la SBR, et leur efficacité inhibitrice peut atteindre plus de 90%.

### II.2.2.2. Composés organiques soufrés :

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée [14].

Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ( $H_2N - CS - NH_2$ ) et les sulfoxydes ( $RR'SO$ ) [14].

### II.2.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène :

Les composés organiques oxygénés sont peu nombreux en regard des composés azotés ou soufrés [14]. Les composés les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide et les plus connus sont : l'alcool propargylique; le butyne-2 diol 1-4. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par la suite de la formation, de films de polymère, catalysée par le fer [16].

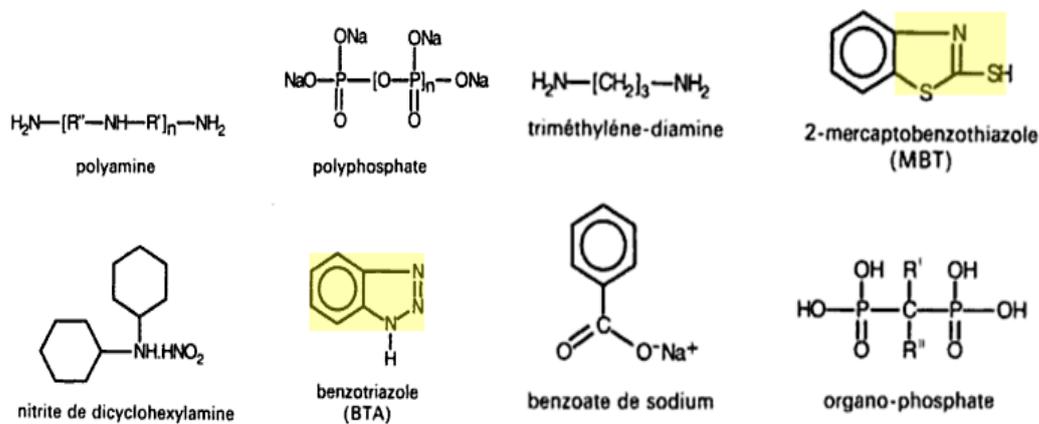


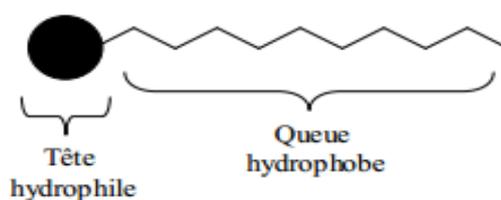
Figure II.5 : Formules chimiques de quelques inhibiteurs de corrosion [1].

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses industries (textiles, cuir, métallurgie, le forage et le raffinage du pétrole, les cosmétiques, les produits agro-alimentaires et les spécialités pharmacologiques, etc) [24], l'application la plus connue est la détergence. En 2001, le volume mondial de production de tensioactifs est de 11 millions de tonnes [25] dont 75 à 80% de ces composés sont issus de la pétrochimie [16].

Le pétrole constitue une matière première bon marché qui est à la base de la fabrication de ces tensioactifs d'autant plus que notre pays en dispose d'un gisement important. Par ailleurs, Il est évident que selon l'origine et la nature des hydrocarbures, ou des fractions pétrolières, utilisés dans la synthèse nous aboutirons à différentes formulations de tensioactifs. A priori, la nature naphthénique, paraffiniques ou aromatique joue un rôle déterminant sur la structure finale du tensioactif synthétisé.

### III.1. Les tensioactifs :

Les molécules tensioactives appelées aussi agents de surface ou encore surfactants, sont des composés chimiques amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, constitués de deux groupes d'atomes liés de façon covalente : l'un hydrophile, à tête polaire compatible avec l'eau, l'autre hydrocarboné, compatible avec les corps gras, donc hydrophobe [26]. On les schématise souvent comme sur la figure (III.1). Leur toute première propriété est leur tendance très marquée à migrer vers les interfaces, en particulier l'interface air-liquide et en conséquence d'abaisser la tension superficielle [27].



**Figure III.1 :** Représentation schématique d'un tensioactif [27].

Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés.

Le groupement hydrophile ou tête polaire est constituée d'un seul ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contenant des hétéroatomes tels que N, O, S ou P, qui se trouvent dans des groupes amines, alcool, sulfonate, phosphate, etc [28].

Le groupement hydrophobe ou lipophile est constitué d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ramifiées ou aromatiques. Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène. Il est cependant important de préciser que les groupements hydrophobes sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales. Les groupements hydrocarbonés d'origine pétrochimique peuvent comporter des variations de longueurs des chaînes ou de ramifications en fonction du procédé de synthèse [28].

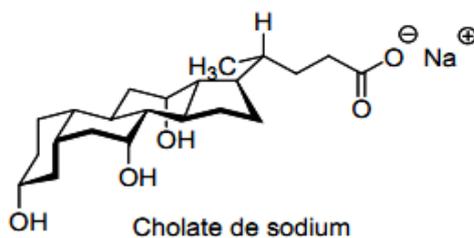
### III.1.1. Classification des tensioactifs:

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de [24]:

- **la nature de la partie hydrophile** (anioniques, cationiques, zwitterioniques et non ioniques).
- **la longueur de la partie lipophile** qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22).
- leur **origine**, naturelle ou synthétique.

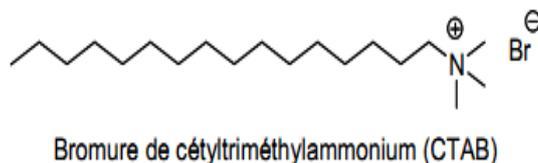
La classification universelle des tensioactifs est en fonction de la nature de leur partie hydrophile [28, 29, 30]:

- Les **tensioactifs anioniques** comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement.



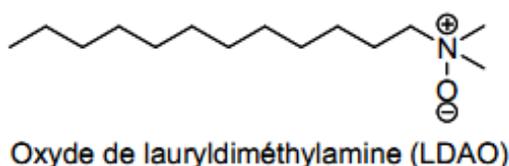
**Figure III.2:** Tensioactif anionique [29].

- Les **tensioactifs cationiques** sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium.



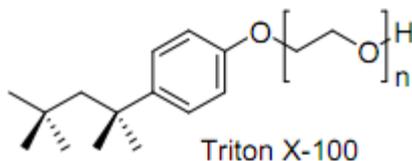
**Figure III.3:** Tensioactif cationique [29].

- Les **tensioactifs zwitterioniques** (amphotères) contiennent à la fois une charge positive et une négative dans leur partie hydrophile, ce qui les rend électriquement neutres. Ils correspondent à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.



**Figure III.4:** Tensioactif zwitterionique [29].

- Les **tensioactifs non anioniques (neutres)** sont caractérisés par des têtes hydrophiles non chargées. De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration comme des détergents doux.



**Figure III.5:** Tensioactif neutre [29].

### III.1.2. Propriétés des tensioactifs :

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont [28]:

- l'adsorption aux interfaces;
- l'autoagrégation en solution ou micellisation.

### III.1.2.1. Adsorption aux interfaces:

Les molécules de tensioactifs ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air).

Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs. Lorsque l'interface est saturée, la tension superficielle est minimale et constante [28].

L'isotherme d'adsorption et la valeur minimale de la tension superficielle constituent donc des critères de choix fondamentaux du tensioactif à utiliser pour deux phases données.

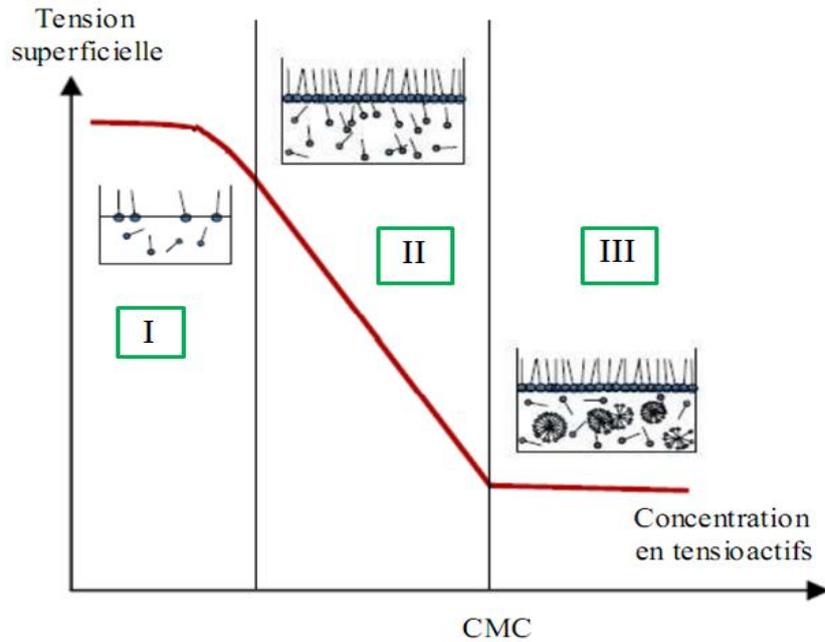
### III.1.2.2. Autoagrégation ou micellisation :

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air formant une couche monomoléculaire continue et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée [28]. Une fois l'interface est saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles mesurant entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  [27, 30].

La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former ces agrégats est définie comme la concentration micellaire critique CMC, elle dépend de la nature du tensioactif [27].

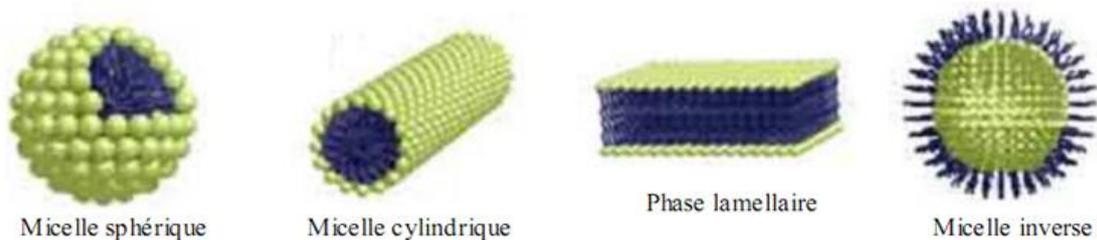
La CMC peut être détectée par de nombreuses méthodes. Les méthodes les plus employées se basent sur la variation de la tension superficielle (applicable à tous types de tensioactifs) et de la conductivité électrolytique des solutions (applicable seulement pour les tensioactifs ioniques). On utilise aussi la variation du coefficient osmotique, lequel est lié à l'abaissement cryoscopique (du point de vue congélation). D'autre part, des méthodes optiques basées sur la turbidité ou la transmittance peuvent également permettre de détecter facilement la CMC [31].

La figure (III.6) indique la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du tensioactif. La CMC correspond à la transition entre les zones (II) et (III) de la figure (III.6); en réalité ce n'est pas une valeur exacte, sinon un certain intervalle de concentration, qui peut être relativement large si le tensioactif est un mélange d'espèces chimiques très différentes entre elles.



**Figure III.6 :** Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution, permet de déterminer la CMC [29].

On distingue différents types de micelles : les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires ou des vésicules qui sont présentes en solution concentrée (figure (III.7)).



**Figure III.7:** Morphologie des agrégats des tensioactifs [29].

Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable au phénomène de **solubilisation** : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles: on parle alors de micelles gonflées [28].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

Quelques règles générales peuvent être mentionnées [28] :

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de  $10^{-5}$  mole/L) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de  $10^{-3}$  mole/L).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif.
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

### III.2. Les sels d'ammonium quaternaire :

Les sels d'ammonium quaternaire sont des composés chimiques constitués en général d'un atome d'azote lié à quatre groupes comportant entre 8 et 35 atomes de carbone. Ils sont de type des tensioactifs cationiques. La première synthèse d'un tensioactif, type iodure de cétyltriéthylammonium, a été faite en 1913 [32]. Actuellement, les sels d'ammonium quaternaire sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières :

- ✓ Leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement, ainsi que leur grande solubilité dans l'eau. On les utilise dans de nombreux domaines : catalyse organique, traitement des eaux, protection de l'environnement, etc. [33].

Les composés N-alkyl ammonium quaternaire sont considérés comme de bons inhibiteurs de corrosion acide de l'acier. Ceci est attribué à la formation de la couche absorbée des ions d'ammonium chargés positivement sur la surface du métal chargée négativement. Il a été montré en particulier que les composés du N-alkyl triéthylammonium sont parmi les meilleurs inhibiteurs de corrosion acide de l'acier et du fer [34].

- ✓ Leur pouvoir bactéricide : les sels d'ammonium quaternaire se caractérisent par une affinité importante vis-à-vis des tissus, et contrairement aux antiseptiques habituels ils n'ont pas d'action destructive et mortifiante sur les tissus normaux [32].

### III.3. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers :

La synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers s'effectue en deux étapes essentielles à savoir une chlorométhylation suivie d'une quaternisation.

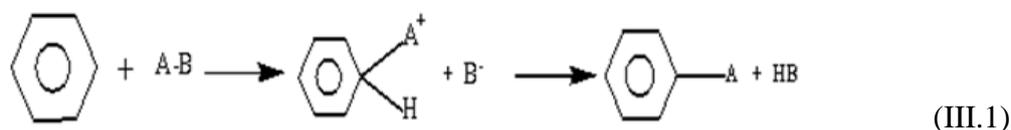
#### III.3.1. Réaction de Chlorométhylation :

La réaction de chlorométhylation ou la chlorométhylation est l'une des réactions fondamentales dans la synthèse chimique, elle consiste à greffer des groupements chlorométhylés "CH<sub>2</sub>Cl" sur les noyaux aromatiques, permettant de substituer une large gamme de groupements fonctionnels tels que: -CH<sub>2</sub>OH, -CHO, -CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>Na, etc.

##### III.3.1.1. Les réactions mises en jeu dans la réaction de Chlorométhylation :

###### III.3.1.1.1. Réaction de substitution électrophile :

Les composés aromatiques, tout comme les alcènes, sont sensibles aux réactifs électrophiles. De fait de la grande stabilité des systèmes aromatiques, ces derniers ne sont attaqués que par des réactifs électrophiles puissants, et généralement ils exigent des conditions réactionnelles plus rigoureuses.



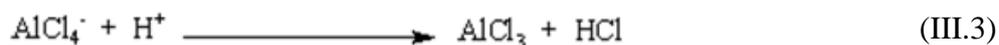
Le remplacement d'un hydrogène du cycle par un atome ou groupe d'atomes ne modifie pas la structure électronique du noyau et ne fait pas perdre à la molécule sa stabilité. Le produit résultant de la substitution présente une structure résonnante analogue à celle du benzène car son niveau d'énergie est bas [34, 35].

###### III.3.1.1.2. Réaction de Friedel-Crafts :

L'alkylation et l'acylation des aromatiques sont des réactions de substitution où l'espèce électrophile est un carbocation. Elles aboutissent à la création d'une nouvelle liaison carbone-carbone, ce sont des réactions dites de Friedel-Crafts [35]. L'alkylation est la substitution d'un hydrogène par un groupe alkyl R, elle permet donc de lier une chaîne latérale sur un cycle. Elle résulte de la réaction entre un hydrocarbure benzénique et un halogénure d'alkyle RX, en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur [35].



Le catalyseur d'acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$  dans l'équation III.2) facilite la rupture hétérolytique de la liaison C-Cl et la formation de l'électrophile ( $\text{R}^+$  ou  $\text{RCO}^+$ ); il est finalement régénéré par réaction avec le proton libéré:



### III.3.1.2. Chlorométhylation des composés aromatiques :

La chlorométhylation est généralement appliquée aux hydrocarbures aromatiques. Le benzène et les alkylbenzènes sont chlorométhylés avec de bons rendements [36]. Les acides de Lewis tels que le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), sont très utilisés comme catalyseurs dans la réaction de chlorométhylation [34, 36, 37].

Les groupes halogénés peuvent être directement introduits par des procédés similaires aux alkylations de Friedel-Crafts dans les composés aromatiques et à certain degré, dans les composés aliphatiques comme les haloalkylations qui sont la conséquence d'alkylation basique issue d'agents alkylants bi- ou polyfonctionnels. Il est évident que l'haloalkylation n'est pas une réaction spécifique unique mais plutôt elle représente une large variété d'haloalkylations utilisant plusieurs réactifs, catalyseurs et solvants [34].

### III.3.1.3. Catalyseurs et solvants :

Les catalyseurs utilisés dans les haloalkylations de types Friedel-Crafts comprennent les acides de Lewis. Ce que nous cherchons dans un catalyseur efficace est qu'il soit un promoteur adéquat des haloalkylations, mais il ne doit pas avoir un taux minimum, ni promouvoir les réactions telles que les alkylations secondaires [38].

Les catalyseurs hydrohalogénés acides utilisés dans la chlorométhylation comprennent :  $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{ZnCl}_2 + \text{AlCl}_3$  ;  $\text{SnCl}_4$  ;  $\text{SnCl}_2$  ;  $\text{AlCl}_3 + \text{Cétones}$  ;  $\text{AlCl}_3 + \text{Pyridine}$  ;  $\text{AlCl}_3 + \text{t-Amine}$  ;  $\text{AsCl}_3$  ;  $\text{FeCl}_3$  ;  $\text{BF}_3$  ;  $\text{TiCl}_4$  ;  $\text{TiF}_4$  ;  $\text{BiCl}_3$  ;  $\text{SbCl}_3$  ;  $\text{SbCl}_5$ ;  $\text{BPO}_4$  [34]. Le catalyseur le plus fréquemment utilisé est le  $\text{ZnCl}_2$ . Afin d'augmenter son activité le  $\text{ZnCl}_2$  est souvent mélangé avec une petite quantité de  $\text{AlCl}_3$  ou même remplacé par un catalyseur plus réactif [17].

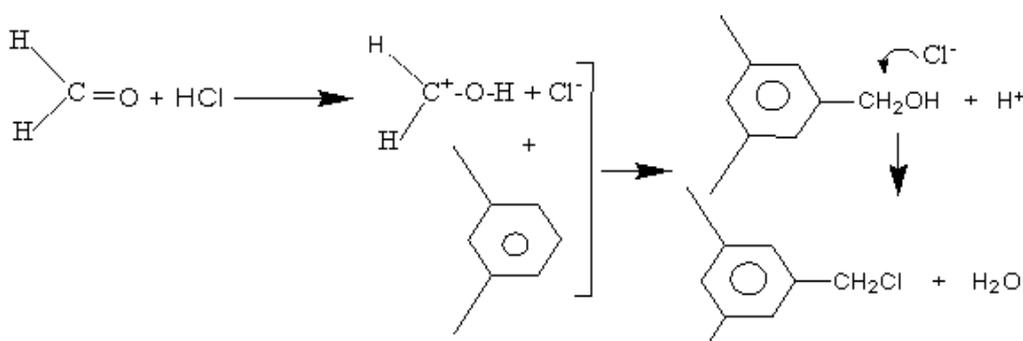
Les solvants fréquemment utilisés sont l'acide acétique, diéther, dioxane, diméthylméthane, tétrachlorure de carbone, chloroforme, chlorure d'éthylène, nitrobenzène et bisulfure de carbone [34].

La chlorométhylation catalysée par les acides de Lewis est très intéressante, elle permet en particulier l'activation du formaldéhyde. Cependant ces catalyseurs souffrent de problème de la difficulté de la récupération du catalyseur, ainsi qu'au risque environnemental dû à la contamination par le chlore. Actuellement il est essayé de remplacer les acides de Lewis par l'utilisation d'autres catalyseurs moins dangereux mais surtout plus efficaces tels que: les liquides ioniques et les métaux rares [39].

#### III.3.1.4. Mécanisme de chlorométhylation :

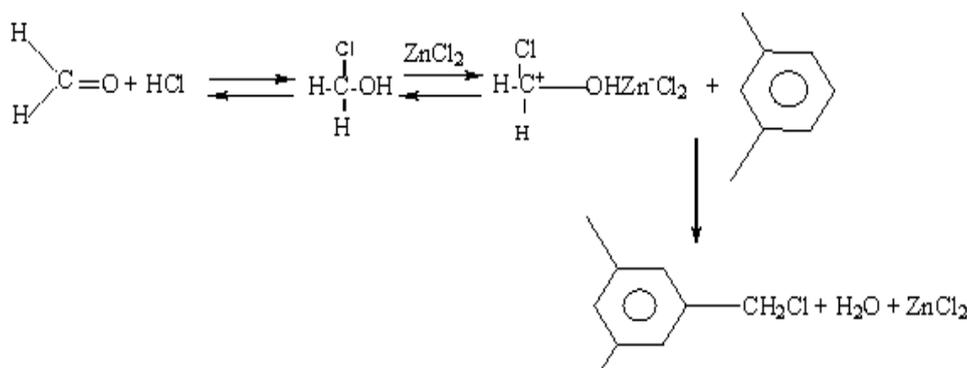
La réaction de chlorométhylation se déroule d'une façon réussie en utilisant le formaldéhyde, la formaline, le trioxane et le chlorométhylacétate. Dans la plupart des cas le polymère formaldéhyde (paraforme) se décompose en donnant des fragments contenant l'unique atome de carbone responsable de l'attaque de noyau aromatique et mènera à la formation du groupement chlorométhylé [17].

Le mécanisme de chlorométhylation est resté longtemps mal défini, car la nature exacte du substituant électrophile n'a pas été clairement établi. Les groupements  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  et  $^+\text{CH}_2\text{Cl}$  sont fréquemment suggérés comme espèces réactives. Selon les auteurs qui soutiennent la formation de l'intermédiaire hydroxyalkyle [37], le mécanisme proposé est le suivant :



**Figure III.8 :** Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le  $^+\text{CH}_2\text{OH}$  [17].

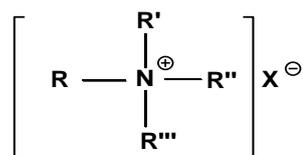
Par contre ceux qui soutiennent la formation du cation chlorométhylé [40] proposent le mécanisme suivant :



**Figure III.9 :** Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>Cl [17].

### III.3.2. Réaction de quaternisation :

La réaction de quaternisation ou quaternation consiste à synthétiser des sels d'ammoniums quaternaires, par traitement d'une amine grasse tertiaire à l'aide d'un agent de quaternisation qui peut être : le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de benzyle, le diméthyle sulfate, etc. [33, 34]. Ils ont la formule générale:

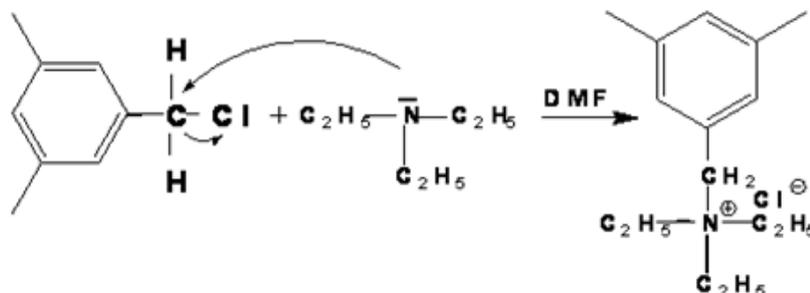


**R** est le radical gras à longue chaîne ayant de 10 à 18 carbones ;

**R', R''** et **R'''** des groupes méthyle, éthyle, de benzyle ou dérivés de l'oxyde d'éthylène ;

**X** un anion, en général chlorure ou bromure.

La quaternisation est une réaction de substitution nucléophile où l'atome du composé chloré est remplacé par amine tertiaire, elle se déroule selon le mécanisme suivant:

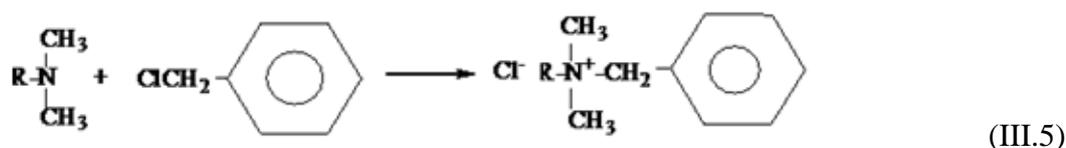


**Figure III.10 :** Mécanisme de quaternisation [17].

Les amines primaires et secondaires sont quaternisées par méthylation au chlorure de méthyle en excès. La réaction est déplacée par élimination en continu de l'acide chlorhydrique formé.



Prenant comme exemple de réaction de quaternisation, le diméthyl-laurine quaternisé à l'aide du chlorure de benzyle donne le chlorure de lauryl-diméthyl benzylammonium qui est un bactéricide bien connu sous le nom de chlorure de benzalkonium dans les pharmacopées [35]:



### III.3.2.1. Différents paramètres influent le déroulement de la quaternisation :

- ✓ Le passage d'une amine tertiaire à un sel d'ammonium quaternaire, en présence d'un halogénure, se fait dans un solvant polaire (l'acétone, DMF...).
- ✓ La vitesse de réaction est fonction de la nature de l'halogénure (I < Br < Cl). Seuls, les halogénures aromatiques activés par des groupes électroattracteurs sur le cycle comme le bromure de 2,4-dinitrobenzène permettent la réaction [41].
- ✓ L'augmentation du radical et ses ramifications diminue la vitesse de quaternisation. Les triarylamines sont très difficilement alkylées.
- ✓ Des réactions parasites accompagnent souvent la réaction principale : il s'agit de formation d'alcènes par élimination de HX de l'halogénure(A) et transalkylation (B).

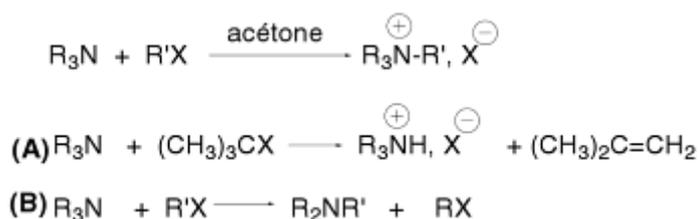


Figure III.10 : Réactions parasites de la réaction de quaternisation (A, B) [41].

Dans ce chapitre le travail expérimental consiste à la:

- Caractérisation des coupes pétrolières utilisées comme matières premières dans la synthèse par des méthodes spectroscopiques (UV-visible, IR).
- Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par la synthèse classique à partir des trois coupes pétrolières (solvant léger, kérosène et platformat).
- Caractérisation des produits chlorométhylés obtenus à partir de la réaction de chlorométhylation par des méthodes spectroscopiques (UV-visible, IR).
- Caractérisation des produits de quaternisation finales par des méthodes de spectroscopies (UV-visible, IR) et des méthodes chimiques (point de fusion et la concentration micellaire critique CMC).
- Détermination de taux de chlorure contenu dans les produits chlorométhylés.
- Comparaison entre la quantité de tensioactif produite par synthèse classique et celle produite par synthèse avec irradiation micro-ondes.

#### **IV.1. Matières premières et réactifs :**

##### **IV.1.1. Matières premières :**

Trois coupes pétrolières sont utilisées comme matière première de synthèse : Solvant léger (SL), Kérosène (KE) et le Platformat (PF). Ces coupes sont obtenues par distillation atmosphérique du pétrole brut provenant du gisement de Hassi Messaoud et fournis par la raffinerie d'Alger.

Les coupes pétrolières ont été caractérisées par spectroscopies UV-visible et IR.

##### **IV.1.2. Réactifs chimiques :**

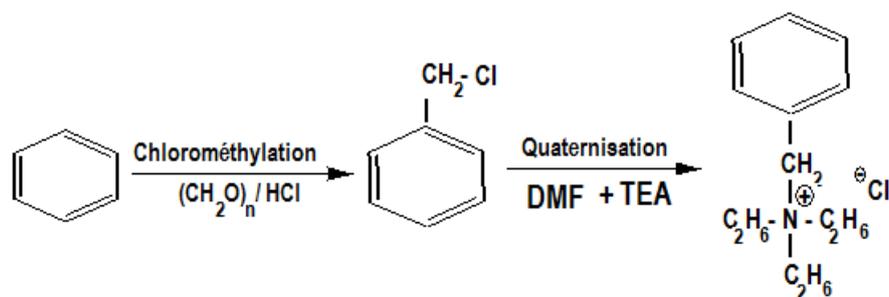
Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail, sont consignés dans le tableau (IV.1) qui suit :

**Tableau IV.1** : Produits utilisés et leur origine.

Produit	Masse molaire (g/mole)	Densité	Origine
Paraformaldéhyde	/	0,95	Biochem Chemopharma
Acide chlorhydrique 37%	36.46	1.19	Panreac
Chlorure de zinc anhydre	136.28	/	Panreac
Acide acétique glacial	60	/	Gifrer, Barbezat
Chlorure de sodium	58.44	/	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	98	1.83	Panreac Quimica
Pyridine	79.40	0.981	Fluka
Triéthylamine (TEA)	101.19	0.98	Fluka
N-diméthylformamide (DMF)	73.10	0.99	Sigma-Aldrich
Ethanol 96%	46.07	0.96	Sigma-Aldrich
Acétone	58.08	0.998	Biochem Chemopharma
Acide sulfurique	98.08	1.83	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent	169.87	0.998	Janssen Chimica

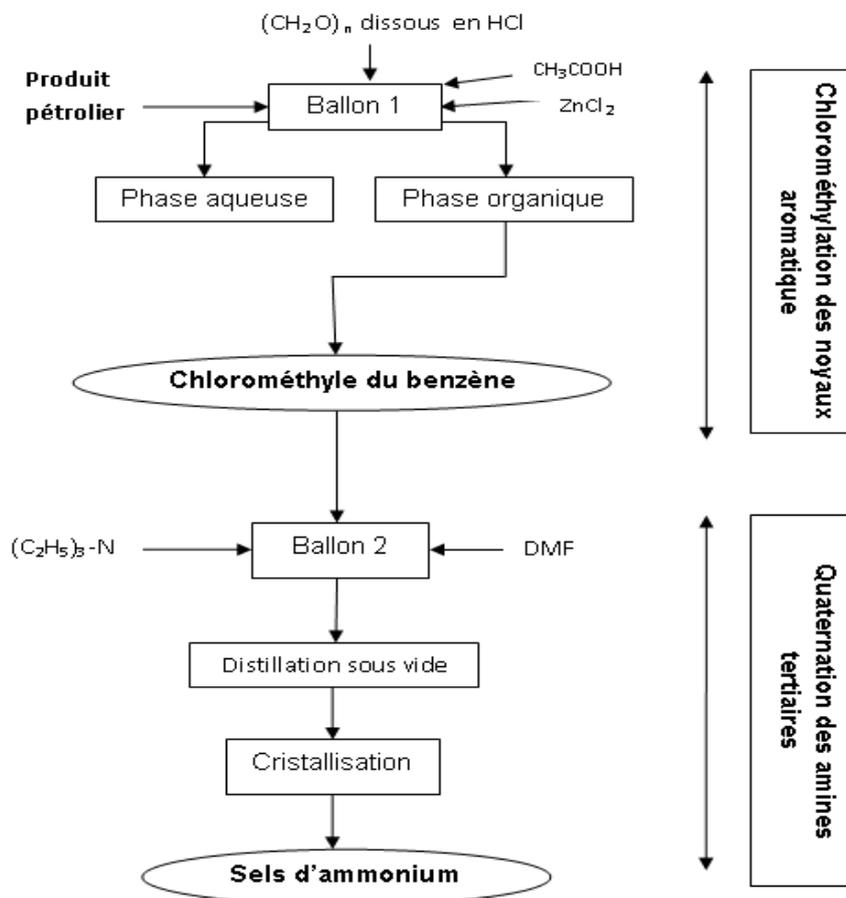
#### IV.2. Synthèse classique des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers :

Les sels d'ammonium quaternaire sont des tensioactifs cationiques, contenant généralement dans leur structure un atome d'azote « N » quaternaire. Ils sont obtenus par quaternisation des amines tertiaires [16]. Les étapes expérimentales de synthèse du tensioactif sont schématisées sur la figure (IV.1).



**Figure IV.1** : Etapes opératoires de la synthèse classique des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers.

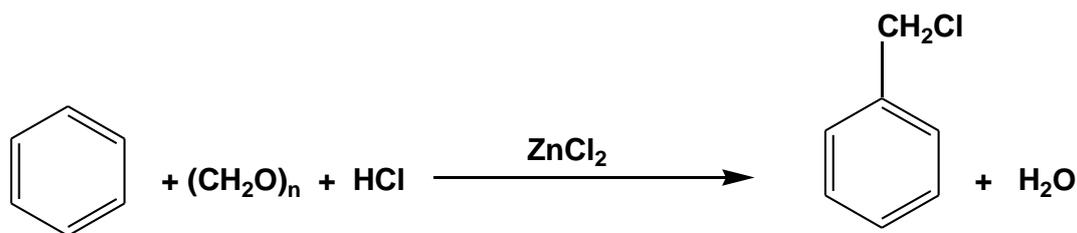
La synthèse donc nécessite deux réactions chimiques successives une chlorométhylation et une quaternation. La figure (IV.2) schématise le procédé général de synthèse des sels d'ammonium à base de coupe pétrolière :



**Figure IV.2 :** Procédé général de la synthèse classique de sel d'ammonium quaternaire à base de produit pétrolier.

#### IV.2.1. Réaction de chlorométhylation :

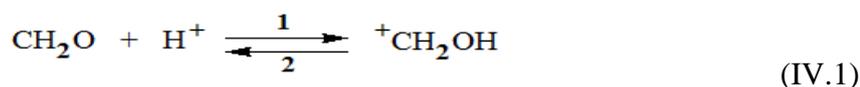
La réaction de chlorométhylation est une réaction de substitution électrophile (SE) qui consiste à greffer des groupements chlorométhylés ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) sur les noyaux aromatiques, la méthode de chlorométhylation qu'on a utilisé est réalisée en présence de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique (figure (IV.3)).



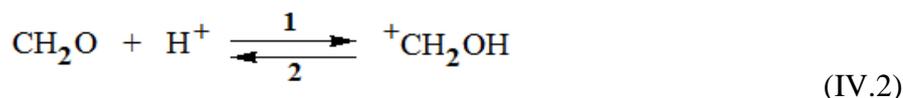
**Figure IV.3** : Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde /acide chlorhydrique.

#### IV.2.1.1. Conditions opératoires :

- En absence d'**acide chlorhydrique**, la réaction de chlorométhylation ne se produit pas. Il n'ya pas la protonation du formaldéhyde, d'où l'absence de l'hydroxyméthyle, qui est la substance électrophile responsable de la réaction de chlorométhylation [39, 42].

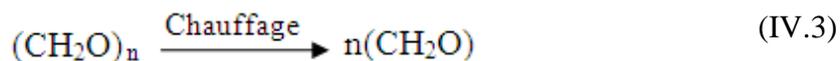


- Le formaldéhyde possède le carbone qui est le cœur de la réaction de chlorométhylation. En absence de paraformaldéhyde il n'y a pas de réaction. En augmentant la quantité de paraformaldéhyde, il y aura la formation d'autres produits [16].
- La **présence de HCl gazeux** pendant la réaction fait augmenter l'acidité du milieu ce qui favorise la formation de la substance électrophile (Sens 1) [16].



- La réaction de chlorométhylation nécessite l'**ajout du catalyseur**. Le chlorure de zinc est le catalyseur le plus approprié en milieu acide chlorhydrique. La quantité de  $\text{ZnCl}_2$  joue un rôle significatif dans la réaction de chlorométhylation. Elle permet d'accélérer le mécanisme de la réaction (facilite la formation de réactif l'électrophile) [37, 42].
- Le **temps de réaction** dépend des quantités de réactifs et surtout celle du catalyseur (l'ajout du catalyseur fait diminuer la durée de réaction) et plus le temps de la réaction augmente plus de sites substitués sont obtenus (bisubstitution et trisubstitution) [16].
- L'**acide acétique** joue un rôle de solvant au cours de la réaction, il améliore à la fois la solubilité (homogénéisation du milieu réactionnel) et le contact entre les réactifs d'un côté et augmente l'acidité du milieu d'une autre côté [34, 36].

- Pour des concentrations bien définies de réactif et un temps de réaction suffisant, l'augmentation de **la température** fait augmenter le greffage des groupements chlorométhylés, ce qui permet d'accélérer la substitution électrophile. A des températures plus élevées, il y a une compétition entre la réaction de chlorométhylation et d'autres réactions secondaires [42]. La dépolymérisation du paraformaldéhyde nécessite un simple chauffage à des températures moyennement élevée [35].



- Le volume optimal de produit pétrolier pour obtenir un bon rendement de chlorométhylation est de 50mL [16].

Les conditions favorables à une chlorométhylation avec un minimum de produits secondaires et un maximum de produit chlorométhylé selon les critères au-dessus ont été optimisées dans un travail précédent qui fait partie du même projet de recherche [16]. Les conditions sont résumées comme suit :

- Barbotage avec HCl gazeux.
- 5g de ZnCl<sub>2</sub>.
- t = 2h.
- T = 50°C.
- 1mL de CH<sub>3</sub>COOH, 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde et 50 mL de produit pétrolier (SL, KE et PF).

La synthèse de chaque sel a été faite séparément des autres sels, commençant tout d'abord par la synthèse à base de solvant léger pour obtenir à la fin le tensioactif cationique symbolisé « TCSL ». Ensuite la deuxième synthèse à base de kérosène pour obtenir le tensioactif cationique « TCKE ». Arrivant à la synthèse en utilisant le platformat comme matière première et obtenir le « TCPF ».

La matière première (SL, KE ou PF) est le seul paramètre qui change d'une synthèse à l'autre, les autres paramètres sont inchangeables.

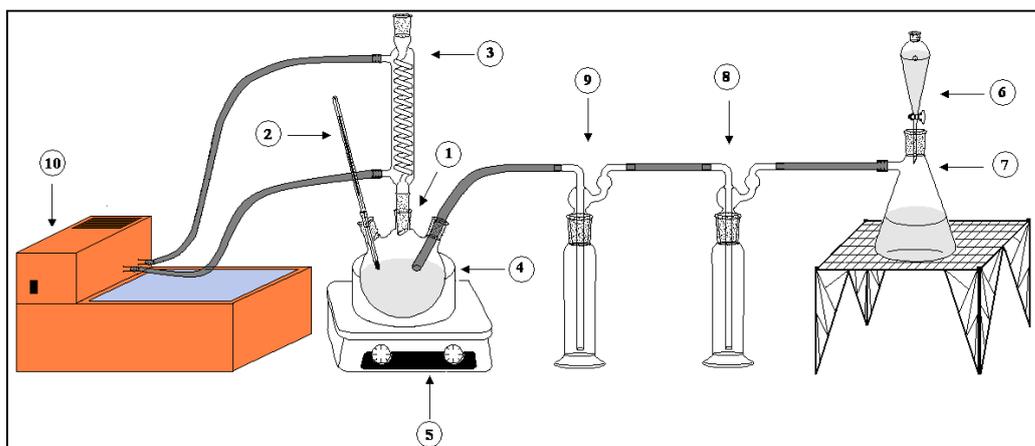
#### IV.2.1.2. Mode opératoire :

La réaction de chlorométhylation a été réalisée en faisant dissoudre 4g de paraformaldéhyde dans 15mL d'acide chlorhydrique concentré dans un ballon tricol. On

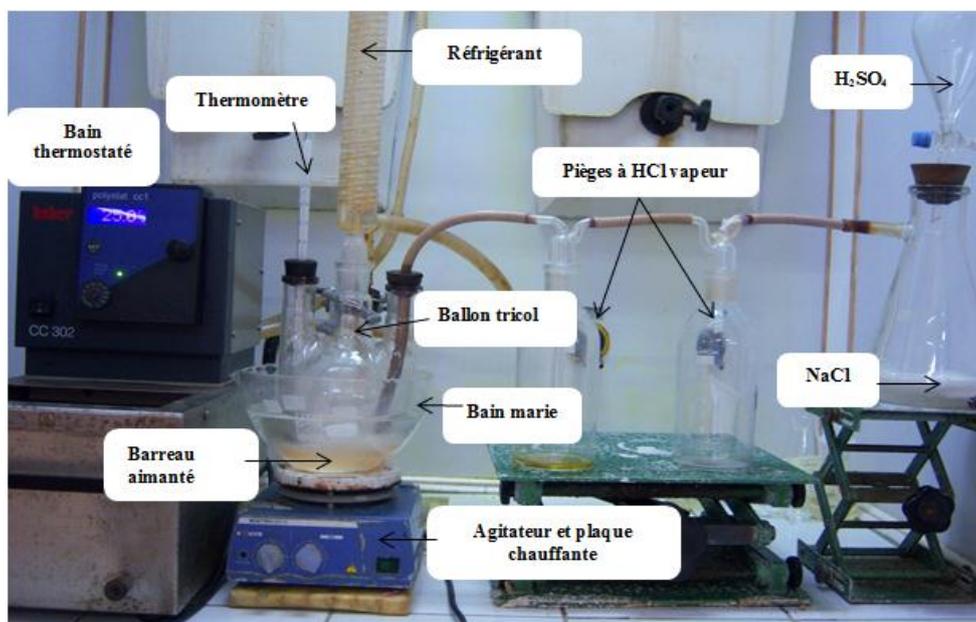
additionne 1mL d'acide acétique glacial avec 5g du  $ZnCl_2$  comme catalyseur. Une fois le mélange agité sous reflux et chauffé jusqu'à  $50 \pm 1^\circ C$ , 50mL de la coupe pétrolière y est ajoutée, en faisant barboter le long du temps de réaction (2heures) avec de l'acide chlorhydrique gazeux, produit à partir de NaCl et  $H_2SO_4$  (123,42 g NaCl, 180mL  $H_2SO_4$ ). Les produits chlorométhylés sont ensuite caractérisés par spectroscopies UV et IR.

#### IV.2.1.2. Dispositif expérimental de chlorométhylation :

Le dispositif expérimental de chlorométhylation est illustré sur la figure (IV.4).



**Figure IV.4 :** Dispositif expérimental de chlorométhylation : 1) Ballon tricol à 500mL; 2) Thermomètre ; 3) Réfrigérant ; 4) Bain marie ; 5) Plaque chauffante ; 6) Ampoule à décanter ; 7) Fiole à vide ; 8) Piège de HCl gazeux ; 9) Absorbant de  $H_2SO_4$  ; 10) Bain thermostaté.



**Figure IV.5 :** Photo de dispositif expérimental de chlorométhylation au sein du laboratoire.

### IV.2.2. Réaction de quaternisation :

La quaternation est une réaction de substitution bimoléculaire (S<sub>N</sub>2) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire, elle se déroule selon le mécanisme suivant :

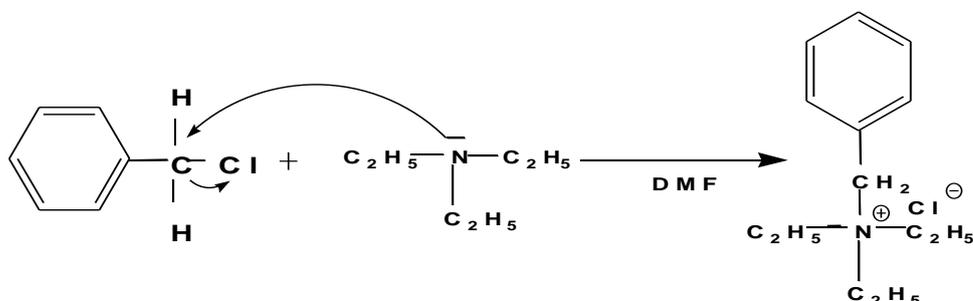


Figure IV.6: Mécanisme réactionnel de la quaternisation.

#### IV.2.2.1. Conditions opératoires :

La réaction de quaternisation est réalisée dans les conditions opératoires suivantes optimisées dans un travail précédant [16] :

- 10 mL de produit chlorométhylé (TCSL, TCKE, TCPF).
- 10 mL de N-diméthylformamide.
- 20 mL de triéthylamine.
- T=55°C.
- t=1h.

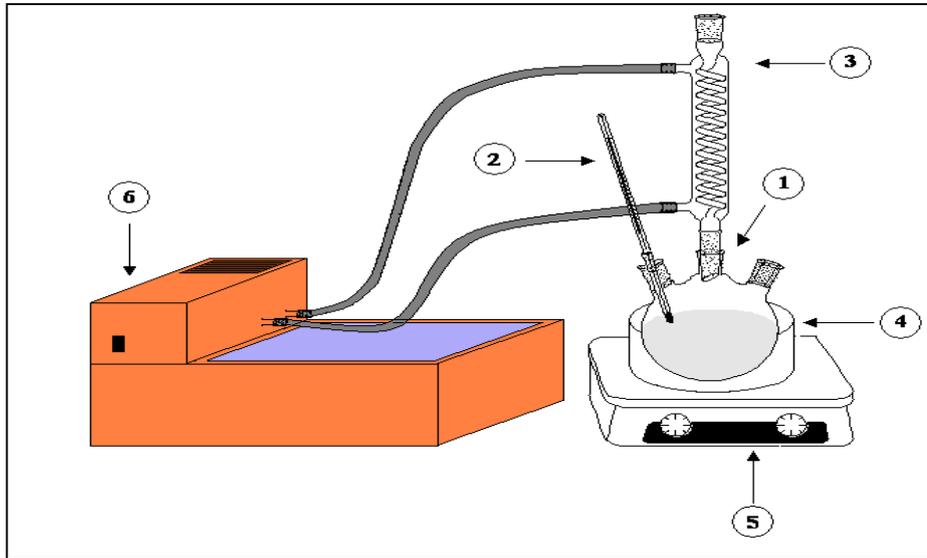
#### IV.2.2.2. Mode opératoire :

On fait dissoudre 10mL d'halogénure d'alkyle (produit chlorométhylé) produit par la réaction de chlorométhylation dans 20mL de N-diméthylformamide. On met le tout sous agitation puis on ajoute 10mL de triéthylamine. On chauffe le mélange réactionnel sous reflux jusqu'à la température de réaction  $55 \pm 1$  °C pendant 1h.

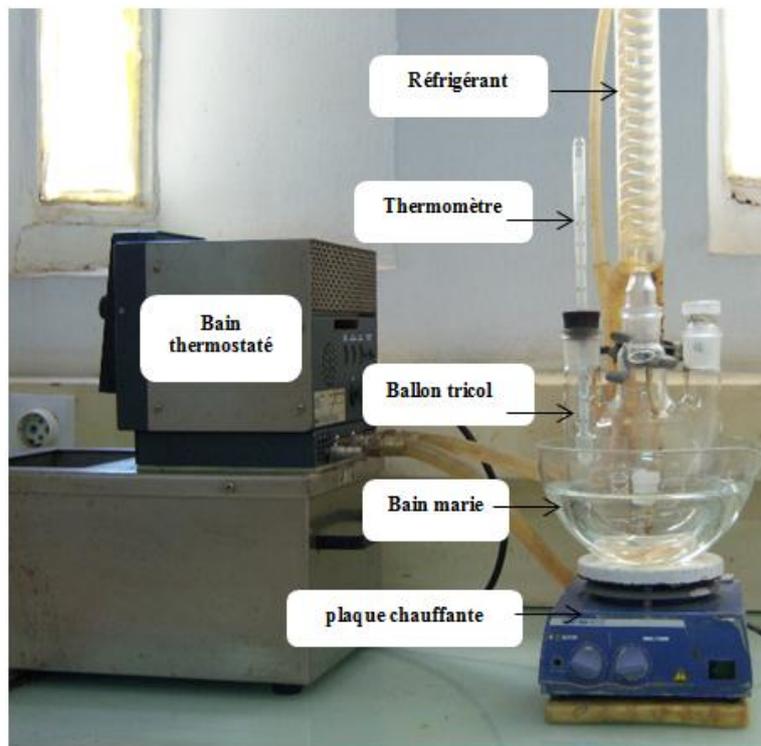
On fait subir à la masse réactionnelle obtenue les traitements suivants : une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant et une cristallisation dans un solvant approprié (acétone) pour purifier le produit de synthèse. Les cristaux obtenus ont été analysés par spectroscopie UV-visible et IR.

### IV.2.2.3. Dispositif expérimental de quaternisation :

L'installation expérimentale de quaternation utilisée est représentée sur la figure (IV.7).



**Figure IV.7 :** Dispositif expérimental de quaternation. 1) Ballon tricol à 500mL; 2) Thermomètre ; 3) Réfrigérant ; 4) Bain marie ; 5) Plaque chauffante ; 6) Bain thermostaté.



**Figure IV.8:** Photo de dispositif expérimental de quaternation.

### **IV.3. Caractérisation des produits pétroliers, produits chlorométhylés et les sels synthétisés :**

#### **IV.3.1. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques :**

On utilise ces méthodes spectroscopiques pour analyser: Les 3 coupes pétrolières (SL, KE et PF), les 3 produits chlorométhylés et les 3 tensioactifs synthétisés.

##### **IV.3.1.1. Spectroscopie UV-visible :**

La spectroscopie UV-Visible est indispensable pour une approche expérimentale d'identification de la nature de la liaison et de la détermination de la concentration de composés en solution, mais elle est pauvre en information structurale. La spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière.

La détermination de l'absorption maximale a été réalisée en faisant un balayage des longueurs d'onde. L'appareil utilisé est du type SHIMADZU 1700. Des cellules de 1cm<sup>3</sup> ont été remplies des échantillons à analyser (produits pétroliers, produits chlorométhylés et des solutions des sels très diluées). Etant donné que les échantillons sont incolores, le balayage a été effectué dans le domaine de l'UV proche.

##### **IV.3.1.2. Spectroscopie IR :**

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes idéales pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Les nombres d'ondes auxquels l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Le pastillage de nos produits synthétisés dans du bromure de potassium nous a permis de les caractériser en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900. On a aussi analysé les produits pétroliers (SL, KE et PF) et les produits chlorométhylés (PCSL, PCKE et PCPF) par IR dans de pastille de KBr.

Au cours de notre étude la FTIR nous permettra de caractériser qualitativement les matières premières et les produits de réactions.

### **IV.3.2. Caractérisation par des méthodes physico-chimiques :**

#### **IV.3.2.1. Détermination du point de fusion :**

La mesure du point de fusion a été faite à l'aide d'un appareil de plaque chauffante de BOËTIUS à lamelle.

#### **IV.3.2.2. Détermination de la concentration micellaire critique :**

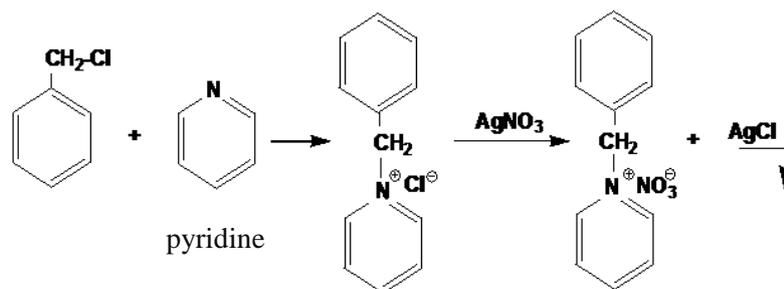
La détermination de la concentration micellaire critique peut se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils. Parmi les méthodes les plus rapides et précises, on trouve la méthode conductimétrique. La concentration micellaire critique a été déterminée en mesurant les conductivités de différentes concentrations. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour la mesure est un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments.

### **IV.4. Dosage des chlorures :**

Ce dosage sert à déterminer la concentration des chlorures contenus dans les produits chlorométhylés à base de solvant léger, kérosène et platformat en utilisant la méthode de MOHR, dont on ajoute un ion (contenu dans une solution) qui formera un composé insoluble avec l'ion à doser. Ici, au lieu de peser la masse de précipité formé, on relève le volume ajouté du produit provoquant la précipitation totale; ce dernier est repéré par l'apparition d'un précipité.

Ce dosage se fait à l'aide d'une solution aqueuse d' $\text{AgNO}_3$  immiscible avec les produits chlorométhylés (organiques), ce qui nécessite le transfert des chlorures de la phase organique (produits chlorométhylés) en phase aqueuse miscible avec la solution des nitrates d'argent.

Le dosage des groupes chlorométhylés ( $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ ) peut être effectué suite à une réaction des produits chlorométhylés avec de pyridine, qui conduit à l'apparition des sels portants les ions chlorures et solubles dans l'eau. Suite au dosage des sels avec le nitrate d'argent on obtiendra un précipité blanc d' $\text{AgCl}$  témoignant de la liaison entre les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , en suivant les étapes de la figure (IV.9).



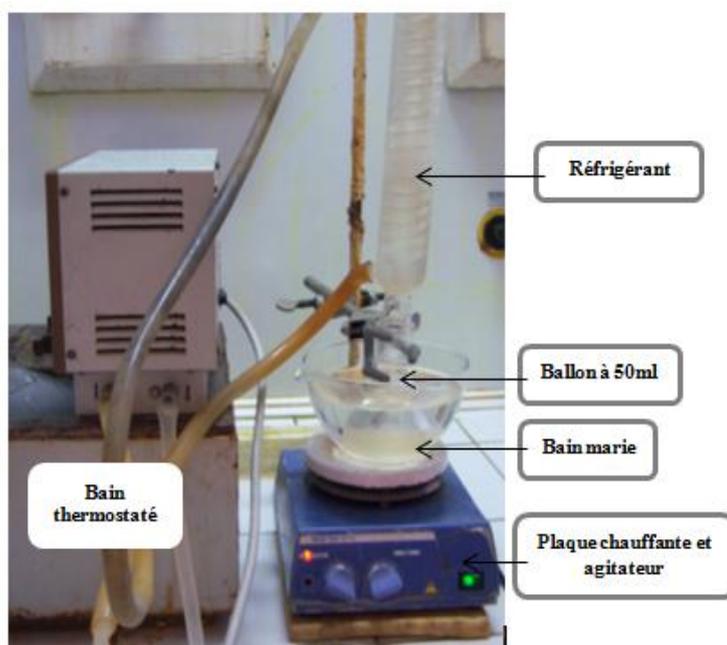
**Figure IV.9 :** Extraction et dosage des ions de chlorure.

#### IV.4.1. Mode opératoire :

Dans un ballon de 50 mL, on mélange 10 mL d'une solution du produit à tester, avec 10 mL de pyridine. On chauffe le mélange sous reflux à 40°C, et sous agitation jusqu'à la précipitation d'un sel. La réaction dure pendant 2h. On fait dissoudre ensuite le sel dans l'eau distillée et on sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation. On prend la phase aqueuse à laquelle on y ajoute goutte à goutte une solution de  $\text{AgNO}_3$ , jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc d' $\text{AgCl}$ . On note le volume ajouté d' $\text{AgNO}_3$ .

#### IV.4.2. Dispositif expérimental :

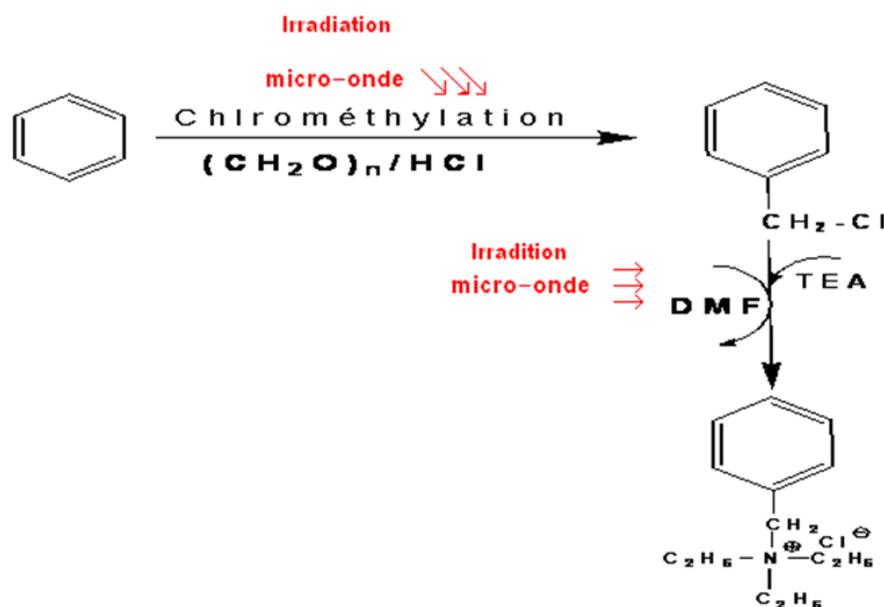
L'installation expérimentale utilisée pour l'extraction des ions chlorure suite à une réaction des produits chlorométhylés et la pyridine est représentée sur la figure (IV.10).



**Figure IV.10 :** Photo de dispositif d'extraction des ions chlorure.

#### IV.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaires par irradiation microonde :

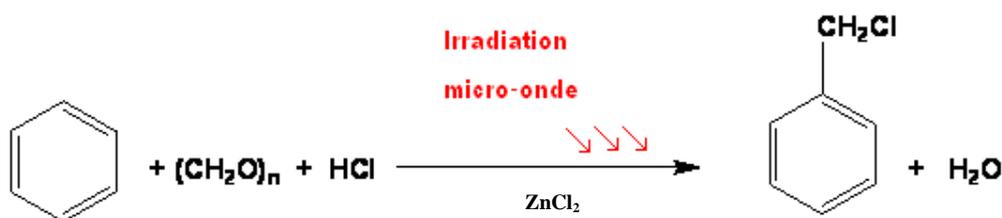
On vise à synthétiser un tensioactif à base d'un produit pétrolier par la méthode de synthèse par irradiation microonde (on choisit le platformat comme matière première), passant par les mêmes réactions (chlorométhylation et quaternisation). Ensuite, on comparera la quantité obtenue par cette synthèse avec celle obtenue par synthèse classique.



**Figure IV.11** : Etapes opératoires de la synthèse par irradiation microonde des sels d'ammonium quaternaire.

##### IV.5.1. Réaction de chlorométhylation :

Elle se fait avec les mêmes conditions opératoires que la chlorométhylation classique sauf qu'on remplace ici le chauffage classique et l'agitation par une radiation microonde.



**Figure IV.12** : Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde /acide chlorhydrique sous irradiation microonde.

Les conditions opératoires ont été optimisées dans un travail qui fait partie du même projet de recherche, sauf qu'on garde toujours le même catalyseur ( $\text{ZnCl}_2$ ) avec la même quantité utilisée dans la synthèse classique :

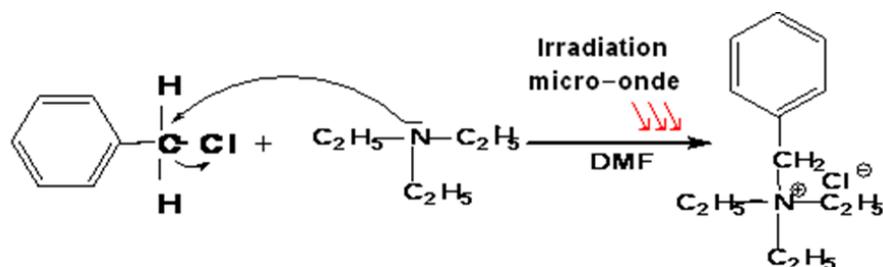
- $t = 3\text{min}$ .
- Puissance = 300 watt.
- 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde, 5g de  $\text{ZnCl}_2$  et 50ml de platformat.

#### VI.5.1.1. Mode opératoire :

Dans un ballon à 500mL, on introduit 4g de paraformaldéhyde, 15 ml de HCl et on le place dans un four à microonde pendant 1min sous une puissance de 300 W. Ensuite, on ajoute 5g de  $\text{ZnCl}_2$ , 1mL d'acide acétique glaciale et 50mL de produit pétrolier (PF), on règle le réacteur sous 300watt pour une durée de 3min.

#### IV.5.2. Réaction de quaternisation:

Les mêmes conditions de la réaction de quaternisation de la synthèse classique sont utilisées, on remplace seulement le chauffage et l'agitation par irradiation micro-onde.



**Figure IV.13** : Mécanisme réactionnel de la quaternisation sous irradiation micro-onde.

Les conditions opératoires ont été optimisées par un travail déjà effectué:

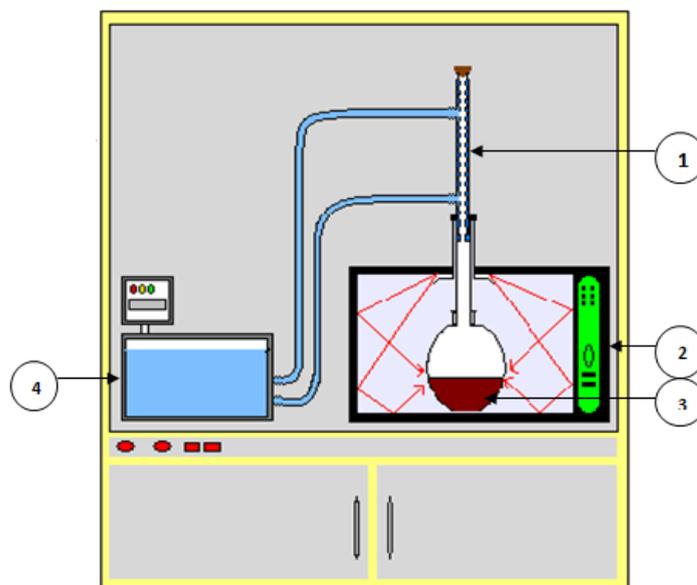
- $t = 3\text{min}$ .
- Puissance = 300 watt.
- 10 mL produit chlorométhylé, 10mL TEA, 10mL DMF.

#### VI.5.2.1. Mode opératoire :

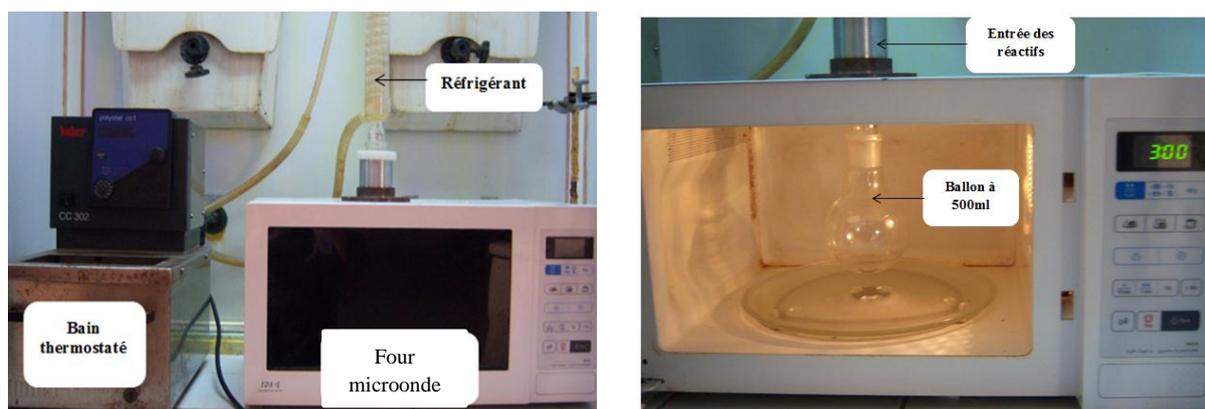
Dans un ballon à 500mL, on solubilise 10mL de produit chlorométhylé dans 20mL de DMF en ajoutant 10mL de TEA. On place le ballon dans le réacteur microonde pendant 3min sous une puissance de 300 W.

Le mélange réactionnel récupéré subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé et une cristallisation dans un solvant approprié (acétone) pour purifier le produit de synthèse. Les cristaux obtenus ont été pesés.

### VI.5.3. Dispositif expérimental :



**Figure IV.14 :** Dispositif de la chlorométhylation et quaternation : 1) réfrigérant, 2) réacteur microonde, 3) réactifs, 4) bain thermostaté.



**Figure IV.15 :** Photos de dispositif expérimental de la synthèse par microonde.

Dans ce chapitre on va exposer tous les résultats obtenus concernant la caractérisation des produits pétroliers, des produits chlorométhylés et des sels d'ammonium quaternaire synthétisés. On va déterminer aussi les taux de chlorure contenus dans chaque produit chlorométhylé. En terminant avec une comparaison de la quantité de produit synthétisé par les deux méthodes de synthèse.

## V.1. Caractérisation des produits pétroliers :

### V.1.1. Analyse des produits pétroliers par spectroscopie UV:

L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif. La figure (V.1) représente les spectres UV d'adsorption de solvant léger, kérosène et le platformat. L'analyse de ces spectres montre l'existence des bandes d'adsorption situées dans le domaine 260-280 nm, ce qui confirme la présence des noyaux aromatiques [43].

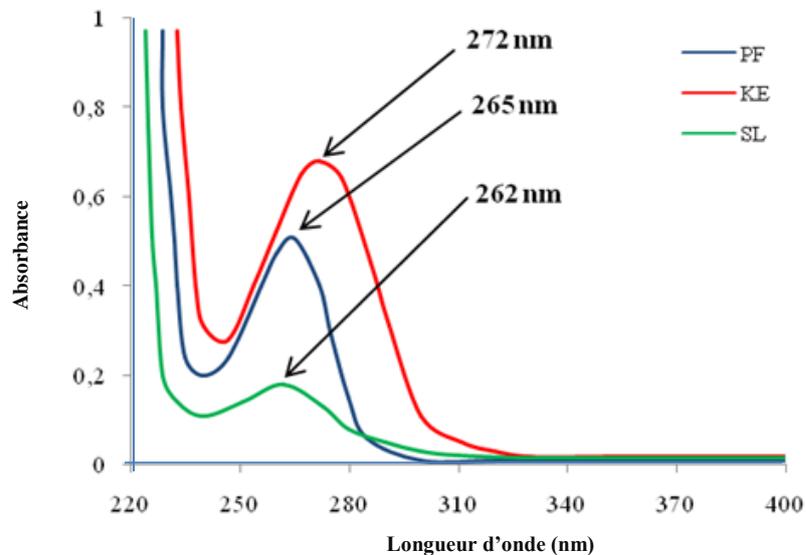


Figure V.1: Spectres UV des produits pétroliers.

### V.1.2. Analyse des produits pétroliers par spectroscopie IR:

Les trois coupes pétrolières (SL, KE et PF) matières premières de synthèse, ont été analysées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduit sur les figures (V.2), (V.3) et la figure (V.4). Les tableaux (V.1) et (V.2), résumant les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité correspondante aux différentes vibrations des molécules des produits pétroliers. L'existence de ces différentes bandes d'adsorption témoigne de la

présence des trois familles d'hydrocarbures dans les trois produits pétroliers utilisés. Les résultats confirment surtout la tendance paraffinique.

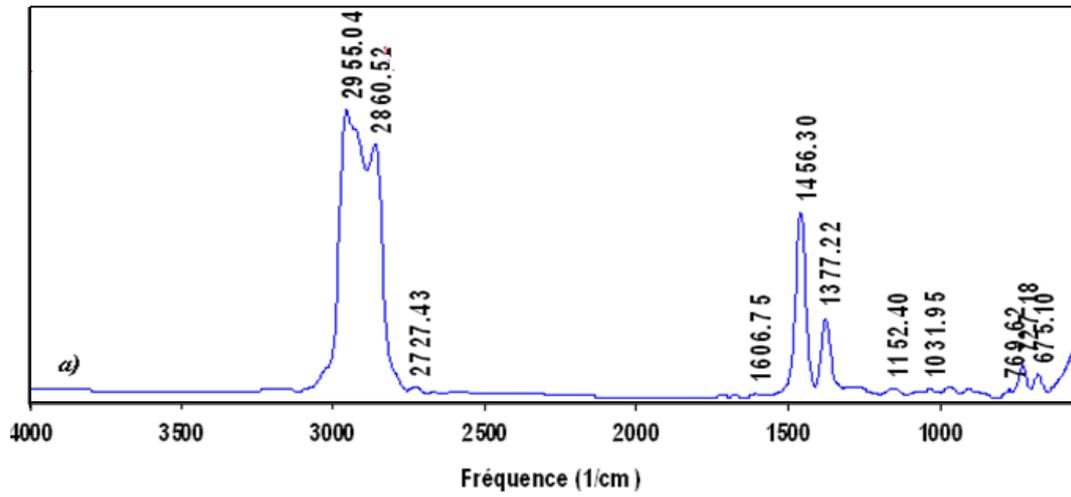


Figure V.2 : Spectre IR de solvant léger.

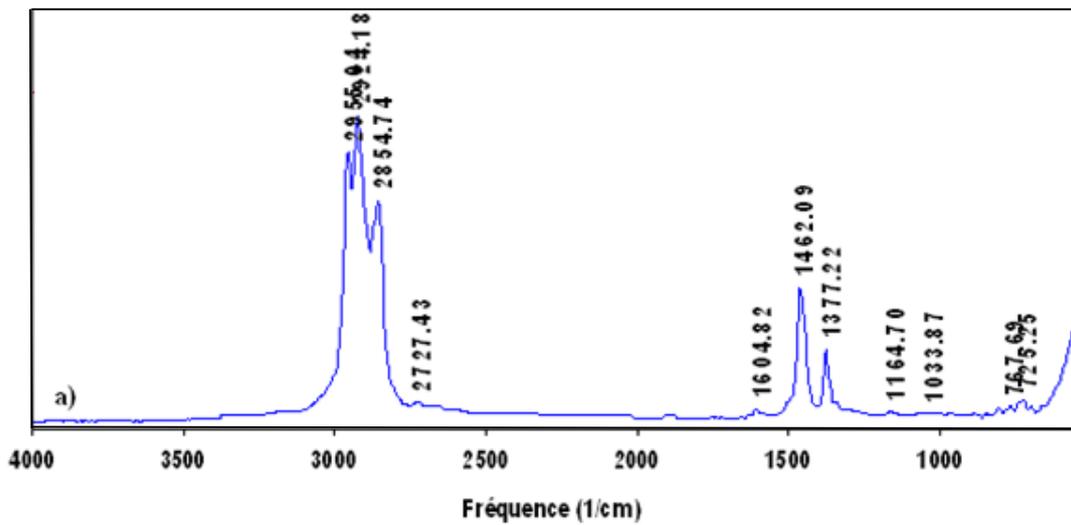
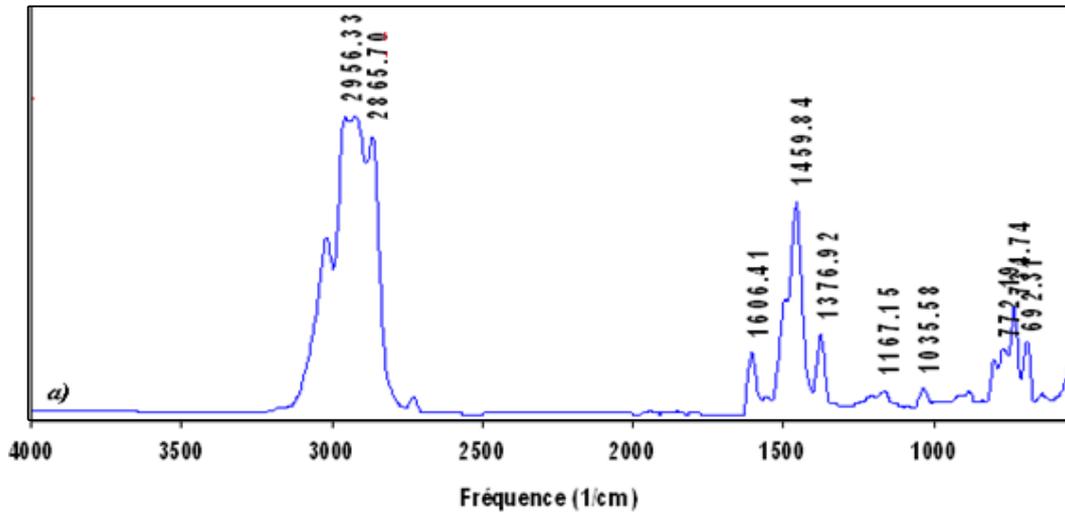


Figure V.3 : Spectre IR de kérosène.



**Figure V.4 :** Spectre IR de platformat.

L'interprétation des spectres infrarouges repose essentiellement sur la détection de pics caractéristiques et leurs attributions à des composés hydrocarbures. En ce qui nous concerne, nos produits ont présenté des pics essentiellement dans les régions suivantes :

- **2955.04 à 2956.33 cm<sup>-1</sup>** : bande d'adsorption indiquant la présence des composés paraffiniques à chaîne linéaire qui présente une grande proportion.
- **1456.30 à 1462.09 cm<sup>-1</sup>** : bande d'adsorption indiquant la présence des composés naphténiques à chaîne linéaire.
- **1604.82 à 1606.75 cm<sup>-1</sup>** : bande d'adsorption indiquant la présence des composés aromatiques en faible quantité par rapport aux deux précédents.

Comparant la proportion en aromatique, on classe les coupes pétrolières par ordre décroissant comme suite : platformat > kérosène > solvant léger.

**Tableau V.1.** Les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers [41].

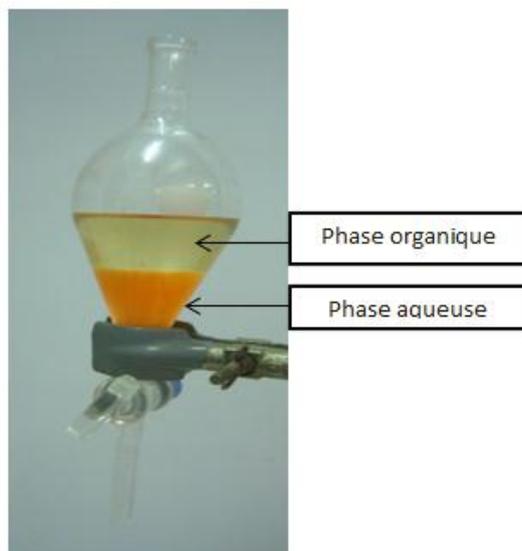
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison ou groupement	Composés	Type de vibration	Intensité	Produits pétroliers
1167.15 1164.70 1152.40	C-H	Paraffiniques à chaîne ramifiée	Déformation symétrique	moyenne	PF KE SL
1376.92 1377.22 1377.22					PF KE SL
1459,84 1462.09 1456.30	C-H	Naphténiques	Déformation symétrique	moyenne	PF KE SL
1035.58 1033.87 1031.95	S=O	Les sulfures	Allongement	moyenne	PF KE SL
692.31 698.25 675.10	C-H	Aromatiques	Déformation symétrique	variable	PF KE SL
772.19 767.69 769.62					PF KE SL
1606.41 1604.82 1606.75	C=C		Allongement	variable	PF KE SL
734.74 725.25 727.18	C-C		Vibration de balancement	moyenne	PF KE SL
2730.70 2727.43 2727.43	C-H	Paraffiniques à chaîne linéaire	Allongement	moyenne	PF KE SL
2865.70 2854.74 2860.52					PF KE SL
2956.33 2955.04 2955.04					PF KE SL

**Tableau V.2 :** Nombres d'ondes, type de liaison et mode de vibration [41].

Composés		Liaison	Bande caractéristique (cm <sup>-1</sup> )	Assignement
Aldéhyde		C=O	1680-1705	Allongement
		C-H	1388-1392	Allongement
Ester		C=O	1715-1740	Allongement
		C-O	1160-1300	Allongement
Acide carboxylique	R-COOH	-OH	2900-3100	Allongement
		C=O	1700-1725	Allongement
		-OH	1395-1440	Déformation
		C-O	1211-1320	Allongement
		-OH	875-960	Déformation de -OH en dehors du plan
	COO <sup>-</sup>	C=O	1540-1650	Allongement asymétrique
		C=O	1335-1450	Allongement symétrique
Alcools	O-H	3200-3450	OH lié intermoléculaire (forte et large)	

## V.2. Caractérisation des produits chlorométhylés :

Après deux heures de réaction, on a laissé les produits de chlorométhylation se décanter, deux phases apparaissent, une inférieure aqueuse de couleur orange claire et l'autre organique transparente figure (V.5) (le même aspect est obtenu pour les trois produits chlorométhylés TCSL, TCKE et TCPF). Les deux phases obtenues ont été analysées par spectroscopie IR. La phase organique a été analysée aussi par la spectroscopie UV-visible.

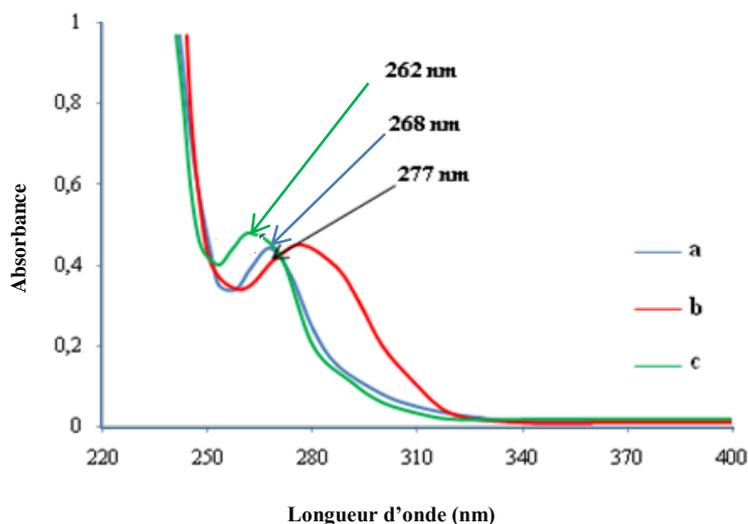


**Figure V.5 :** Schéma représentant les deux phases de la chlorométhylation.

Dans toutes les manipulations de chlorométhylation, l'analyse de la phase aqueuse inférieure par IR montre l'absence de groupe chlorométhylé caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine ( $1260-1265\text{cm}^{-1}$ ) [16].

### V.2.1. Analyse des produits chlorométhylés par spectroscopie UV :

Les spectres UV obtenus sont représentés à la figure (V.6) suivante :



**Figure V.6 :** Spectre UV des produits chlorométhylés à base de : a) Platformat, b) Kérosène, c) Solvant Leger.

Les spectres présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 260-280 nm : ce qui confirme toujours, en référant à la littérature, la présence des composés aromatiques.

### V.2.2. Analyse des produits chlorométhylés par spectroscopie IR:

L'analyse spectroscopique des produits chlorométhylés est donnée ci-dessous :

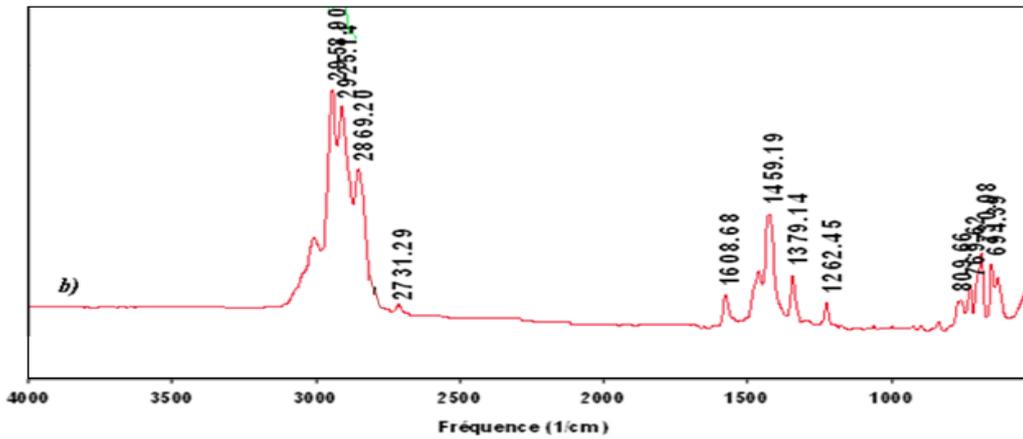


Figure V.7 : Spectre IR de produit chlorométhylé à base de solvant léger.

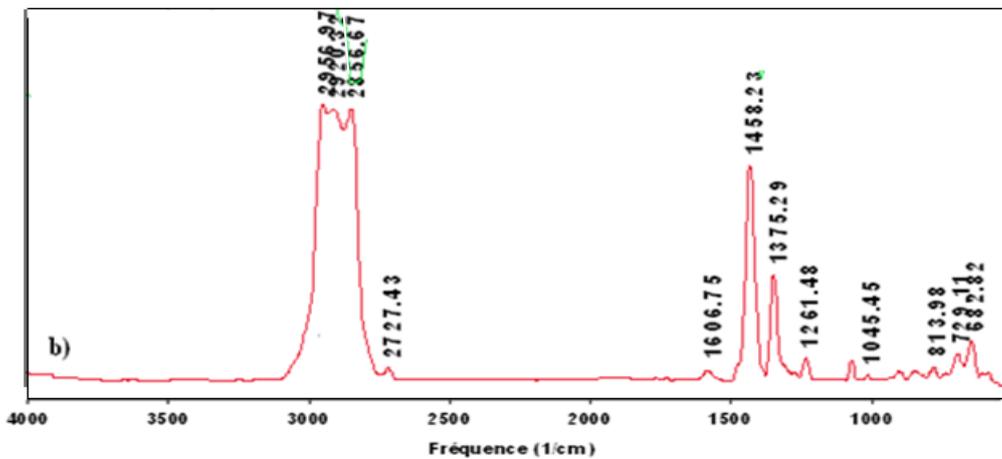
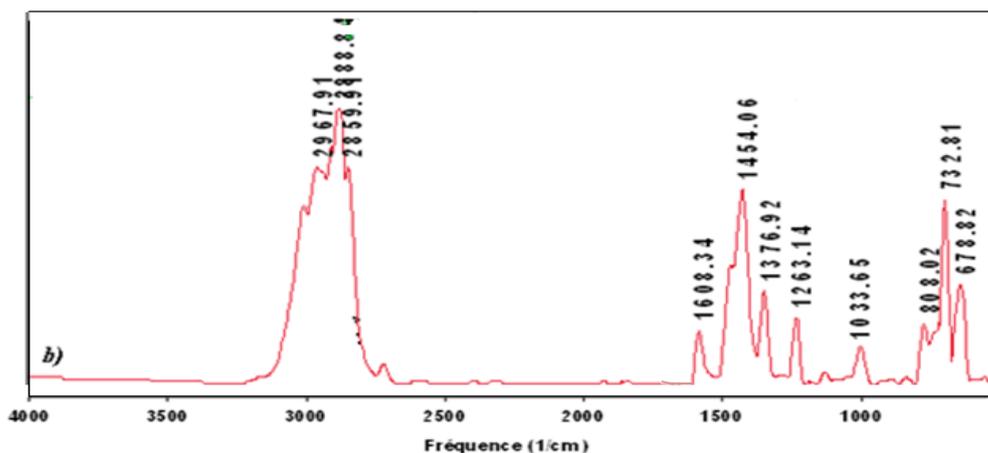


Figure V.8 : Spectre IR de produit chlorométhylé à base de kérosène.

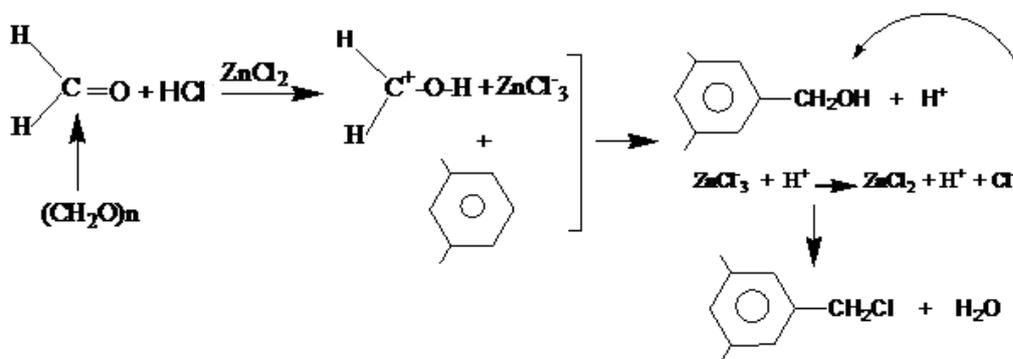


**Figure V.9 :** Spectre IR de produit chlorométhylé à base de platformat.

L'analyse de la phase supérieure de chaque produit de chlorométhylation obtenu par spectroscopie infrarouge montre :

- L'apparition de bandes d'adsorption confirmant la présence de composés paraffiniques, naphténiques, aromatiques présents au début dans les produits pétroliers.
- L'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de groupes chlorométhylés avec une grande quantité pour le platformat (voir figures V.7; V.8; V.9).
  - ✓ pour le platformat chlorométhylé :  $808.02 \text{ cm}^{-1}$  (C-Cl) et  $1263.14 \text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>Cl).
  - ✓ pour le kérosène chlorométhylé :  $813.98 \text{ cm}^{-1}$  (C-Cl) et  $1261.48 \text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>Cl).
  - ✓ pour le solvant léger chlorométhylé :  $809.66 \text{ cm}^{-1}$  (C-Cl) et  $1262.45 \text{ cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>Cl).

La réaction de chlorométhylation est une réaction catalytique acide, de substitution électrophile, dont le principe est le même que celui de l'alkylation de Friedel et Crafts. La présence d'un acide de Lewis est nécessaire pour la formation du réactif électrophile. Le mécanisme réactionnel de cette chlorométhylation est le suivant:

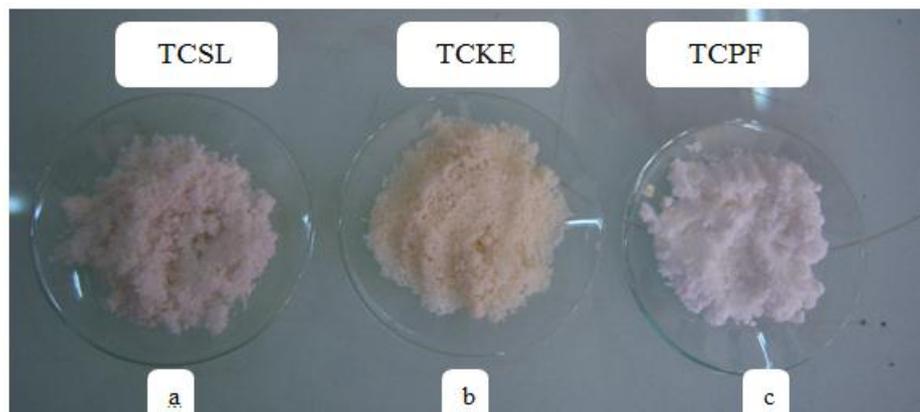


**Figure V.10 :** Mécanisme proposé pour la chlorométhylation.

### V.3. Caractérisation des produits quaternisés :

Après quaternation, le mélange réactionnel récupéré subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé. Un dépôt du produit obtenu est ensuite cristallisé à l'aide d'un solvant approprié (acétone).

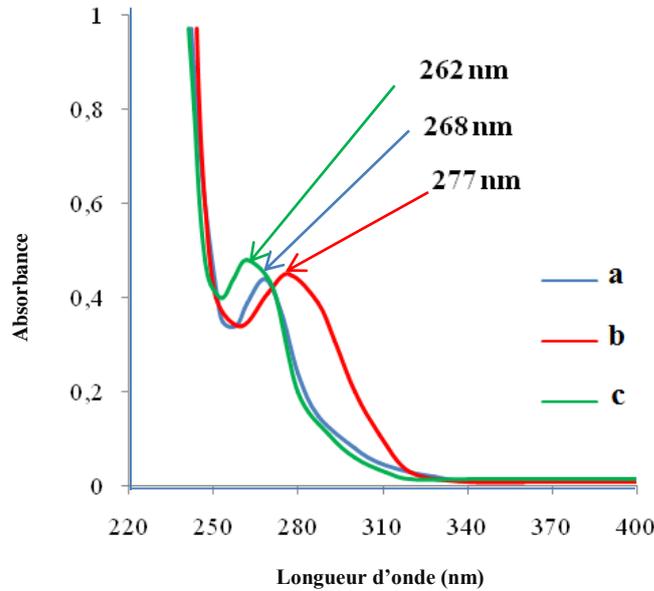
Les produits obtenus sont sous forme de poudres transparentes à jaunâtres, où le TCPF est le plus blanc et le TCKE est le plus jaunâtre (figure V.11).



**Figure V.11** : Aspects des produits quaternisés à base de : a) solvant léger, b) kérosène, c) platformat

#### V.3.1. Analyse des produits quaternisés par spectroscopie UV :

La figure (V.12) représente les spectres UV d'adsorption des sels d'ammonium quaternaire synthétisés, l'analyse de ces spectres montre l'existence des bandes d'adsorption situées dans le domaine 260-280 nm, ce qui confirme la présence des noyaux aromatiques.



**Figure V.12:** Spectres UV des produits quaternisés, à base de : a) Platformat, b) Kérosène, c) Solvant léger.

### V.3.2. Analyse des produits quaternisés par spectroscopie IR :

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour l'identification des structures azotés. Les figures (V.13 ; V.14 ; V.15) montrent les spectres IR des sels d'ammonium quaternaire synthétisés qui permettent d'identifier :

- l'absence des bandes caractérisant les groupes chlorométhylés au même temps qu'il y a apparition des bandes de nouveaux groupements fonctionnels caractérisant le sel d'ammonium quaternaire.
- la présence de sels ammonium quaternaire est caractérisée par l'apparition de trois bandes d'absorption situées dans l'intervalle  $[900-1300 \text{ cm}^{-1}]$  [16], à savoir:

Solvant léger :  $1033.87, 1068.59$  et  $1168.90 \text{ cm}^{-1}$ .

Kérosène :  $1035.57, 1073.91$  et  $1171.08 \text{ cm}^{-1}$ .

Platformat :  $1036.55, 1075.12$  et  $1176.36 \text{ cm}^{-1}$ .

- Il apparaît que les nombres d'ondes des différentes vibrations des agents tensioactifs synthétisés sont proches, ce qui semble traduire vraisemblablement une ressemblance entre leurs différentes structures.
- l'apparition de certains autres pics est éventuellement attribuée à la présence de sous-produits de réactions secondaires.

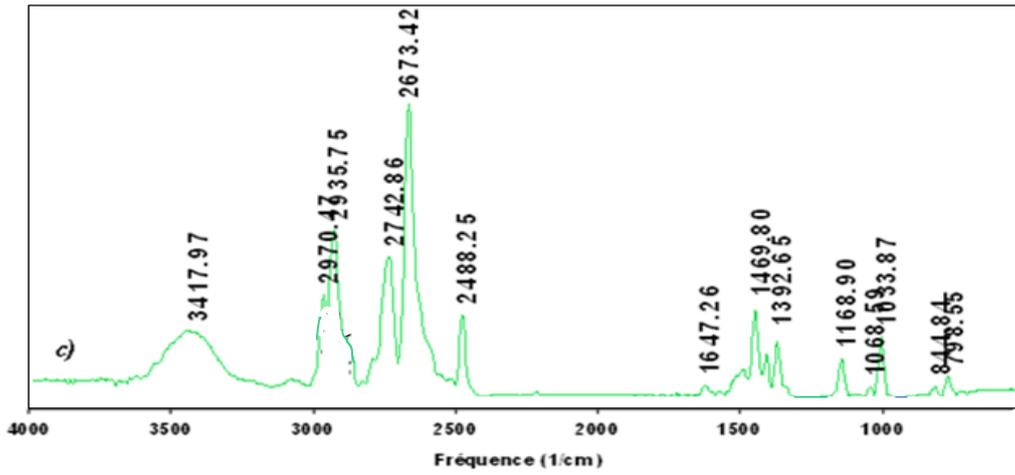


Figure V.13 : Spectre IR de produit quaternisé à base de solvant léger.

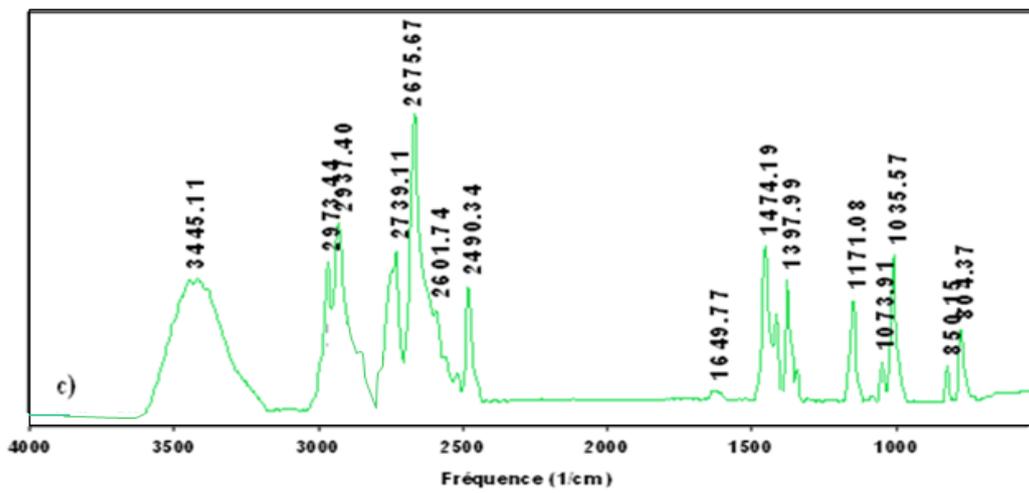


Figure V.14 : Spectre IR de produit quaternisé à base de kérosène.

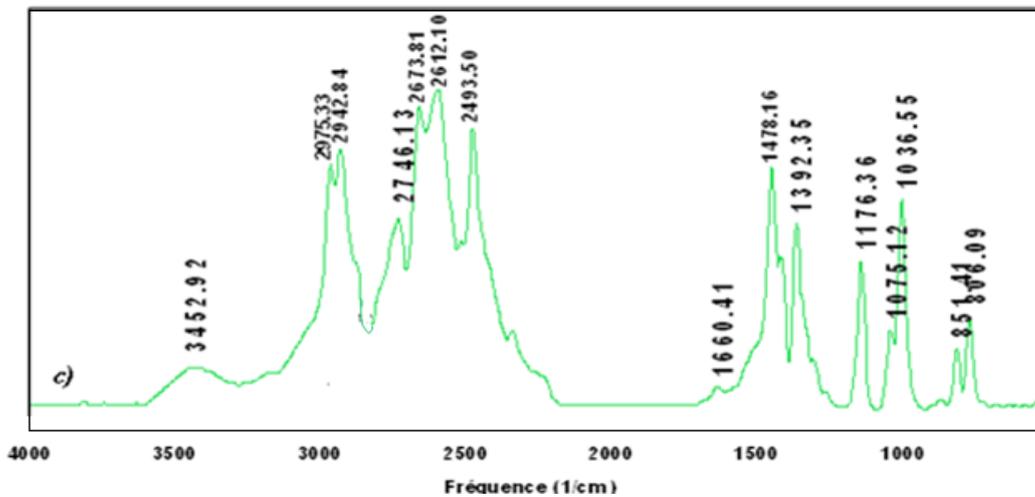


Figure V.15 : Spectre IR de produit quaternisé à base de platformat.

La méthode de synthèse du sel d'ammonium quaternaire préconisée est souvent accompagnée par la formation de produits secondaires tels que les amines, caractérisés par une bande d'absorption comprise entre 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ . La quaternisation est une réaction de substitution bimoléculaire ( $\text{SN}_2$ ) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire. Elle se déroule selon le mécanisme de la figure (III.10).

### V.3.3. Détermination de point de fusion :

Les points de fusion déterminés des produits quaternisés sont notés au tableau suivant :

**Tableau V.3 :** Points de fusion des produits quaternisés.

Produits synthétisés	TCPF	TCKE	TCSL
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	216-232	211-228	204-215

Nous constatons que les produits synthétisés disposent des points de fusion proche de celui d'un sel d'ammonium quaternaire commercial CTAB ( $T_{\text{fusion}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [44]. Ces températures de fusion élevées révèlent une relative stabilité chimique [45].

La température de fusion des sels d'ammonium dépend de la structure de l'anion correspondant. La plus élevée concerne les alkyl triméthylammonium  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ( $T_{\text{fusion}}=230^{\circ}\text{C}$ ) et la plus basse concerne les nitrates, les groupements oxyéthyléniques ( $T_{\text{fusion}}=100^{\circ}\text{C}$ ).

La présence d'impuretés due vraisemblablement aux réactions secondaires et aux réactifs résiduels n'ayant pas réagi totalement, est à l'origine de la différence entre les points de fusions des sels synthétisés et celle de CTAB.

### V.3.4. Détermination de la concentration micellaire critique :

La détermination en phase aqueuse de la CMC se fait en mesurant la conductivité en fonction de différentes concentrations de tensioactif à une température de 25  $^{\circ}\text{C}$  (figures V.16, V.17, V.18). Le point de cassure entre les deux droites nous donne la CMC. On remarque que la conductivité de tensioactif avant la CMC est celle d'un électrolyte fort (grande mobilité des ions libres). Au point de la cassure, on note un changement de l'allure de la courbe, elle devient moins importante puis elle remonte de la même façon qu'avant la cassure. En effet, la formation de micelles affecte la conductivité du tensioactif, car les contre ions feront partie de la micelle, ce qui réduit le nombre de contre ions libres participant au transport du courant [16]. En outre, la CMC dépend du nombre de carbones dans la chaîne

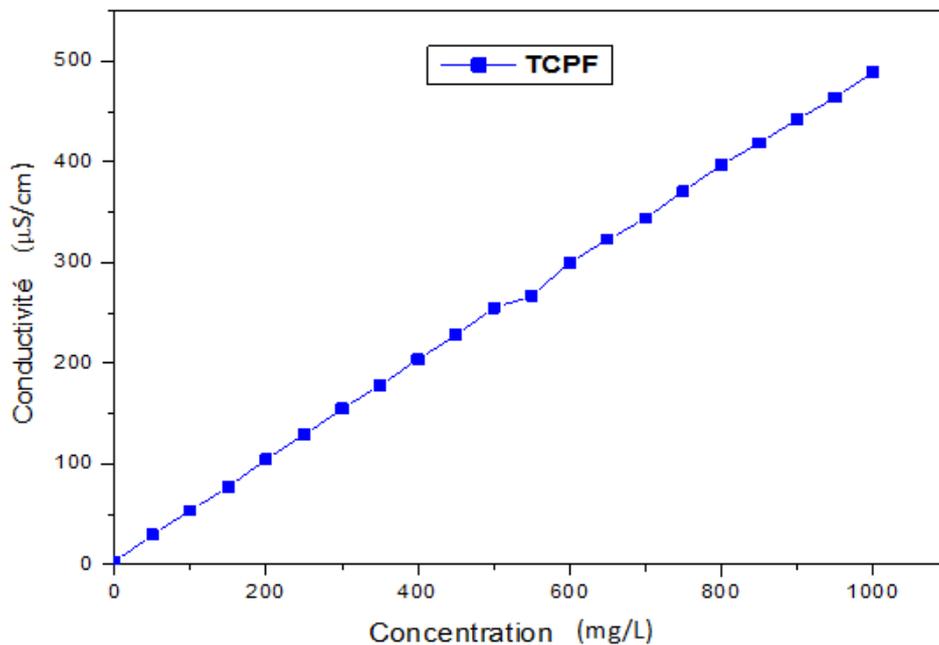
alkyle (la longueur de la chaîne alkyle), ainsi que la ramification du groupe lipophile, c'est la mobilité qui en dépend. L'augmentation de la conductivité, au-delà de la CMC peut être due à la présence des composés secondaires sachant que ces sels ne sont pas des produits purs.

Remarquant que la  $CMC_{TCKE} > CMC_{TCSL} > CMC_{TCPF}$ , les valeurs déterminées expérimentalement de la CMC sont:

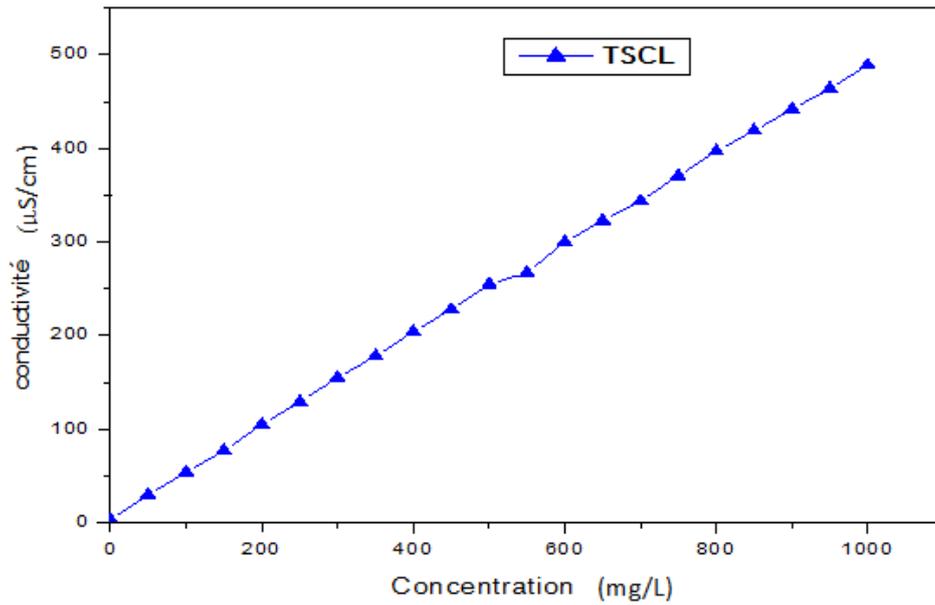
$CMC_{TCSL}$  : 0.5 g/L.

$CMC_{TCKE}$  : 0.6 g/L.

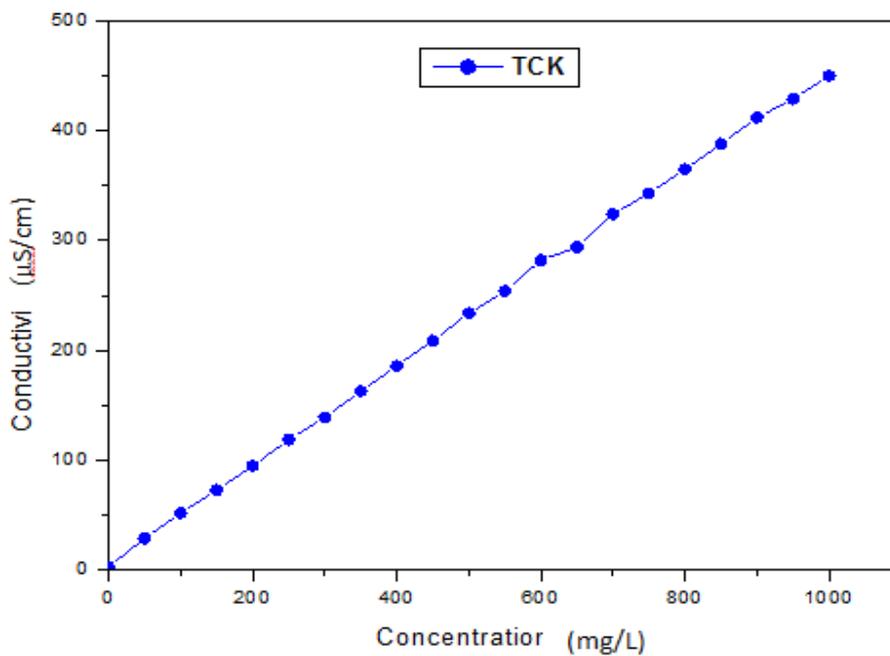
$CMC_{TCPF}$  : 0.45 g/L.



**Figure V.16 :** Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de Platformat.



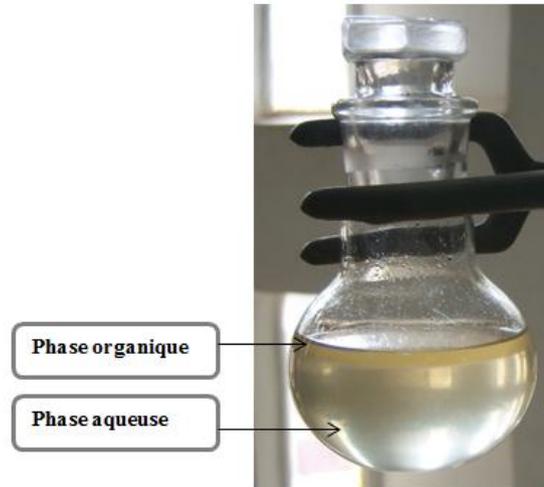
**Figure V.17 :** Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de solvant léger.



**Figure V.18 :** Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de kérosène.

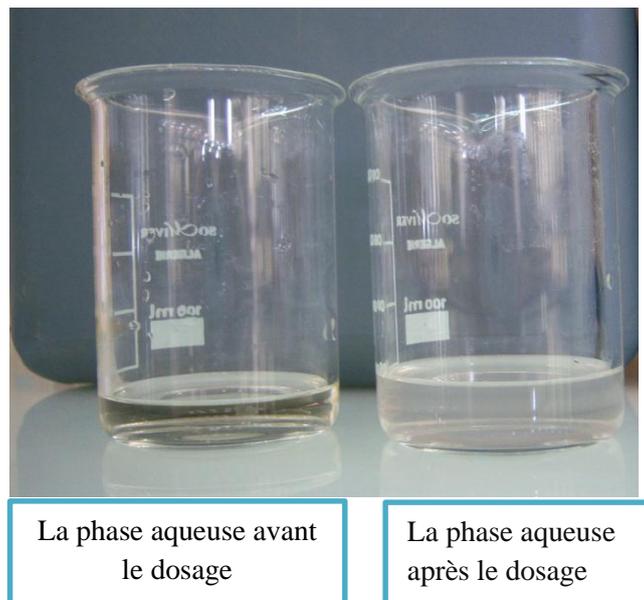
#### V.4. Dosage des chlorures :

La réaction de chaque produit chlorométhylé (PCSL, PCKE, PCPF) avec la pyridine donne deux phases : organique et aqueuse, cette dernière qui contient des sels solubles dans l'eau, formés selon le mécanisme de la figure (IV.9).



**Figure V.19** : Produits de la réaction de produit chlorométhylé avec la pyridine.

Dosant la phase aqueuse avec l' $\text{AgNO}_3$ , on remarque l'apparition d'une couleur trouble qui devient avec le temps un précipité blanc d' $\text{AgCl}$  indiquant l'existence du groupe chlorométhylé.



**Figure V.20** : Produit chlorométhylé après et avant le dosage par  $\text{AgNO}_3$ .

Dès le début d'apparition de dépôt, on note le volume d'AgNO<sub>3</sub> ajouté et on calcule les concentrations de chlorure, les résultats obtenus sont illustrés au tableau suivant :

**Tableau V.4 :** Taux de chlorure dosés dans les produits chlorométhylés.

Produit chlorométhylé	Taux de chlorure (mole /L) .10 <sup>4</sup>
PCPF	9.5
PCKE	9
PCSL	7

- ✓ Les valeurs des taux de chlorures des trois produits chlorométhylés sont proches.
- ✓ Le TCPF contient le plus grand taux de chlorure, ça revient à sa matière première : le platformat, qui contient plus de composés aromatiques que le solvant léger et le kérosène.

#### V.5. La synthèse des sels d'ammonium quaternaire par irradiation microonde :

Nous cherchons à comparer le rendement d'une seule chlorométhylation suivie des réactions de quaternisations qu'il le faut, donné par synthèse classique et par synthèse sous irradiation microonde. Les quantités obtenues sont :

- synthèse par microonde :  $m_{\text{TCPF}} = 1,0914 \text{ g}$ .
- synthèse classique :  $m_{\text{TCPF}} = 1.0032 \text{ g}$ .
- ✓ La quantité de sel obtenue par synthèse par micro-onde est un peu plus grande que celle obtenue par la synthèse .
- ✓ La synthèse par micro-onde est plus rapide (3min) que la synthèse classique (2heures).

- [1] D.LANDOLT, « Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition presses polytechniques et universitaire Romandes, Grande-Bretagne, 2003.
- [2] H.UHLIG, « Corrosion et protection », J.Voeltlel, DUNOD, Paris, 1970.
- [3] F.KHOUKHI, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », thèse de magister, université de Boumerdes, 2008.
- [4] N.LABJAR, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté), thèse de doctorat, université Mohammed V-Rabat, 2010.
- [5] A.FIALA, « Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides », thèse de doctorat d'état en chimie, université MENTOURI-Constantine, 2007.
- [6] F.AGGOUNE, « Evaluation de l'endommagement des tubes dans leurs conditions d'exploitation », thèse de magister, université MENTOURI Constantine, 2010.
- [7] J.B.DIGARD, « Mise en place d'un SIG Pipeline : état des lieux et maquettage », thèse d'Ingénieur, Ecole supérieure des géomètres et topographes- France, 2004.
- [8] B.LAOUNA, K.NIBOUCHAB, L.SERIR, « Corrosion et protection cathodique des canalisations enterrées : Etude, simulation et application de l'énergie solaire », Congrès de Matériaux, Dijon, France, 2006.
- [9] M. LEBRINI, « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », thèse de doctorat, université de Lille, 2005.
- [10] H.B.LADOUANI, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », thèse de magister, université de Constantine, 2011.
- [11] A.Y. AZOUZ, « Effets de la concentration de NaCl sur la corrosion de l'acier doux en présence des cations  $Zn^{2+}$  et anions  $CrO_4^{2-}$  », thèse de magister, université de Batna, 2010.
- [12] F.MORAN, « Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux », Technique de l'ingénieur, référence : cor1000.

- [13] P.BOMMERSBACH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2005).
- [14] C.FIAUD, « Inhibiteurs de corrosion », Techniques de l'ingénieur, référence : cor1005.
- [15] F.ROPITAL, « Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière », Technique de l'ingénieur, cor750.
- [16] A.KOUACHE, « Etude des performances de tensioactifs cationiques synthétisés à partir de produits pétroliers dans l'inhibition de la corrosion d'acier », thèse de magister, université de Blida, 2011.
- [17] O. RAHIM, A.BEN CHANNA, T.ZAIZ, K. CHAOUCH, T. LANEZ, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique », Revue des sciences fondamentales et appliquées, vol. 3 N°. 2, 2011.
- [18] M.R.LAAMARI, A.DERJA, J.BENZAKOUR, F.BERREKHIS. « Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion du fer par le monofluorophosphate de manganèse », Les Technologies de laboratoire, Volume 5, N°18, 2010.
- [19] R. TOUIR, M. EL BAKRI, N. DKHIRECHE, M. EBN TOUHAMI, A. ROCHDI, « Effet des paramètres opératoires sur l'efficacité inhibitrice du gluconates de sodium utilisé pour la protection des circuits de refroidissement », J. Mater. Environ. Sci. 1 (S1) 317-328 ,2010.
- [20] C.ROOS, «Etudes de processus de corrosions et mises en place de solutions adaptées », Habilitation à diriger des recherches, université des Antilles et de la Guyane- France, 2011.
- [21] S.OUELLET, « corrosion et protection du nickel en milieux aqueux faiblement alcalins », Mémoire du grade de maître ès sciences, université Laval- Québec, 2009.
- [22] K. MORAKCHI, A. HAMEL, A. ZAZOUA, R. KHERRAT, « Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement », Revue des Energies Renouvelables Vol. 11 N°3, 357 – 362, 2008.
- [23] A.M. BADAWI, M.A.HEGAZY, A.A.El-SAWY, H.M.AHMED, W.M.KAMEL, « Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for

carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), *Materials Chemistry and Physics*, Volume 124, Issue 1, 1.458–465, 2010.

[24] C. RONDEL, « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009.

[25] R. CHAGHI, « Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire », thèse de doctorat, université de Montpellier II, 2007.

[26] R. BORDES, « Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène », thèse de doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.

[27] W. MOUSSA, « Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne », thèse de doctorat, université de MAINE-France, 2010.

[28] C. LARPENT, « Tensioactifs », *Techniques de l'ingénieur, Traité constantes physico-chimiques*, K -342-2.

[29] J. DAUVERGNE, « Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires » ; thèse de doctorat, université d'Avignon et des Pays de Vaucluse-France, 2010.

[30] Y. MAMERI, « Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (iii) (goethite) en solution aqueuse », thèse de magister, université MENTOURI-Constantine, 2010.

[31] J.L. SALAGER, « Surfactifs en solution aqueuse », université de LOS-ANDES-Venezuela, Cahier FIRP N° F201-A, 1993.

[32] J. BERILLANT, « Phénomène d'interface Agent de surface principes et modes d'actions », Edition Technip, Paris, 1989.

[33] B. GAO, C. QI, Q. LIU, « Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO<sub>2</sub> and preliminary study of application performance », *Applied Surface Science*, 254, 4159-4165, 2008.

- [34] N.NASRRALLAH, « Chlorométhylation des xylènes, transformation et applications de leurs dérivés », mémoire de magister, INH de Boumerdès, 1997.
- [35] P.ARNAUD, « Chimie Organique », p235, 236, 323, 16<sup>ème</sup> Edition DUNOD, Paris, 1997.
- [36] T.KISHIDA, T.YAMAUCHI, K.KOMURA, Y.KUBOTA, Y.SUGI, « The chlorométhylation of biphenyls catalyzed by group 3 and 4 metal triflates », Journal of molecular catalysis A: Chemical 246, 268-275, 2006.
- [37] Y.L.HU, M.LU, Q.GE, P.C.WANG, « A novel and efficient procedure for the preparation of 4,4'-bis(chloromethyl)biphenyl by chlorométhylation of biphenyl catalyzed by PEG<sub>1000</sub>-DAIL under homogeneous catalysis in aqueous media, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 615-619, 2010.
- [38] Q.LIU, M.LU, W.WEI, « Chlorométhylation of 2-chloroethylbenzene catalyzed by micellar catalysis », Sci China Ser B-Chem, vol. 52, no. 7, 893-899, 2009.
- [39] Y.FA NG, Y.DENG, Q.REN, J.HUANG, S.ZHANG, B.HUANG, K.ZHANG, « Blanc Reaction of Aromatic Compounds Catalyzed by Ionic Liquids », Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(3) 357-360. 2008.
- [40] J.D.ROBERTS, M.C.CASERIO, « Chimie organique moderne », Inter édition, P.660 1977.
- [41] R.MILCENT, « Chimie organique: Stéréochimie, entités réactives et réactions », Edition EDP sciences, P.340, 2007.
- [42] Q.H.ZENG, Q. L.LIU, I.BROADWELL, A. M. ZHU, Y.XIONG, X.P.TU, « Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells » , Journal of Membrane Science, 349, 2010.
- [43] T.C.ZERARKA, « Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques », Office des publications Universitaires Alger, 1994.
- [44] Fiche de données de sécurité : Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB ), SDS-ID: FR-FR/9.0, 2011.
- [45] R. ALAN JONES, « Quaternary ammonium salt », Edition Elsevier, 2001.