

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle

Présentée par

M^{me} BOUCHELKIA HOURIA NEE HAMITOUCHE

THEME

**ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DE TENSIOACTIFS CATIONIQUES
SYNTHETISES A PARTIR DE PRODUITS PETROLIERS ALGERIENS :
APPLICATION A LA CORROSION INTERNE DES PIPELINES**

Devant le jury composé de :

M. Khodja	Professeur	Président	U. Blida 1
A. KADRI	Professeur	Examineur	U.M.M. Tizi-Ouzou
K. BELMOKRE	Professeur	Examineur	U. Skikda
S. LAMOURI	Professeur	Examineur	E.M.P.Bordj El Bahri
A. KHELIFA	Professeur	Directeur de thèse	U. Blida 1
S. MOULAY	Professeur	Co- Directeur de thèse	U. Blida 1

Blida, Décembre 2014

RESUME

Le sujet de cette thèse consiste en l'étude de l'action inhibitrice de deux mélanges de sels d'ammonium quaternaire vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M. Ces deux mélanges de tensioactifs TCSL et TCKE ont été synthétisés à partir de deux coupes pétrolières : le solvant léger (SL) et le kérosène (KE), respectivement. Leur synthèse impliquait deux étapes successives : chlorométhylation et quaternisation. Par ailleurs, les produits TCKE et TCSL ont été élaborés par combinaison de la catalyse par transfert de phase et chauffage micro-onde.

Les produits de synthèse TCKE et TCSL ont été caractérisés, d'une part, par spectroscopies UV et IR et, d'autre part, par la détermination de quelques propriétés physico-chimiques telles que le point de fusion, la concentration micellaire critique, et la solubilité.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion a été évaluée par la mesure de perte de masse, les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'influence de la température sur le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion, en présence et en absence des inhibiteurs synthétisés, a été étudiée dans un intervalle de température allant de 25 à 65 °C. Les résultats obtenus montrent que les produits de synthèse sont dotés de propriétés inhibitrices intéressantes et leurs efficacités inhibitrices augmentent avec l'augmentation à la fois de leur concentration et de la température. L'examen des courbes de polarisation suggère un caractère mixte des inhibiteurs préparés. Les efficacités déterminées par les trois méthodes sont en bon accord. Le TCSL présente une meilleure efficacité, estimée à 86 % pour une concentration de 560 mg/L. Les paramètres thermodynamiques et d'activation ont été discutés. L'adsorption des TCSL et des TCKE suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La morphologie de la surface de l'acier au carbone a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB ont mis en exergue l'effet inhibiteur des mélanges synthétisés, par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier. Par ailleurs, il a été constaté que l'efficacité inhibitrice des produits synthétisés semble dépendre de leurs teneurs en hydrocarbures aussi bien que leurs propriétés physico-chimiques. Les tensioactifs préparés par combinaison de la catalyse par transfert de phase et le chauffage microonde sont dotés d'un pouvoir inhibiteur meilleur que ceux synthétisés par la méthode traditionnelle.

ABSTRACT

The subject of this thesis is the study of the inhibitory action of two mixtures of synthesized quaternary ammonium salts on the corrosion of carbon steel in 1M HCl solution. These mixtures of surfactants TCSL and TCKE were synthesized from two petroleum fractions: light naphtha (SL) and kerosene (KE), respectively. Their synthesis was involved two successive steps: chloromethylation and quaternization. Moreover, TCKE and TCSL products were characterized by combination of phase transfer catalysis and microwave heating.

Synthetic products TCKE and TCSL were characterized, on the one hand by UV and IR spectroscopic techniques and, on the other hand, by the determination of some physico-chemical properties such as melting point, critical micellar concentration, and solubility.

The inhibitory effectiveness of corrosion was assessed by measuring weight loss, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The influence of temperature on the behavior of the steel in the presence and in the absence of synthesized inhibitors was studied in a temperature range of 25-65 °C. The obtained results showed that the synthetic products are endowed with interesting inhibitory properties and their inhibitory effectiveness increases with the increase of both inhibitor concentration and temperature. Examination of the polarization curves suggests the mixed character of the prepared inhibitors. Efficiencies determined by the three different methods are in good agreement. The TCSL has better efficiency which was estimated to be 86 % at a concentration of 560 mg/L. Thermodynamic and activation parameters were discussed. The adsorption of TCSL and TCKE follows the Langmuir adsorption isotherm. The morphology of the carbon steel was examined by scanning electron microscopy (SEM). SEM images reveal the likely formation of a protective film which demonstrated the inhibiting capacity of these mixtures of surfactants against the carbon steel corrosion. Furthermore, it has been demonstrated that the inhibitory efficiency of the synthesized products depends on their hydrocarbon contents as well as their physico-chemical properties. The surfactants prepared by the combination of phase transfer catalysis and microwave heating are provided with a better inhibiting capacity than those synthesized by the conventional method.

ملخص

موضوع هذه الأطروحة هو دراسة فعالية تثبيط لخليطين من أملاح الأمونيوم الرباعي لتآكل فولاذ كربوني في وسط حمض الهيدوكلوريد المولاري، تم تركيب هذين الخليطين (TCSL) و (TCKE) باستعمال مرحلتين متتاليتين : تثبيت جزئ الكلور الميثيلي و التربيع انطلاقا من قطفات بترولية : solvant léger (SL) و Kérosène (KE) على الترتيب. المنتجات TCSL و TCKE أعدت بواسطة مزج بين نقل المرحلة الحفز والتدفئة الميكروويف.

تم تحديد خواص المواد المركبة TCSL و TCKE بواسطة المطيافية (فوق البنفسجية وتحت الحمراء) من جهة و تعيين بعض الخواص الفيزيوكيميائية مثل درجة الانصهار. تركيز الغرور الحرج و الذوبانية من جهة أخرى.

تم تقدير قوة تثبيط التآكل بواسطة فقدان الكلي و التقنيات الكهروكيميائية. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ الكربوني اتجاه التآكل في المجال [25 - 65 م°]. بينت النتائج المحصل عليها ان المواد المركبة تعتر مثبتات جيدة للتآكل و قوة التثبيط تزداد بزيادة كل من التركيز و درجة الحرارة . قوة التثبيط المحصل عليها بمختلف الطرق متقاربة. المواد المركبة ذات تثبيط مختلط و أن TCSL تمتاز بقوة تثبيط أعلى تقدر ب 86% باستعمال 560 ملغ/ل. العوامل الترموديناميكية و التثبيط نوقشت . امتزاز TCSL و TCKE تم حسب خطوط تحارر الامتزاز لLangmuir. مورفولوجية الفولاذ الكربوني فحصت بواسطة المجهر الالكتروني بالمسح. أبرزت صور المجهر الالكتروني بالمسح. ان التثبيط يفترض أن يكون بتشكل وديعة واقية على سطح الفولاذ.

قوة التثبيط للمواد المركبة مرتبطة بنسب العائلات الهيدروكربونية للمواد النفطية و خواص الفيزيوكيميائية للمواد المركبة.

المنتجات TCSL و TCKE التي أعدت عن طريق الجمع بين نقل المرحلة الحفز والتدفئة الميكروويف هي أكثر فعالية من تلك التي أعدت بالطريقة التقليدية.

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le fruit des années de recherche menée au Laboratoire de Génie Chimique (corrosion-électrochimie) de l'Université de Blida1, dirigée par le Professeur Abdellah KHELIFA. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée pour la réalisation de ce travail. Sa grande culture scientifique, sa clairvoyance, ses conseils et ses encouragements m'ont été d'une grande aide pour mener ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Sàad MOULAY, professeur à l'université de Blida1, pour avoir Co-encadré cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse : Monsieur Mohamed KHODJA, professeur à l'université de Blida1, pour avoir présidé ce jury et m'avoir accordé son temps pour réaliser mes distillations et mesurer les points de fusion de mes produits dans son laboratoire ; Abdelaziz KADRI, professeur à l'université de Mouloud Maameri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail au sein du jury. Mes remerciements vont également à Kamel BELMOKRE, professeur à l'université de Skikda et Saad LAMOURI, professeur à l'École Militaire Polytechnique de Bordj-El- Bahri, pour avoir fait partie de mon jury de thèse en tant qu'examinateur. Je leur exprime ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Je n'oublie pas de remercier sincèrement toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je dédie cette thèse à mes chers parents, mes chers frères, mes chères belles sœurs, mes adorables neveux et nièces que j'aime énormément, mon mari l'homme qui partage ma vie et mes enfants (Lamis, Abderahim, et Hanine Rahil) dont l'affection, la compréhension et le soutien ont permis à ce travail d'être mené jusqu'au bout.

TABLE DES MATIERES

RESUME	02
REMERCIEMENTS	05
TABLE DES MATIERES	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	09
INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1. INHIBITEURS DE CORROSION	16
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SELS AMMONIUM QUATERNAIRE UTILISES DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER	
1.1. Mécanisme de la corrosion de l'acier en milieu aqueux	
1.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion	20
1.3. Les inhibiteurs de corrosion	21
1.3.1. Classification des inhibiteurs	22
1.3.2. Mode d'action des inhibiteurs	25
1.4. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	25
1.4. 1. Types d'adsorption	26
1.5. Isothermes d'adsorption	29
1.6. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion	32
1.7. Sels ammonium quaternaire utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier	34
1.8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	41
1.8.1. La gravimétrie	41
1.8.2. Méthodes électrochimiques	41
1.9. Méthode d'examen de surface utilisée	48
CHAPITRE 2. SYNTHESE DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE	
ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE	50
2.1. Les sels d'ammonium quaternaire	50
2.2. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire	51
2.2.1. La réaction de chlorométhylation	51
2.2.1.1. Chlorométhylation des composés aromatiques	53
2.2.1.2. Catalyseurs et solvants	55
2.2.1.3. Méthodes de Chlorométhylation	58
2.2.1.4. Mécanisme de chlorométhylation	62
2.2.2. Réaction de quaternisation	65

2.2.2.1. Différents paramètre influents sur le déroulement de la quaternisation	66
2.3. Synthèse des tensioactifs cationiques par combinaison des deux techniques (catalyse par transfert de phase et irradiation micro-onde)	67
2.3. 1. Synthèse sous irradiations micro-ondes	68
2.3. 2. Catalyse par transfert de phase	70
CHAPITRE 3. SYNTHÈSE DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE A PARTIR DE PRODUITS PETROLIERS ET LEUR CARACTERISATION	73
3.1. Matière première et réactifs	73
3.2. Caractérisation des produits pétroliers	73
3.3. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des produits pétroliers	73
3.3.1. Réaction de chlorométhylation	76
3.3.2. Réaction de quaternisation	77
3.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés	77
3.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par combinaison des deux techniques, (catalyse par transfert de phase et irradiation micro-onde)	78
3.6. Résultats et discussion	79
3.6.1. Caractérisation des produits pétroliers.	79
3.6.2. Caractérisation des produits chlorométhylés	82
3.6.3. Caractérisation des produits quaternisés	86
3.6.4. Résultats de synthèse par combinaison de la catalyse par transfert de phase avec le chauffage micro-onde	92
CHAPITRE 4. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE (HCl 1M) PAR LES SUBSTANCES SYNTHETISEES	94
4.1. Matériau et protocole opératoire	94
4.2. Influence de la concentration des produits synthétisés sur le pouvoir	95
4.2.1. Etude gravimétrique	95
4.2.2. Etudes électrochimiques	96
4.3. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des produits synthétisés	111
4.4. Isotherme d'adsorption	119
4.5. Observation par MEB	126
4.6. Influence du pH du milieu	128
4.7. Influence du temps d'immersion	128
4.8. Relation entre l'efficacité inhibitrice et propriétés des produits synthétisés	128

4.9. Relation entre efficacité et pourcentages en aromatiques, naphthéniques et paraffiniques des produits pétroliers	132
4.10. Etude de pouvoir des produits synthétisés par combinaison de la catalyse par transfert de phase avec le chauffage micro-onde dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M	134
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	136
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION	138
REFERENCES	140

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Évaluation des pertes dues à la corrosion.	17
Figure 1.2. Classement des inhibiteurs de corrosion.	23
Figure 1.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	45
Figure 1.4. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.	45
Figure 1.5. a) Formation anodique d'un film passivant, effet capacitif : $R_p > R_t$, b) Désorption d'un inhibiteur, effet inductif, $R_p < R_t$	47
Figure 2.1. Les produits obtenus à partir du produit chlorométhylé.	55
Figure 2.2. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+CH_2OH$.	63
Figure 2.3. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le C^+H_2Cl .	64
Figure 2.4. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le l'ion chlorométhylxonium(I).	64
Figure 2.5. Effet d'un champ électrique sur l'orientation des dipôles : a) Sans contrainte b) sous l'effet d'un champ électrique.	70
Figure 2.6. Principe de la catalyse par transfert de phase.	71
Figure 3.1. Organigramme de synthèse de sel d'ammonium quaternaire à base de Produits pétroliers	75
Figure 3.2. Etapes de test de pyridine.	76
Figure 3.3. Etapes opératoires de synthèse des tensioactifs cationiques par MO et CTP.	79
Figure 3.4. Spectres UV des produits pétroliers.	81
Figure 3.5. Spectres IR des produits pétroliers.	81
Figure 3.6. Spectre IR de la phase inférieure.	83
Figure 3.7. Spectres UV des produits chlorométhylés	84
Figure 3.8. Spectres IR des produits chlorométhylés.	85
Figure 3.9. Aspects des produits quaternisés.	86
Figure 3.10. Spectres UV des produits quaternisés.	87

Figure 3.11. Spectres IR des produits finaux.	88
Figure 3. 12. Courbes d'étalonnage tracées pour chaque produit synthétisé.	90
Figure 3. 13. Variation de la conductivité en fonction de la concentration de chaque produit synthétisé dans HCl 1M à 25°C.	91
Figure 3.14. Aspect des produits finaux obtenus par combinaison de la catalyse par transfert de phase avec irradiation micro-onde.	92
Figure 3.15. Spectres IR des produits obtenus par combinaison de la catalyse par transfert de phase et de la micro-onde.	93
Figure 4.1. Schéma de la chaine de mesure et la cellule électrochimique.	98
Figure 4.2. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence du TCKE, à 25°C.	99
Figure 4.3. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence du TCSL, à 25°C.	99
Figure 4.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier immergé dans un électrolyte à base de HCl, sans et avec de TCKE à différentes concentrations.	100
Figure 4.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de TCSL, à 25°C.	101
Figure 4.6. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE dans HCl 1 M, à 25°C.	104
Figure 4.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TCSL dans HCl 1 M, à 25°C.	105
Figure 4.8. Circuit électrique équivalent de l'interface acier / HCl 1M sans et avec inhibiteur.	105
Figure 4.9. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M tracé à partir des données expérimentales et simulées.	106
Figure 4.10. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M + 400 mg/L de TCKE tracé à partir des données expérimentales et simulées.	107
Figure 4.11. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M + 560 mg/L de TCSL tracé à partir des données expérimentales et simulées.	107
Figure.4.12. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1mHz] en présence de 400 mg/L de TCKE à 25°C.	110
Figure 4.13. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1mHz] en présence de 560mg/L de TCSL à	110

25°C.

Figure 4.14. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités de TCKE.	111
Figure 4.15. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités de TCSL.	112
Figure 4.16. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE.	116
Figure 4.17. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température, en absence et en présence de différentes quantités de TCSL.	117
Figure 4.18. Variation de logarithme de V_{corr}/T en fonction de l'inverse de température en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE.	118
Figure 4.19. Variation de logarithme de (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de différentes quantités de TCSL.	119
Figure 4.20. Isotherme d'adsorption de Langmuir de TCKE sur l'acier à différentes température.	120
Figure 4.21. Isotherme d'adsorption de Langmuir de TCSL sur l'acier à différentes températures.	121
Figure 4.22. Evolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	122
Figure 4.23. Adsorption chimique de l'ammonium quaternaire sur la surface d'acier.	125
Figure 4.24. Adsorption physique de l'ammonium quaternaire sur la surface d'acier.	126
Figure 4.25. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier à 25°C a) avant immersion dans HCl 1M, b) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en absence des inhibiteurs c) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de 400 mg/L TCKE, d) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de 560 mg/L TCSL.	127
Figure 4.26. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 560 mg/L de TCSL en fonction de pH à 25°C.	129
Figure 4.27. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M, en absence et en présence de 560 mg/L de TCSL en fonction de temps d'immersion à 25°C.	129
Figure 4.28. Evolution de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs synthétisés en fonction de la concentration en milieu chlorhydrique molaire, à 25 °C.	130
Figure 4.29. Adsorption des inhibiteurs sur une surface métallique.	131

Tableau 1.1. Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique.	28
Tableau 2.1. Méthodes à base de formaldéhyde.	59
Tableau 2.2. Méthodes à base de paraformaldéhyde.	60
Tableau 3.1. Produits utilisés, leurs caractéristiques et leurs origines.	74
Tableau 3.2. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers recueillis.	80
Tableau 3.3. Points de fusion des produits quaternisés.	89
Tableau 3.4. Valeurs des Solubilités des produits synthétisés.	90
Tableau 3.5. Concentrations micellaires critiques des produits élaborés, dans HCl 1M, à 25°C.	91
Tableau 4.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.	94
Tableau 4.2. Vitesse de corrosion et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, en fonction de différentes quantités de TCKE et TCSL à 25°C, obtenues par gravimétrie.	97
Tableau 4.3. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCKE et de TCSL à 25°C, obtenus par la méthode de Tafel.	103
Tableau 4.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de TCKE et de TCSL pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, à 25°C.	109
Tableau 4.5. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TCKE en fonction de la température.	114
Tableau 4.6. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TCSL en fonction de la température.	115
Tableau 4.7. Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des différents inhibiteurs préparés.	117
Tableau 4.8 .Paramètres thermodynamiques d'adsorption des produits synthétisés dans HCl 1M pour différentes températures.	123
Tableau 4.9. Les valeurs de la CMC et de l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.	132
Tableau 4.10. Les valeurs de la solubilité et de l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.	132
Tableau 4.11. Teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers et l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.	133
Tableau 4.12. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes quantités de TCKE et TCSL à 25°C, obtenues par gravimétrie.	135

INTRODUCTION

La corrosion acide de l'acier dans de nombreuses opérations industrielles telles que : la production et le transport pétroliers, le stockage, le nettoyage, le décapage et le détartrage engendre des pertes économiques considérables [1]. La prévention de la corrosion est devenue donc une opération nécessaire. Plusieurs méthodes de protection contre ce fléau sont employées afin de limiter les préjudices occasionnés; toutefois, le recours aux inhibiteurs organiques demeure le moyen le plus pratique et le plus subtile et souvent acceptable sur le plan du prix de revient [2]. Généralement, les inhibiteurs utilisés dans un milieu acide sont des substances de nature tensioactive dont la molécule possède à la fois un groupement polaire hydrophile et un groupement apolaire hydrophobe. La tête polaire est un groupement fonctionnel qui comporte au moins un hétéroatome : oxygène, soufre, azote et/ou phosphore [3], tandis que le groupement apolaire est une chaîne hydrocarbonée ancrée directement, ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique, sur la tête polaire. Ces dernières années, l'emploi des tensioactifs cationiques, anioniques, non ioniques et amphotères comme inhibiteurs de corrosion, sur différentes interfaces métal/électrolyte a fait l'objet de plusieurs études, en raison de nombreux avantages. En effet, ils sont largement appréciés non seulement pour leur structure intéressante, leur poids moléculaire élevé et leur production facile, mais également pour leur coût modéré et leur faible toxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux [4].

L'emploi de tensioactifs cationiques de type sels d'ammonium quaternaire comme inhibiteurs de corrosion a été largement étudiée. Ils sont considérés comme de bons candidats dans l'inhibition de la corrosion du fer et des aciers, dans plusieurs milieux acides. Ils peuvent être employés seuls, ou souvent combinés avec d'autres composés tels que les halogénures minéraux comme (I⁻) [5] ou les composés organiques comme (Palmitylsulfo-betaines) [6]. En effet, des études récentes mettent en exergue l'intérêt de combiner deux ou plusieurs inhibiteurs de nature différente, dans différents milieux corrosifs, pour plusieurs métaux [5,6]. Néanmoins, très peu de travaux sont consacrés à l'emploi des mélanges de tensioactifs dans l'inhibition de la corrosion.

Actuellement, un intérêt croissant est suscité par l'apport de l'utilisation des mélanges de tensioactifs dans différents domaines d'applications, notamment dans l'inhibition de la corrosion afin d'améliorer le pouvoir inhibiteur, de minimiser la quantité efficace utilisée et de diversifier leur emploi dans différents milieux corrosifs, travaillant dans des conditions particulièrement sévères [6].

En effet, le choix d'un inhibiteur de corrosion prend principalement en considération deux critères : la possibilité de sa fabrication à partir de matière première relativement bon marché et la présence dans sa structure d'atomes, ou de groupements d'atomes, possédant une densité électronique élevée tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, le phosphore et/ou des électrons π [7]. Par conséquent, la mise au point d'une méthode simple, de synthèse d'inhibiteurs de type « mélange de tensioactifs » à partir de produits locaux disponibles, s'avère très intéressante et très souhaitée.

En fait, le produit pétrolier est constitué d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques, naphthéniques et paraffiniques et des composés organiques oxygénés, azotés et/ou soufrés. Il peut être converti en un mélange de tensioactifs cationiques, de type sels d'ammonium quaternaire, par deux réactions successives, une chlorométhylation et une quaternisation. Chaque molécule du mélange, convertie en sel d'ammonium quaternaire, possèdera finalement une structure, une taille et un poids moléculaire propres. La présence de groupement ammonium dans le mélange favorisera par la suite son adsorption sur la surface métallique en formant une couche protectrice contre la corrosion acide.

Dans ce contexte, notre contribution consistait à mettre au point des produits tensioactifs, type sels d'ammonium quaternaire de synthèse à base de produits pétroliers pouvant être employés comme inhibiteurs de corrosion. En effet, notre étude a été abordée avec une double préoccupation : d'une part, synthétiser des sels d'ammonium quaternaire à partir de produits pétroliers à savoir : kérosène (KE) et solvant léger (SL) et de les caractériser ; et d'autre part, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des produits synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier, dans HCl 1M, par la méthode de perte de masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de

polarisation potentiodynamique. Ce travail de thèse est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons succinctement une synthèse bibliographique sur la protection par les inhibiteurs de corrosion, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de la famille des sels d'ammonium quaternaire utilisés pour la protection de l'acier dans l'acide chlorhydrique et dans d'autres milieux. Les méthodes d'étude des inhibiteurs utilisées sont décrites.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les méthodes de synthèse des sels d'ammonium quaternaire via la chlorométhylation et la quaternisation.

Le troisième chapitre décrit le protocole expérimental établi pour élaborer les sels d'ammonium quaternaire par chauffage classique et par combinaison de la catalyse par transfert de phase et chauffage micro-onde ainsi que les résultats de la synthèse et la caractérisation, à la fois, des produits bruts utilisés comme matière première et des produits finaux obtenus.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude du comportement électrochimique de notre matériau, au contact de la solution agressive choisie, en absence et en présence des inhibiteurs synthétisés. Nous tenterons, à la lumière de nos résultats, d'interpréter la relation entre l'efficacité des inhibiteurs et leurs propriétés physico-chimiques (CMC, solubilité, etc). L'examen de la surface à l'aide du microscope à balayage électronique (MEB) complète cette étude.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE 1

INHIBITEURS DE CORROSION

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SELS AMMONIUM QUATERNAIRE UTILISES DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER

Les aciers sont les alliages privilégiés de l'industrie et leur utilisation comme matériau de construction est grandement répandue [8]. Ils doivent cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau de grande valeur technologique : leur faible coût, leur résistance mécanique élevée voire leur disponibilité. Hassan et al.[9] rapportent que les aciers au carbone représentent environ 85% de la production annuelle mondiale de l'acier. Ils sont largement utilisés dans le secteur de l'énergie, comme le forage, la production pétrolière, le raffinage et le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais des pipelines [10].

D'autre part, dans des opérations telles que le décapage, le détartrage, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc), les procédés de synthèse industrielle et les processus pétrochimiques. Les solutions d'acide chlorhydrique sont largement utilisées [11]. Selon Al-Sabagh et al.[12] dans l'industrie pétrolière, l'emploi de solutions d'acide chlorhydrique est considéré comme le moyen le moins coûteux pour dissoudre le carbonate de calcium, CaCO_3 déposé à l'intérieur des pipelines dans la plupart des conditions. Kustu et al.[13] rapportent que cet acide est amplement utilisé dans les champs de pétrole pour le nettoyage et le détartrage des alliages d'acier. En outre, le décapage par les solutions d'acide chlorhydrique est rapide, propre et efficace.

Néanmoins, les aciers sont particulièrement vulnérables aux environnements acides puisqu'ils offrent une très faible résistance à la corrosion dans ces milieux, en raison de leur instabilité thermodynamique [2] et mettent en péril leur bon fonctionnement. La corrosion est une détérioration du métal souvent acceptée comme un fait inévitable. Malgré des avancées scientifiques et des progrès technologiques spectaculaires accumulés au cours de ces dernières décennies. La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre d'avaries économiques et environnementales et touche de nombreux domaines. Ahmad et

al.[14] ont qualifié la corrosion par un cancer métallique. D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente dans les pays développés comme les Etats-Unis et l'union européenne 3-5% de leur produit national brut [15]. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. L'industrie pétrolière n'est pas à l'abri de ces problèmes, au contraire, elle se trouve à la tête des secteurs les plus touchés par ce fléau à cause de l'ampleur des dégâts occasionnés qui s'étendent sur toute la chaîne de production et de traitement du pétrole brut (forage, production, transport et raffinage). Statistiquement, les pertes entraînées par la corrosion dans cette industrie oscillent entre 25 et 30% du coût total [16], ces pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

En effet, le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue pour l'industrie pétrolière ou autre une charge financière très élevée, à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations pour effectuer les réparations [17]. L'évaluation des pertes dues à la corrosion prend en considération plusieurs paramètres comme sont illustrés sur la figure1.1 [18].

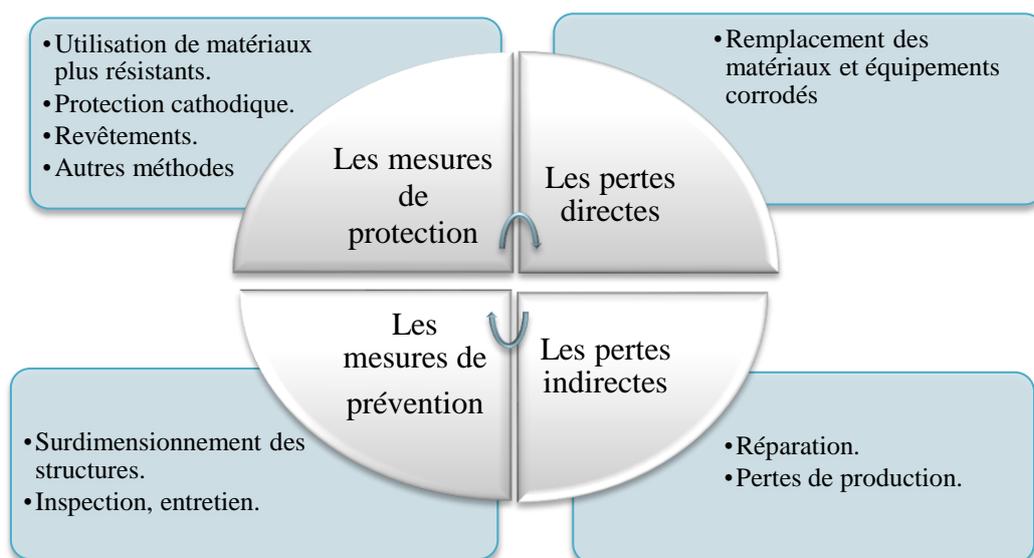


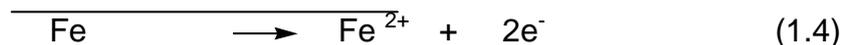
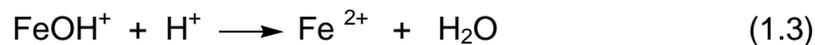
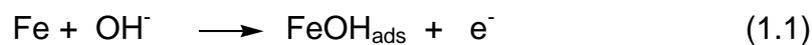
Figure 1.1. Évaluation des pertes dues à la corrosion.

Conformément à la définition donnée par la norme ISO 7539-3 : 1989 [19], la corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

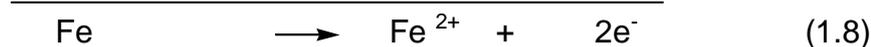
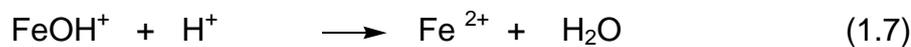
1.1. Mécanisme de la corrosion de l'acier en milieu aqueux

Selon Whittier, De la Rive [20] avait pu montrer que la corrosion du fer en milieu acide est due à la formation, à la surface du métal, de points anodiques subissant la dissolution et de points cathodiques sur lesquels de l'hydrogène se dégage en absence d'oxygène dissous. Plusieurs théories tentent, depuis, d'expliquer le mécanisme de dissolution du fer, et la réduction d'hydrogène. Les modèles les plus connus sont attribués à Bockris et Heusler, pour ce qui est de la dissolution du fer et à Volmer –Heyrovsky et Volmer- Tafel, pour ce qui est de la formation de l'hydrogène [18].

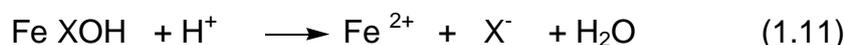
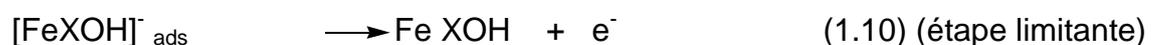
Le mécanisme de Bockris stipule une dissolution en trois étapes :



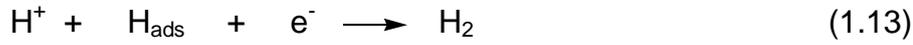
Le mécanisme de Heusler s'écrit :



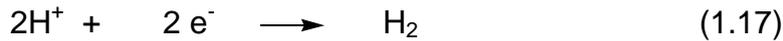
En présence d'ion halogénures adsorbés, le mécanisme de la dissolution évolue selon [21]:



Quant à la réduction du proton, d'après le mécanisme Volmer –Heyrovsky, la formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :

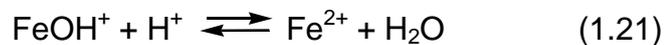
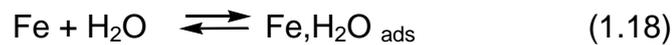


Le mécanisme de Volmer- Tafel diffère de celui de Volmer –Heyrovsky par la deuxième étape qui est une réaction chimique.

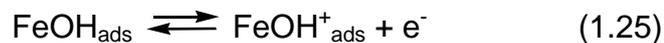
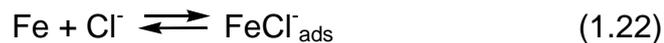


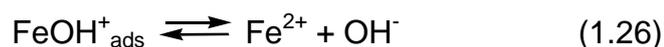
Par ailleurs, Sathiyarayanan et al [22] proposent deux mécanismes de la corrosion du fer dans des solutions d'acide chlorhydrique à savoir:

Le premier mécanisme



Le deuxième mécanisme





Ces mécanismes prennent en considération la présence des molécules d'eau et l'ion halogénure.

1.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion

Les préjudices occasionnés par la corrosion, justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion. A titre d'exemple, l'industrie pétrolière dépense des millions de dollars pour prévenir la corrosion des matériaux métalliques [23]. Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique et anodique, les traitements de surface comme la passivation et la phosphatation ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion [24]. Ces derniers constituent un moyen original de lutte contre la corrosion, 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 [8]. Yoo et al.[25] rapportent que le marché mondial des inhibiteurs de corrosion croit de 5 milliards de dollars en 2010 à 6 milliards de dollars en 2015.

Depuis de nombreuses années, l'application des inhibiteurs de corrosion organiques, a été la méthode la plus courante pour contrôler la corrosion des pipelines et d'autres équipements en fer et ses alliages dans les milieux acides. En fait, à cause de la grande variété des systèmes matériau / environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, le développement de nouveaux inhibiteurs organiques a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques est un domaine de recherche très attractif en raison d'utilisation immense des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles. En général, les inhibiteurs organiques utilisés dans les milieux acides sont des substances de nature tensioactive dont la molécule possède à la fois un

groupement polaire hydrophile et un groupement apolaire hydrophobe [1], leur processus d'inhibition est principalement attribuable à leur adsorption sur la surface métallique, par l'intermédiaire de leur groupement fonctionnel [1]. Les tensioactifs cationiques de la famille des sels d'ammonium quaternaire sont considérés comme des inhibiteurs efficaces dans la prévention de la corrosion du fer et des aciers dans plusieurs milieux acides.

1.3. Les inhibiteurs de corrosion

Historiquement, le terme inhibition a été utilisé pour la première fois par Cushman en 1936 dans un article intitulé « Pouvoir inhibiteur des substances colorantes », paru dans le Chemical Abstracts n°3, relatif à la corrosion du fer et des aciers [26]. Par ailleurs, un inhibiteur de corrosion est défini selon la norme ISO 8044 [27] comme : « une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu considéré ». Negm et al [24] rapportent que les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui contrôlent, réduisent ou éliminent les réactions entre le métal et le milieu corrosif. Ils peuvent être sous forme liquide ou poudre [28].

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

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose.

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

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

1.3.1. Classification des inhibiteurs

Selon la figure I.2, il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [20,27]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

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

b) Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs

organiques sont fréquemment utilisés en milieu acide, ils sont généralement constitués de sous produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin mais rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et souvent c'est leurs produits de dissociation qui assurent l'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, etc. 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 [27]. Cependant, de nouveaux complexes organiques de zinc et d'autres cations (Cu^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [29].

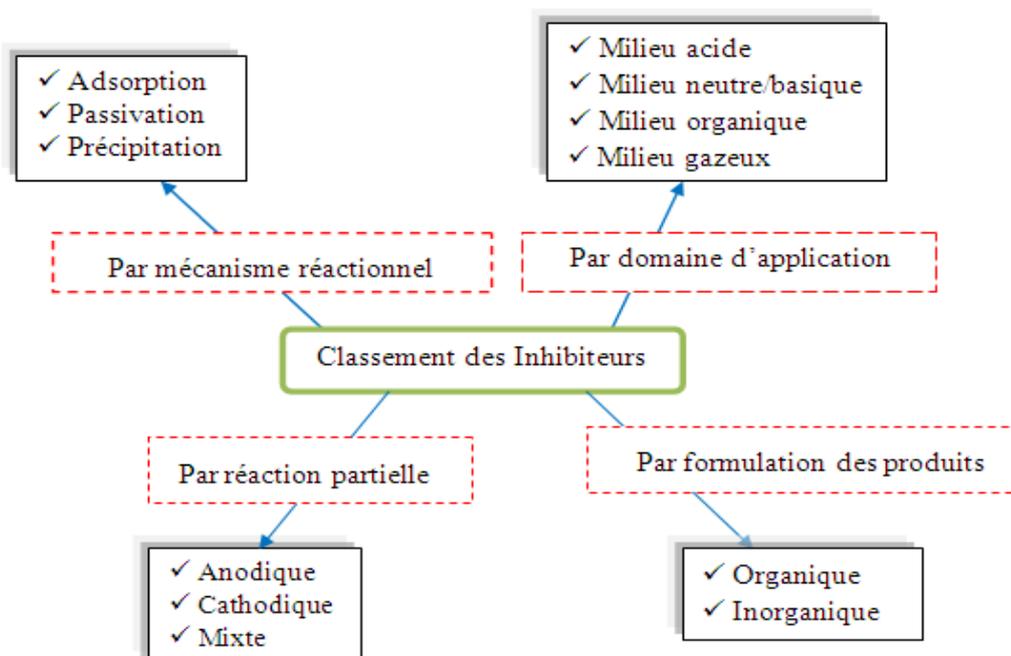


Figure 1.2. Classement des inhibiteurs de corrosion.

c) Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [27].

d) Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il

s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

1.3.2. Mode d'action des inhibiteurs

Lorenz et Mansfeld classent les inhibiteurs selon leur mode d'action essentiellement en deux catégories [30]:

1- Inhibiteurs bloquant géométriquement la surface métallique (blocage non réactif de la surface): c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

2- Inhibiteurs agissant par effet énergétique (blocage réactif de la surface): Dans ce cas, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagne d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique); l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

1.4. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules de type organique. Ces dernières bénéficient, à l'heure actuelle, de

toutes les faveurs des utilisateurs en raison, en particulier, d'une plus faible écotoxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux [27]. Ces inhibiteurs sont constitués généralement d'une partie non polaire hydrophobe relativement volumineuse, formant généralement une longue chaîne hydrocarbonée pouvant contenir des noyaux aromatiques et des liaisons multiples, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels à base d'azote, de soufre ou d'oxygène [4]. La molécule se lie éventuellement à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [4]. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

L'adsorption est un phénomène de surface car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et des molécules se trouvant à proximité. L'adsorption physique et / ou chimique des tensioactifs à l'interface solide/liquide est d'intérêt central pour la science de colloïde et de surface. En outre, la recherche sur les tensioactifs adsorbés sur des surfaces métalliques est extrêmement importante dans des études telles que l'inhibition de corrosion, l'adhérence, la lubrification et la détergence [4].

1.4. 1. Types d'adsorption

Les théories classiques de l'adsorption indiquent que deux types d'adsorption, d'une molécule ou d'un ion sur une surface solide, peuvent être envisagés : une physisorption ou une chimisorption [27].

La physisorption qui met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Les liaisons de Van der Waals ne sont pas assez énergiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal. Seules des liaisons de type électrostatique pourront donc expliquer le caractère protecteur de l'inhibiteur. Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule polaire. 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. Cette dernière est

elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré.

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl^- dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions d'ammonium quaternaire ne pourront s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. La présence d'ions Cl^- qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions d'ammonium quaternaire deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il implique la mise en commun d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. La molécule agit généralement comme donneur et le métal comme accepteur, par l'intermédiaire des sous-couches « d » non remplies, s'il s'agit d'un métal de transition. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice peuvent provenir d'un doublet non apparié sur l'azote, le soufre, l'oxygène etc., ou d'une liaison π (double liaison, triple liaison).

Le tableau 1.1 met en évidence les différences entre les deux types d'adsorption. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique.

En effet, l'adsorption est influencée par [31]:

- La nature et la charge de la surface du métal.
- Les propriétés de l'inhibiteur organique : la structure chimique, la polarisabilité du groupement fonctionnel, l'orientation spatiale de la molécule qui dépend des valeurs de pH et/ou du potentiel de l'électrode, la taille et le poids de la molécule adsorbée ainsi que la distribution de la charge dans la molécule (densité électronique).
- Le type d'électrolyte agressif.

- Le type d'interaction entre les molécules organiques et la surface métallique.

Tableau 1.1. Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique [27].

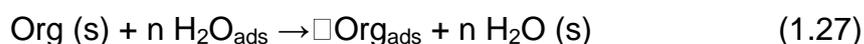
Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécules).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes actifs, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes [20]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: **O < N < S < Se < P**.

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

organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique de l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. Negm et al [24] rapportent que l'adsorption des molécules d'inhibiteur, à partir des solutions aqueuses, peut être considérée comme un processus d'une quasi-substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse $\text{Org}_{(s)}$ et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode, $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$ selon la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau [32]. Les travaux de Vracar et al [33] montrent que l'adsorption des molécules amphiphiles dépend de la partie hydrophile et hydrophobe.

Par ailleurs, Okafor et Zheng [21] à vérifier que le processus d'inhibition peut être expliqué par la formation à la surface d'un complexe réactionnel, métal (M) -inhibiteur (inb) selon la réaction suivante :



Popova et al [34] supposent que les inhibiteurs, dans la corrosion acide, s'adsorbent généralement en agissant sur la structure de la double couche, en faveur d'une diminution de la vitesse de la réaction électrochimique partielle.

1.5. Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface et son activité dans la solution à une température donnée, est donnée

par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part [35]. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connues sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels. Toutes ces isothermes sont de la forme générale [36]:

$$f(x,\theta) \exp(-2 a\theta) = KC \quad (1.1)$$

Où $f(x,\theta)$ est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme, θ est le taux de recouvrement et C est la concentration de l'inhibiteur dans électrolyte.

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont de Langmuir, Temkin, et Frumkin.

a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces adsorbées, et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme [34] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (1.2)$$

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes:

- 1-** Il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2-** Il n'y a pas d'hétérogénéité de surface.
- 3-** Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.
- 4-** L'inhibiteur est spécifiquement adsorbé, et chaque espèce adsorbée occupe un unique site de la surface.
- 5-** L'énergie libre standard d'adsorption est indépendante de taux de recouvrement.

Toutefois, les interactions entre espèces adsorbées compliquent le problème. Ainsi, les isothermes qui tiennent compte de cette situation sont les isothermes de Temkin ou de Frumkin selon le cas.

b) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [36] :

$$K_{ads}C = e^{-2a\theta} \quad (1.3)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

c) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [34]:

$$K_{ads}C = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2a\theta} \quad (1.4)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

1.5.1. Energie libre d'adsorption standard

L'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}°) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondante, par la formule (1.5) [7].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (1.5)$$

Où R est la constante des gaz parfaits en J/ mol·K ; T la température absolue en K et la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

Les paramètres thermodynamiques standards ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [7]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (1.6)$$

Avec ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie standards du processus d'adsorption.

1.6. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données est très importante pour son application, Lors de décapages acides par exemple, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides, or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées qui peuvent aller jusqu'à 60° C en acide chlorhydrique et 95°C en acide sulfurique [37], De plus, lors de l'usinage mécanique (découpes, forages, perçages,...), des échauffements locaux, dûs en grande partie aux frottements des surfaces au niveau des pièces usinées ou des outils de coupe, sont constatés, Ces élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [24]. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [38]. L'influence de la température, sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. Al-Sabagh et al.[7], ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité d'une série de sels d'ammonium quaternaire vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone en milieu HCl 1 M dans l'intervalle 25-65°C. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température. Li et al. [39] ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice d'iodure benzyltriméthylammonium vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux dans H₃PO₄ M dans l'intervalle 20-50°C. Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont observé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température, d'autres études ont constaté la tendance inverse. Nous pouvons citer à titre d'exemple, l'étude menée par Hegazy et al.[40] qui ont constaté une augmentation avec la température de l'efficacité inhibitrice de p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine vis-

à-vis de la corrosion de l'acier d'un pipeline dans HCl 1 M, dans l'intervalle 20-80°C, le même comportement a été constaté par Khodyrev et al. [41].

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a) [17]:

$$\ln V_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (1.7)$$

Où V_{corr} est la vitesse de corrosion ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$), A une constante (facteur préexponentiel), E_a l'énergie d'activation (kJ/mol), R la constante des gaz parfaits ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$) et T la température absolue (K).

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence (E_a^{inh}) de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur de la température. En 1965, Radovici [42] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison, Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [24].

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$, ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes). Popova et al.[34], rappellent que, les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces.

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

La diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est attribuée par de nombreux auteurs à sa chimisorption sur la surface de l'acier par la présence des interactions spécifiques entre la surface métallique et l'inhibiteur. Riggs et Hurd [43] ont attribué la diminution d' E_a à un déplacement de la réaction

de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang [44] ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [17]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Où : T: température absolue, R: constante des gaz parfaits, h: constante de Planck et N: nombre d'Avogadro.

1.7. Sels ammonium quaternaire utilisés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés pour la protection des métaux ferreux sont des surfactifs. Li et al. [45] a recommandé l'utilisation de composés organiques contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

Les tensioactifs, introduits en milieu corrosif, peuvent agir en réduisant significativement, par leur adsorption sur la surface du métal, la vitesse de corrosion [4]. Ils s'avèrent, en outre, disposer d'un pouvoir inhibiteur remarquable près de leur concentration micellaire critique, CMC [28].

Les sels d'ammonium quaternaire sont des tensioactifs cationiques qui possèdent des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion pour plusieurs métaux et dans différents milieux. Ils possèdent des performances dans l'inhibition de la dissolution du fer et des aciers, dans plusieurs milieux acides. Ils sont connus par leur pouvoir inhibiteur de corrosion de fer plus élevé dans HCl que H₂SO₄ et cela est attribué selon Abd El-Maksoud [46] à la faible capacité d'adsorption des ammoniums quaternaires sur la surface de fer dans l'acide

sulfurique. Ils sont stables dans les solutions acides et basiques, ils sont considérés comme des bons biocides [47]. Ils peuvent être employés seuls, ou souvent combinés avec d'autres composés.

Le principal avantage de sels d'ammonium quaternaire réside dans la présence dans leur structure d'un atome d'azote en tant que centre d'adsorption et leur solubilité dans de l'eau [48]. Neto et al. [49] considèrent les surfactants cationiques des bonnes alternatives dans le contrôle de la corrosion des surfaces métalliques dont leur adsorption est favorisée par le contre-ion de la molécule.

Une revue de la littérature nous a permis de répertorier et de façon non exhaustive quelques uns des inhibiteurs de corrosion du type sel d'ammonium quaternaire.

L'influence de quelques sels d'ammonium quaternaire sur la corrosion de fer armco en milieu HCl 0,5 M a été étudiée par Branzoi et al. [50] par les courbes de polarisation. Parmi les substances étudiées, nous citons iodure de tétradécyltriméthyl ammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ (TTAI), bromure de tétradécyltriméthyl ammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (TTAB), bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (HTAB) et bromure de dodécyltriméthyl ammonium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (DTAB). Ils ont constaté qu'à une concentration supérieure à la CMC, l'action inhibitrice de ces quatre tensioactifs augmente rapidement. Le HTAB s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 92% à 2000 mg/L à 20°C, l'étude a montré également que l'efficacité des ces produits est influencée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée, le type de l'halogénure et de la température.

Pour leur part, Soror et al. [51] ont étudié l'effet du HTAB sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl, H_2SO_4) 2M dans un domaine de température de 30 à 60 °C par gravimétrie et courbe de polarisation. Les meilleures efficacités inhibitrices de l'ordre de 87 et 80% ont été obtenues dans H_2SO_4 et HCl 2M respectivement pour une concentration de 1000 mg/L à 30°C. Les travaux de ces auteurs ont précisé le rôle essentiel joué par l'ion halogénure (bromure) dans la formation d'une couche protectrice par des interactions

électrostatiques entre les molécules inhibitrices chargées positivement et la surface du métal de charge négative. Par ailleurs, Foss et al. [3] ont confirmé l'action inhibitrice de HTAB vis à vis de la corrosion du fer pur en solution corrosive contenant du CO₂ par la détermination de la résistance de polarisation.

Les chlorures de 7-benzyl-2-decyl-hexahydro-pyrrolo[1,2-b]isoxazol-7-ium, 2-Decyl-7-prop-2-ynyl- -hexahydro-pyrrolo[1,2-b]isoxazol-7-ium ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique normale à 60°C par gravimétrie et courbes de polarisations par Ali et al. [52]. Ces composés ont montrés des efficacités inhibitrices excellentes pour des concentrations de 400 mg/L et cela est dû à la présence adjacente de deux centres actifs (O, N).

Niu et al. [53] ont étudié l'influence de la structure de groupement alkyl et le type de l'ion halogénure sur les propriétés inhibitrices offertes pour le fer par les différents alkyls ammonium quaternaire halogénures : bromure de tétraméthylammonium (TMB), bromure de tétraéthylammonium (TEB), bromure de tétrabutylammonium (TBB), iodure de tétrabutylammonium (TBI), chlorure de tétrabutylammonium (TBC) dans un milieu 0,5M H₂SO₄, en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, il a été montré que l'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : TBI >> TMB > TEB ~ TBB ~ TBC. L'effet synergique entre les cations ammonium quaternaire et les anions halogénures joue un rôle majeur dans le pouvoir inhibiteur.

Badawi et al. [54] ont étudié les propriétés inhibitrices offertes par une série d'alkyl dimethylisopropylammonium hydroxide (n=10 (DEDIAOH), n=12 (DODIAOH) et n=16 (HEDIAOH)) pour l'acier au carbone dans un milieu HCl 1M, ils ont évalué l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur l'efficacité de l'inhibition. Les auteurs montrent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes et que l'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : HEDIAOH > DODIAOH > DEDIAOH

Popova et al.[55] ont examiné les performances inhibitrices de différents ammoniums quaternaires de bromure de 3-méthylbenzo[d]thiazol-3-ium (MTB), 3-méthyl-2-phénylbenzo[d]thiazol-3-ium (TFB), et 3-Benzyl-2-méthylbenzo[d]thiazol-3-ium (TBB)) sur la corrosion de l'acier en milieu acide

(HCl 1M, H₂SO₄ 1M) à l'aide de techniques électrochimiques et de la perte de poids. Leurs résultats montrent que ces composés confèrent des propriétés inhibitrices très satisfaisantes. (TBB) est le meilleur inhibiteur de la série étudiée et que leur adsorption sur la surface métallique s'effectue selon l'isotherme d'adsorption de Frumkin. Les mêmes auteurs ont testé l'action inhibitrice de quatre sels d'ammonium quaternaire à base de composés hétérocycliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique molaire par des mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont constaté que deux circuits électriques équivalents peuvent être utilisés pour expliquer le comportement de l'interface acier/ HCl/ inhibiteurs dépendant de la concentration en inhibiteur utilisée et la température du milieu. Dans un autre article, Popova et al. [56] ont étudié les propriétés inhibitrices des mêmes composés d'ammonium quaternaire mais en utilisant les mesures voltamétriques (Résistance de polarisation et courbes de polarisation potentiodynamique) et gravimétriques. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et la température et dépend fortement de la structure des molécules testées.

Le comportement électrochimique à la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M a été étudié en absence et en présence d'une série d'ammoniums quaternaires éthoxylés par Al-Sabagh et al. [7]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur de ces ammoniums étudiés en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation. Ces composés montrent de bonnes propriétés inhibitrices qui dépendent de la longueur de la chaîne carbonée, de la concentration et de la température. Ils agissent comme inhibiteurs mixtes, par adsorption sur la surface métallique suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Li et al. [39] ont réalisé des mesures électrochimiques et gravimétriques pour caractériser le comportement de l'acier dans une solution de H₃PO₄ 7M en présence d'iodure de benzyltriméthylammonium (BTAI). Ce dernier possède une efficacité qui atteint une valeur de l'ordre de 98 % à 100 mg/L. Les essais ont montré que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la concentration augmente. Une diminution de la protection de la surface de l'alliage a été observée avec l'augmentation de la température. Les résultats obtenus montrent que ce composé agit comme inhibiteur cathodique et que son adsorption sur la

surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique a été mise en évidence par la microscopie électronique à balayage. Dans d'autres travaux, ces mêmes auteurs ont montré le pouvoir inhibiteur remarquable de bromure de triazolyl tétrazolium sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique, chlorure de tétrazolium dans HCl [57] et celui de chlorure de nitrotétrazolium dans H₂SO₄ [58].

Le bromure d'hexadecyl pyridinium a été testé comme inhibiteur de corrosion de trois aciers inoxydables en milieu H₂SO₄ par Hamza et al. [59] à l'aide de techniques électrochimiques. Il s'est avéré un bon inhibiteur d'une efficacité supérieure à 70%.

Deux séries d'ammonium quaternaire à base de base de Schiff ont montré de bonnes propriétés de protection contre la corrosion de l'acier au carbone. Negm et al. [60] ont effectué leur étude dans HCl 1M par gravimétrie et courbes de polarisation. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et que ces composés s'adsorbent à la surface de l'alliage suivant l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation ont prouvé que ces molécules sont des inhibiteurs mixtes.

L'effet de l'addition d'iodure de tétraméthylammonium (C₄H₁₂NI) sur la corrosion de l'acier inoxydable en milieu H₂SO₄ 2M en présence de TRITON-X-405 (tensioactif non ionique) a été étudié par Fuchs-Godec et al. [61]. Il a été trouvé que le rendement d'inhibition de TRITON-X-405 peut être amélioré nettement lorsqu'il est combiné à l'iodure de tétraméthylammonium

Récemment, Tu et al.[62] ont aussi démontré l'efficacité des bromures N-alkyl (C_nH_{2n+1}) -4-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium (n = 12, 14 et 16) à inhiber la corrosion de l'acier dans un milieu d'acide chlorhydrique 5M. La perte de poids et les courbes de polarisation et la spectroscopie de l'impédance électrochimique ont été utilisées. Les auteurs montrent que l'efficacité de ces composés augmente avec la concentration et la longueur de la chaîne alkyl et diminue avec la température et la durée d'immersion. Ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes en affectant les réactions, anodique et cathodique, et que leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tüken et al [63] ont montré que dicyanamide de 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMID) possède une activité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,1M. Il doit son efficacité à un film stable qui se forme par l'intermédiaire de l'anion à la surface de l'alliage.

Plusieurs auteurs tels que Wang et al.[8] se sont intéressés à l'étude des propriétés inhibitrices des ammoniums quaternaires de type géminé vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans des solutions acides. Par ailleurs, Al-Sabagh et al.[64] ont constaté que les sels d'ammonium quaternaire polymériques sont des bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

En utilisant les méthodes électrochimiques, Khamis et al.[65] ont évalué l'efficacité inhibitrice de chlorure cetylpyridinium (CPC) en absence et en présence de différents ions halogénures (I^- , Br^- , Cl^-) dans le milieu corrosif H_2SO_4 0,5 M sur le comportement de l'acier doux. Les auteurs ont montré que l'addition de ces ions améliore nettement le pouvoir inhibiteur de CPC par un effet de synergie.

L'étude de l'effet de quelques composés hétérocycliques azotés quaternaires sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 a été réalisée par Noor [66] en fonction de la concentration en inhibiteur et en acide et la température par plusieurs techniques d'étude de corrosion à savoir la gazométrie, la gravimétrie et la polarisation potentiostatique. La morphologie de la surface de l'acier a été examinée par MEB. Les résultats obtenus ont indiqué que ces composés sont de bons inhibiteurs du type mixte et que pour une concentration d'acide constante, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur. D'autre part, à concentration constante en inhibiteur, l'efficacité d'inhibiteur a diminué avec la concentration de l'acide jusqu'à une concentration critique au-delà de laquelle elle a commencée à augmenter, le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue également avec la température. Les composés semblent fonctionner par adsorption physique et chimique.

L'effet du chlorure de cetrimonium sur la corrosion de l'acier au carbone en eau de production a été étudié par Keera et al.[67] en employant les courbes de

polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type cathodique et que son adsorption sur la surface métallique suit deux isothermes d'adsorption de Flory-Huggin et de la cinétique-thermodynamique d'El-Awady et al. Il a été montré également que l'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 67% à une concentration de 500 mg/L, proche de la CMC et diminue avec l'augmentation de la température.

L'effet de bromure d'hexadecyl pyridinium (1) et de bromure d'hexadecyl trimethyl ammonium (2) sur l'inhibition de la corrosion de fer en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été étudié par Abd El-Maksoud [46]. Ces composés sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Ceci est dû à la faible adsorbabilité des ions sulfates par rapport aux ions chlorures. Le (1) s'est avéré le plus efficace, les deux ammoniums testés agissent par adsorption selon l'isotherme de Temkin.

L'influence de quelques sels d'ammonium quaternaire à base d'acide maléique et oléique sur la corrosion de l'acier doux en milieu H₂SO₄ molaire a été étudiée par Osman et al.[28] en utilisant les courbes potentiodynamiques. Il a été montré que ces composés inhibent la corrosion de l'acier en ce milieu en affectant les deux réactions, cathodique et anodique, et que leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration jusqu'à une concentration critique au delà de laquelle elle se stabilise. Et elle dépend de la structure de l'inhibiteur. Le pouvoir inhibiteur décroît avec l'accroissement de la température. Leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.

Récemment, Hegazy et al.[68] ont étudié l'effet de bromure de N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-ammonium sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en utilisant des méthodes électrochimiques et la gravimétrie. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et diminue légèrement dans un domaine de température de 30 à 60 °C. Les résultats obtenus indiquent également que ce composé est un inhibiteur de type mixte et que leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

1.8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

On ne peut prendre précisément conscience de l'ampleur des dégâts causés par la corrosion qu'en présence d'un outil performant de mesure de la vitesse de dégradation. Cet outil permettra du même coup l'évaluation de l'efficacité des mesures prises pour la lutte anti corrosion. Il existe une variété de méthodes pour la mesure de la vitesse de corrosion telles que les méthodes classiques: perte de masse, perte d'épaisseur, ou par des méthodes électrochimiques : mesure de la résistance de polarisation, le tracé des droite de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Seules les méthodes utilisées dans la présente étude sont développées, et de façon succincte, dans ce qui suit. La surface du métal est également examinée avec la microscopie électronique à balayage (MEB).

1.8.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

1.8.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles sont connues pour la richesse d'informations qu'elles sont susceptibles de fournir telles que : le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, etc. Les méthodes de la cinétique électrochimique sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale établie par Butler – Volmer. Dans le cas d'une réaction sous contrôle de transfert de charge pur. Cette relation peut être donnée, pour un couple mixte, constitué d'un métal en présence d'un oxydant dans une solution donnée, par l'expression (1.9).

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c} \eta\right) \right] \quad (1.9)$$

Où η la polarisation i_a et i_c sont les densités des courants partiels, anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions, anodique et cathodique, en représentation $\text{Log}i = f(E)$ avec :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha nF} \quad (1.10)$$

et

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (1.11)$$

où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

1.8.2.1. Suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

Le potentiel libre, également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore de corrosion, c'est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure électrochimique qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [69]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode au calomel saturée.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. En fait, Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation,... [70, 71], et d'autre part, il permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

1.8.2. 2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel (Méthode de Tafel) [18]

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en

distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée au sein du laboratoire.

La courbe de polarisation de l'interface métal/solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

La méthode de Tafel permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Cette méthode utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) où $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique). L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée [18].

Pour la branche anodique ($E \gg E_{corr}$)

$$\eta_a = a + b \text{Log} i \quad (1.12)$$

Où a : l'ordonnée à l'origine

Pour la branche cathodique ($E \ll E_{corr}$)

$$\eta_b = a' + b' \text{Log} i' \quad (1.13)$$

Les équations (1.12) et (1.13) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\text{Log}(I) = f(E)$] doit présenter une partie

linéaire appelée couramment « droite de Tafel ». Cette dernière permet de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion ($E=E_{\text{corr}}$), comme il est illustré sur la représentation potentiodynamique (figure 1.3).

- Son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel réversible.
- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.
- Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de la Figure 1.4 est constitué d'un montage classique à trois électrodes, d'un potentiostat (un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps) et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

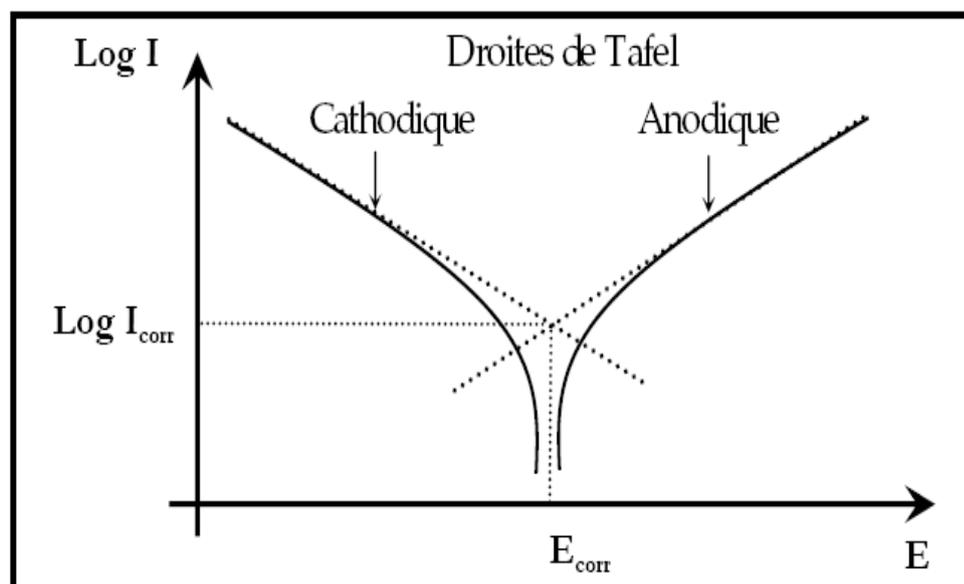


Figure 1.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

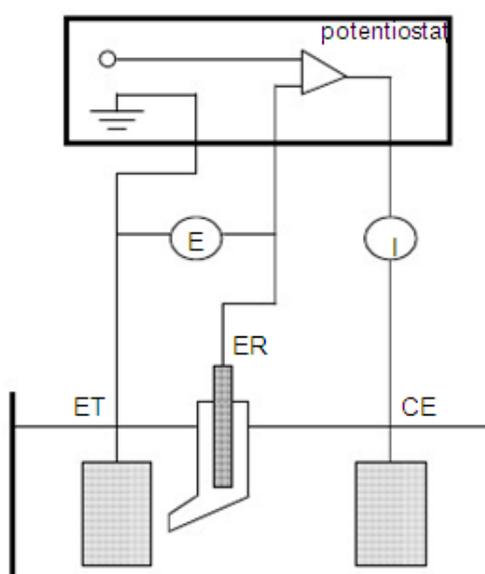


Figure 1.4. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires est complémentaire. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique qui occupe une place privilégiée.

1.8.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $i=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [72].

Le large spectre en fréquence mis en jeu permet d'étudier différentes constantes de temps impliquant la possibilité de caractériser non seulement le mécanisme d'une réaction qui se déroule à la surface d'une électrode, mais aussi d'analyser les processus de transport au sein d'un matériau. Le principe de l'impédance électrochimique [73] consiste donc à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude superposée à la valeur de potentiel constant de polarisation ou naturel et d'enregistrer la réponse en fonction de la fréquence ($\omega = 2\pi f$) du système électrochimique. Pour une perturbation $\Delta E \sin(\omega t)$ avec une réponse $\Delta I \sin(\omega t - \varphi)$, l'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ du système est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes (Z_{re}, Z_{im}). Ce nombre est défini par la relation (1.13):

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (1.14)$$

Avec $|Z|$ son module et φ son déphasage.

L'impédance est, dans la plupart des cas, définie par sa partie réelle Z_{re} et par sa partie imaginaire Z_{im} que l'on trace par convention dans le plan complexe de Nyquist. La partie réelle correspond à la contribution faradique (courant

électronique de la réaction électrochimique). La partie imaginaire traduit la contribution de charge du processus ionique.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion. Ainsi, le comportement d'un métal actif sans couche protectrice peut être généralement simulé par un simple circuit équivalent dit de Randles. Lorsque la cinétique de corrosion est entièrement gouvernée par des réactions de transfert de charge à travers l'interface, la résistance de transfert de charge s'identifie à la résistance de polarisation. D'autres facteurs (transport de matière, inhibition, formation de films *etc.*) peuvent apporter une contribution à la polarisation de l'électrode. L'impédance comprendra alors des termes supplémentaires exprimant la contribution de ces processus électrochimiques. Ces phénomènes se manifesteront sur le tracé des diagrammes d'impédance, comme par exemple, la formation d'un film passivant qui diminue l'aire réactionnelle (figure 1.5a), ou la désorption d'un inhibiteur qui augmente la surface active (figure 1.5b).

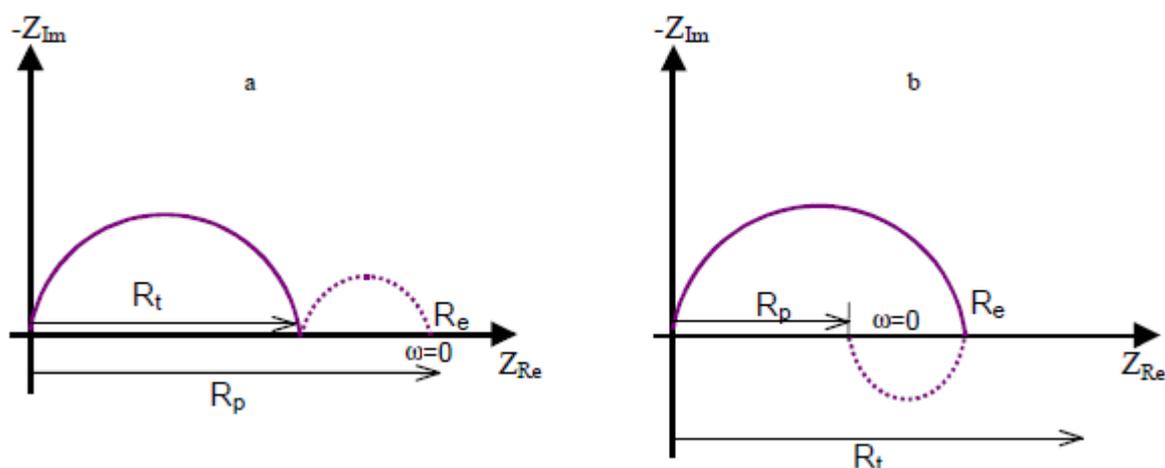


Figure 1.5. a) Formation anodique d'un film passivant, effet capacitif : $R_p > R_t$,
b) Désorption d'un inhibiteur, effet inductif, $R_p < R_t$.

Par ailleurs, les processus passent parfois sous contrôle diffusionnel et un terme de diffusion entre alors en jeu. Cependant, dans les systèmes courants, on peut souvent observer que les centres des arcs de cercles caractérisant la réponse impédancielle d'un système ne sont pas situés sur l'axe des réels dans le diagramme de Nyquist, on parle alors de phénomène de dispersion de l'arc. Dans ce cas les résultats expérimentaux sont simulés moyennant le remplacement de la capacité par un élément de constante de phase, nommé CPE, qui prend en compte l'inhomogénéité ou la rugosité de la surface induisant une modulation de la capacité [74]. Dans notre étude, la simulation du circuit équivalent est réalisée grâce au logiciel ZsimpWin. Souvent le CPE n'a pas une dimension de capacité, $F.cm^{-2}$ ou $\Omega^{-1}.s.cm^{-2}$, mais la dimension $\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$, n étant le coefficient dans l'équation :

$$Z_{(CPE)} = 1/y_0(j\omega)^n \quad (1.15)$$

Où y_0 est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en $rad\ s^{-1}$) et $j^2 = -1$ est un nombre imaginaire et n est lié au déphasage. Pour des nombres entiers de $n = 1, 0, -1$, la CPE est réduite respectivement à un condensateur plan (C), à une résistance (R) et à une inductance (L). Quand $n = 0,5$, il s'agit de l'impédance de Warburg (W). Lors de la simulation, une valeur de n^2 est calculée : plus elle est faible, meilleure est la simulation.

1.9. Méthode d'examen de surface utilisée

La Microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter par détecteurs respectifs les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons.

L'utilisation d'inhibiteurs ajoutés en petite quantité au milieu pour diminuer son agressivité est une pratique répandue. En effet, elle a l'avantage de pouvoir

être mise en œuvre aisément tout en ne modifiant pas le fonctionnement général du système qu'elle tend à protéger. De plus, le contrôle de leur efficacité, qui peut se faire grâce à des techniques relativement simples, permet d'obtenir la plupart des renseignements utiles : action anodique, cathodique ou mixte, taux d'inhibition, influence des concentrations, etc.

Pour la protection des alliages ferreux dans les milieux acides, et en raison de leur propriété inhibitrice intéressante, les sels d'ammonium quaternaire trouvent des applications de plus en plus étendues.

CHAPITRE 2

SYNTHESE DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE

ASPECT BIBLIOGRAPHIQUE

Les tensioactifs sont définis comme étant des molécules organiques amphiphiles d'origine naturelle ou plus souvent synthétique [75] comprenant deux groupements d'atomes liés de façon covalente. Un groupement à caractère lipophile (ou queue hydrophobe compatible avec les corps gras) qui est en général une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkyl aromatiques. Ce groupement hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène. Le caractère hydrophobe croît généralement avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. Les groupements hydrophobes sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales, et un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire compatible avec l'eau), constituée d'un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contient des hétéro-atomes comme O, S, P ou N, qui se trouvent dans des groupements alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide, etc. En effet, les tensioactifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes classes : Les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques et amphotères. En outre, les tensioactifs ioniques constituent environ les deux tiers de tous les tensioactifs utilisés [76].

2.1. Les sels d'ammonium quaternaire

Les tensioactifs cationiques portent une charge positive sur la partie polaire, le plus souvent un ammonium, ils représentent, en ce qui concerne la production, seulement un 10 % du total, loin derrière les surfactifs anioniques et nonioniques. Ils sont plus chers car les réactifs et la mise en œuvre des procédés sont d'un coût plus élevé. Cela a freiné leur développement malgré des synthèses qui remontent au tout début du 20^{ème} siècle. Mais la découverte de leurs propriétés particulières les a rendus plus importants, leur domaine d'application s'est élargi [77]. Selon Petit et al. [78] ce groupe de produits a la capacité de s'adsorber sur les surfaces solides et en particulier sur celles qui possèdent une charge négative.

Les sels d'ammonium quaternaire peuvent être exploités dans plusieurs domaines comme la cosmétologie, les détergents, les biocides, les germicides, les inhibiteurs de corrosion, les désinfectants chirurgicaux, les désinfectants-antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage stérilisant dans l'industrie alimentaire en particulier l'industrie laitière, des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du linge, des cheveux et des textiles en général. Ce sont aussi des collecteurs de flottation, des agents d'hydrophobation, de bons dispersants de particules solides. On les utilise comme émulsifiants-dispersants de bitume, de peintures asphaltiques, d'encre, de pigments, de pâtes à papier, comme des catalyseurs de transfert de phase, etc. [79, 80]. Zhu et al. [79] rapporte que la consommation mondiale annuelle des ammoniums quaternaires est de 500.000 tonnes en 2004 et qui devrait atteindre ou dépasser 700.000 tonnes dans le proche avenir.

2.2. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire

Les méthodes de préparation des composés d'ammonium quaternaire sont connues depuis les années 1800. La quaternisation des amines a été la méthode la plus généralement utilisée au cours des 100 dernières années pour préparer ces sels, mais ses inconvénients, en particulier en ce qui concerne la séparation et la purification du produit à la fin de la réaction, ont posé des obstacles à la production des composés purs pour différentes applications [81]. En 1830, Menshutkin [82] est le premier à avoir synthétisé des sels d'ammonium quaternaire par la réaction de quaternisation d'un halogénure d'alkyle par une amine tertiaire. Cette réaction, appelée la réaction Menshutkin, est la méthode la plus pratique pour la synthèse de ces composés. En effet, l'halogénure d'alkyle peut être obtenu par un greffage des groupements chlorométhylés ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) sur des noyaux aromatiques par une réaction de chlorométhylation [83].

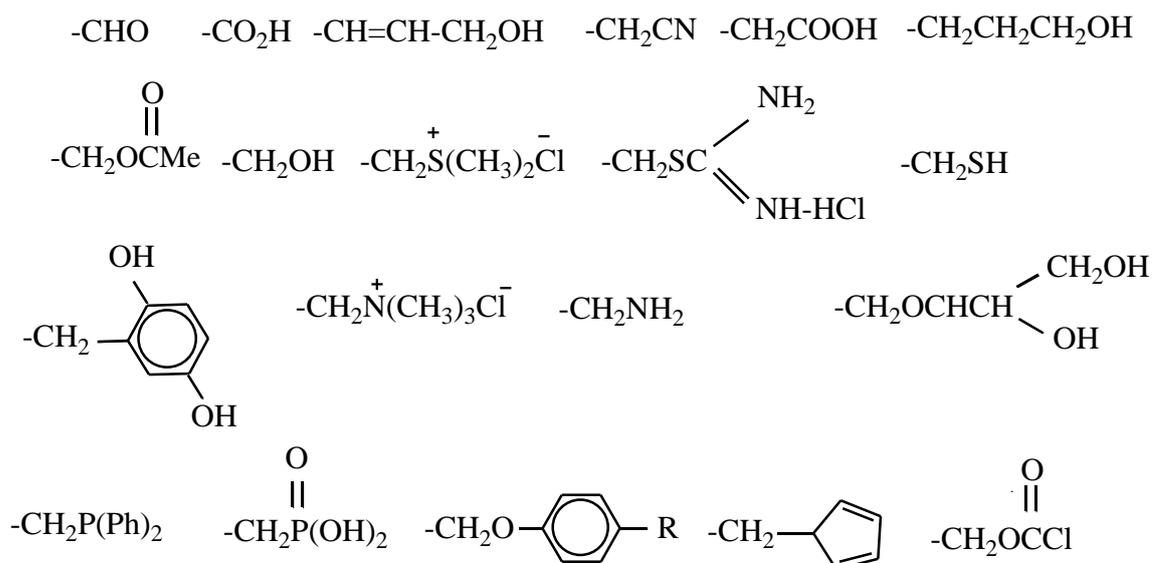
2.2.1. La réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation ou la chlorométhylation de blanc est l'une des réactions fondamentales dans la synthèse de différents composés chimiques utilisés dans plusieurs domaines [83, 84], elle consiste à greffer des groupements chlorométhylés " CH_2Cl " sur des noyaux aromatiques. L'importance de cette

réaction réside dans le fait, qu'il est possible de substituer le groupement chlorométhylé par un autre groupement fonctionnel, autrement dit le groupement chlorométhylé est caractérisé par une grande réactivité [85, 86].

Plusieurs sources attribuent la découverte de la réaction de chlorométhylation à Grassi et Masselli en 1898 [87]. Ils ont trouvé que la réaction du benzène avec du paraformaldéhyde et le chlorure d'hydrogène en présence du chlorure de zinc comme catalyseur produit le chlorure benzylique. En 1923, Blanc, a refait la réaction. Bien que les conditions de réaction ne diffèrent pas des conditions originales de Grassi et Masselli, ses efforts lui ont valu l'honneur d'avoir la réaction porte son nom [88]. Mais on ne s'est sérieusement intéressé à cette réaction qu'au début des années 1950, au moment où les synthétistes ont commencé à développer la synthèse des résines échangeuses d'anions à base de copolymères du styrène vers les années 1960. L'importance des supports chlorométhylés a encore augmenté quand Merrifield [89] les a utilisés pour révolutionner la synthèse des polypeptides et ouvrir ainsi la voie à un grand nombre d'applications.

De nos jours, les supports chlorométhylés sont des intermédiaires incontournables pour la préparation de nombreux polymères fonctionnels qui ont un grand nombre d'applications ; la différence fondamentale entre ces matériaux réside dans la nature des groupements qui remplacent le groupement chlorométhylé, tels que les groupements cités dans la littérature. Ci-après quelques exemples [90]:



2.2.1.1. Chlorométhylation des composés aromatiques

La chlorométhylation est généralement appliquée aux hydrocarbures aromatiques. C'est une réaction très largement utilisée depuis plus d'un demi-siècle à l'échelle laboratoire et industrielle. Le benzène, le naphthalène, l'anthracène, le phénanthrène, le diphenyle et plusieurs de leurs dérivés ont été convertis en dérivés chlorométhylés. Les hydrocarbures aromatiques chlorométhylés sont des composés prometteurs et essentiels dans divers domaines tels que : polymères, pharmacie, agrochimie, colorants, arômes, parfums, monomères, additifs et modificateur de polymère, etc. [83]. En effet, la réaction de chlorométhylation a été initiée avec les hydrocarbures aromatiques, toutefois, une variété de cycles aromatiques, contenant des substituants activant et désactivant, a été employée avec un succès considérable [88].

Le benzène et les alkylbenzènes sont chlorométhylés avec de bons rendements [91], alors que, la présence d'un d'halogène sur le noyau aromatique rend la réaction plus difficile. Toutefois, les composés tels que bromo et chlorobenzène, bromo et chlorotoluènes, et p-dichlorobenzène peuvent être chlorométhylés mais souvent avec des rendements faibles. Les dérivés fortement halogénés ne parviennent généralement pas à subir la chlorométhylation. Cependant, les dérivés halogénés des polyméthylbenzènes réagissent parfois facilement pour donner des rendements élevés de composés chlorométhylés, et le Bromomésitylène peut être cité comme un exemple.

En effet, La présence des groupements nitrés dans les composés aromatiques inhibent la réaction de chlorométhylation. Le Nitrobenzène, l'o-nitrotoluène, le p-nitrotoluene et le 1-nitronaphtalène peuvent donner des dérivés chlorométhylés, mais généralement avec des rendements faibles, tandis que, le m-dinitrobenzène, le 1, 3,5-trinitrobenzène et les ortho et para chloronitrobenzène ne réagissent pas. Les cétones telles que : benzophénone et anthraquinone sont non réactives. Cependant, la chlorométhylation de l'acetomesitylene, l'acetoisodurene, l'acétophénone et le 2, 4,6-triethylacetophenone est réussie. Les phénols en absence du groupement nitro, les carbonates aryliques éthylique et les amines aromatiques peuvent être chlorométhylés avec succès, alors que, le terphényl résiste à la chlorométhylation parfaitement. Toutefois, La chlorométhylation des composés fortement réactifs tels que : le naphtalène, l'anisol, les phénols, les polyméthylbenzènes, etc, s'accompagne de la formation du dérivé de diarylméthane correspondant.

Katritzky et al. [92] rapportent que la vitesse de chlorométhylation du benzène par chlorométhyléther sans catalyseur croit avec la présence de $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-OCH_3$ et $-OC_3H_7$, et diminue par $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CH_2Cl$, $-CO_2H$ et $-NO_2$.

La réaction de chlorométhylation peut être appliquée également sur les hétérocycles tels que le thiophène [92].

Après la mise en évidence de la réaction du benzène avec l'acide chlorhydrique et la formaline en présence de chlorure de zinc pour la formation du chlorure de Benzyl, le processus d'haloalkylation a manifesté un intérêt chez les synthétistes pour l'obtention de composés à un atome de chlore mobile qui permet par la suite de le substituer par une large gamme de groupements fonctionnels tels que ceux donnés sur le figure 2.1 ci-après :

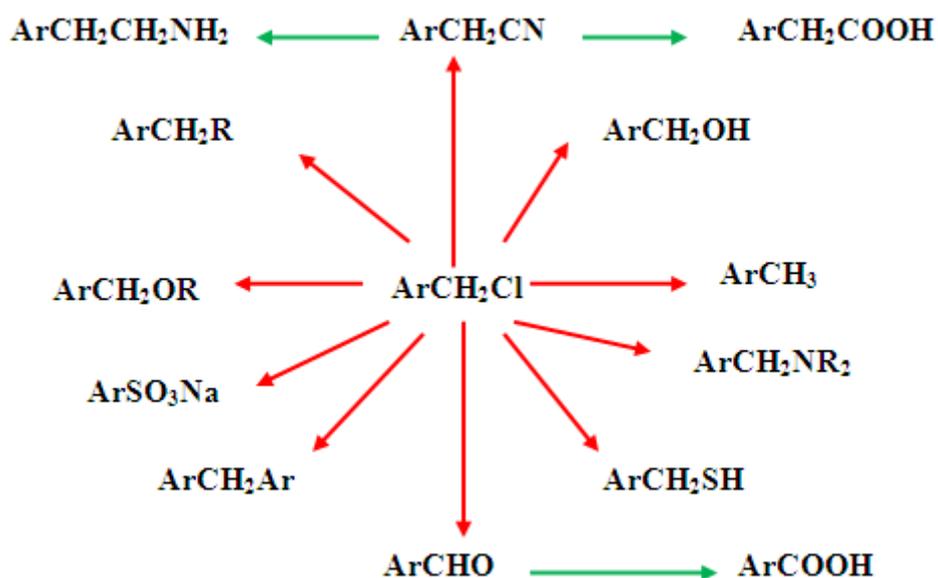


Figure 2.1. Produits obtenus à partir du produit chlorométhylé.

Les types les plus importants d'haloalkylation comprennent les halométhylations (chloro-bromo-iodo) et même la fluorométhylation [93]. Souvent, les haloalkylation s'accompagnent d'une alkylation secondaire des composés haloarylalckyles formés initialement, fournissant les produits di-arylalckanes ou des produits cycliques.

Les groupements halogénés peuvent être directement introduits par des procédés similaires aux alkylations de Friedel-Crafts dans les composés aromatiques, par une réaction catalytique acide [94].

2.2.1.2. Catalyseurs et solvants

Les catalyseurs utilisés dans les haloalkylations de types Friedel-Crafts comprennent les acides de Lewis tels que ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , SnCl_2 , AsCl_3 , FeCl_3 , etc. [95-102]. Le catalyseur le plus fréquemment utilisé est le ZnCl_2 [103]. Afin d'augmenter son activité le ZnCl_2 est souvent mélangé avec une petite quantité de AlCl_3 [104]. Dans d'autres circonstances, l'effet catalytique adéquat est obtenu avec un acide minéral seul. Les réactions peuvent se dérouler sous des conditions hétérogènes, avec un excès de solvant aromatique et également sous des conditions homogènes comme dans la solution d'acide acétique glacial. Il convient de noter que si le cycle aromatique est activé par des groupements

donneurs d'électrons tels que le groupement méthoxy. La chlorométhylation pourrait être effectuée sans catalyseur.

La chlorométhylation des hydrocarbures aromatiques avec l'acide chlorhydrique et le trioxane ou le paraformaldéhyde comme un précurseur de formaldéhyde ont donné des produits chlorométhylés sans catalyseur mais très lentement [105].

Le chlorure d'aluminium (AlCl_3) peut être utilisé comme catalyseur seulement s'il est associé à des groupements donneurs, désactivants forts, comme dans le cas de la chlorométhylation de l'acétophénol, ou quand il est associé à la pyridine, ou les amines tertiaires.

Les composés phénoliques qui contiennent des groupements nitrés, alcoxy et d'autres se chlorométhylent facilement dans l'acide acétique ou dans le dioxane à 20°C , en utilisant l'acide chlorhydrique gazeux. Ceci a été aussi réalisé par Araian et al. [106], en utilisant la poudre de zinc en présence d'acide chlorhydrique.

La chlorométhylation de benzène et les alkylbenzènes a été étudié en utilisant le bis (chlorométhyl) éther, le 1,4-bis (chlorométhoxy)-butane et le 1-chloro-4-chlorométhoxybutane, comme agent de chlorométhylation et le chlorure d'étain comme catalyseur [87].

La chlorométhylation des éthers phénoliques, en présence de paraforme en milieu acide acétique, se déroule d'une manière progressive en utilisant comme catalyseur « SbCl_5 » dans le tétrachlorure de carbone. Par ailleurs, le chloroforme s'avère un solvant approprié pour la chlorométhylation des esters de certains acides alcoxy-benzoïque phénoxy-acétique [107].

La chlorométhylation du benzyltoluène par le chlorométhyl éther dans le CCl_4 a été étudiée par Pisancko et al [108], en présence de : Fe, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnCl_2 ou FeCl_3 à une température de 65°C . D'autre part, Kishida et al.[91] ont montré que la chlorométhylation du biphenyle avec le trioxane et l'acide chlorhydrique, en utilisant d'autres types de catalyseurs: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$, $\text{In}(\text{OTf})_3$, $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ en ajoutant une petite quantité d'acide acétique, a

donné des résultats satisfaisants. Dans cette réaction, la manière de procéder influe considérablement sur le choix du solvant et du catalyseur.

Liu et al.[109] ont réalisé la chlorométhylation de 2-bromoéthylbenzène par le système formaldéhyde/ HCl concentré, mais en présence des tensioactifs comme catalyseur. Par ailleurs, Liu et al.[110] ont effectué la chlorométhylation de 2-chloroéthylbenzène et dans une autre de l'isopropylbenzène [111] dans le paraformaldéhyde et l'acide chlorhydrique liquide et gazeux, une série de tensioactifs a été testé comme catalyseurs.

Actuellement, plusieurs recherches ont tenté de remplacer les acides de Lewis en utilisant d'autres catalyseurs moins dangereux mais surtout plus efficaces tels que: les liquides ioniques par exemple 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide [83], les systèmes micellaires, les triflates des métaux rares tels que: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$, $\text{In}(\text{OTf})_3$ et $\text{Hf}(\text{OTf})_3$, les catalyseurs de transfert de phase (par exemple le 18-couronne 6, les sels d'ammonium quaternaire) [91, 109]. Bien qu'elles sont adaptées, certaines de ces méthodes sont associées à un ou plusieurs inconvénients tels que le coût élevé, la réaction lente, le rendement faible, etc. Les acides comme : Cl_3COOH , CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH ont été également appliqués comme catalyseurs [91, 105]. Récemment des études ont montré que la chlorométhylation des aromatiques en utilisant le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ comme catalyseur, permet d'avoir le même rendement que celui d'une réaction catalysée par le ZnCl_2 [91]. La chlorométhylation catalysée par les acides de Lewis est très intéressante, elle permet en particulier l'activation du formaldéhyde.

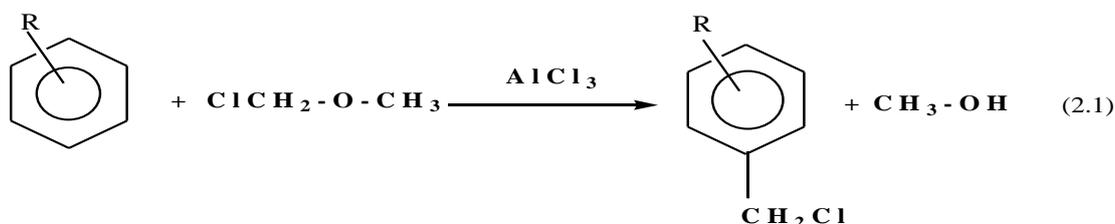
La réaction de Blanc est réalisée fréquemment dans des solvants polaires tels que : l'acide acétique, diéthyle-éther, dioxane, diméthylméthane, tétrachlorure de carbone, chloroforme, chlorure d'éthylène, nitrobenzène et bisulfure de carbone, di- chlorométhane, diméthyl formamide, N-méthyl pyrrolidone, N,N-diméthyl acétamide, l'acide sulfurique [83, 112-114].

2.2.1.3. Méthodes de Chlorométhylation

Diverses manières de préparer les produits chlorométhylés ont été décrites

a) Chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther (CMME)

Généralement, la réaction de chlorométhylation avec le Chlorométhyl méthyl éther (CMME) est facile et permet d'obtenir des supports ayant de bonnes caractéristiques, mais à cause des dangers associés à l'utilisation de ce composé et qui sont mentionnés par un grand nombre d'auteurs [114,115], de nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine et ont aboutis au développement de plusieurs autres méthodes, moins dangereuses et plus adaptées à des chlorométhylation ponctuelles à l'échelle laboratoire.



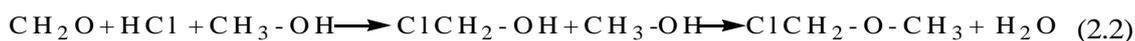
A l'échelle de laboratoire, la procédure de chlorométhylation varie légèrement mais garde dans l'ensemble la même succession d'étapes. Une teneur élevée en catalyseur, un temps de réaction prolongée et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais qui favorisent aussi la réaction secondaire de réticulation. Du point de vue économique c'est la méthode la plus rentable.

b) Chlorométhylation par production de CMME in-Situ

Afin d'éviter l'utilisation directe du CMME, des méthodes ont été mises au point pour réduire les dangers des vapeurs de ce dernier ($T_{\text{eb}}=58^\circ\text{C}$)

b .1. Chlorométhylation à base de formaldéhyde

Il est connu depuis fort longtemps que le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique.



Dans le cas où le méthanol n'est pas présent, l'alcool chlorométhyle réagit sur lui-même pour donner le dangereux bichloro-méthyl éther (BCME) plus cancérigène que le CMME. En raison de son caractère volatil (Téb = 55-57 °C) [86, 116].



Quelques variantes de cette méthode existent dans la littérature, celles-ci sont résumées dans le tableau suivant :

Les méthodes utilisant le paraformaldéhyde peuvent être considérées, elles aussi, comme des variantes de la méthode décrite ici, ainsi l'étape initiale de la réaction avec le paraformaldéhyde consiste en la décomposition de ce dernier en formaldéhyde [91].

Tableau 2.1. Méthodes à base de formaldéhyde.

N°	Résumé de la méthode	Références
1	CH ₂ O + HCl	87
2	CH ₂ O + HCl + Catalyseur	92
3	CH ₂ O + HCl + Catalyseur + Solvant	117
4	CH ₂ O + MeOH + catalyseur + Solvant	118
5	CH ₂ O + MeOH + HCl	119
6	CH ₂ O + MeOH + HSO ₃ Cl + Catalyseur	120

Quelques variantes de la méthode de paraformaldéhyde sont données dans le tableau (2.2) :

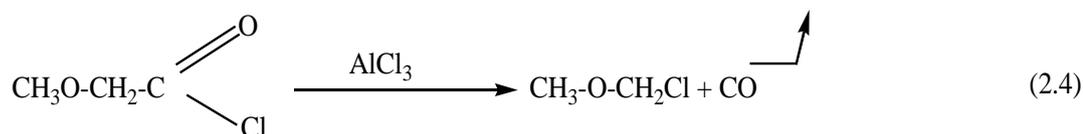
De nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine et ont aboutis au développement de plusieurs autres méthodes, moins dangereuses et plus adaptées à des chlorométhylations ponctuelles à l'échelle laboratoire. En plus de la méthode utilisant le CMME, nous allons passer en revue d'autres méthodes de chlorométhylation utilisées avec plus ou moins de succès.

Tableau 2.2. Méthodes à base de paraformaldéhyde.

N°	Résumé de la méthode	Références
1	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{Me}_3\text{SiCl}$	121
2	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{Catalyseur (acide de Lewis)}$	122
3	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{Catalyseur (liquide ionique)}$	83
4	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{Catalyseur (système micellaire)}$	123
5	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{MeOH} + \text{Catalyseur}$	124
6	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{SnCl}_4$	125
7	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{SnCl}_4 + \text{chloroforme}$	103
8	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (ou dioxane ou acide formique) + ZnCl_2 (ou triflates des métaux rares)	109
9	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnCl}_2 + \text{Catalyseur de}$ transfert de phase	111

c) Chlorométhylation à base de chlorure de méthoxyacétyle

Le chlorure de méthoxyacétyle (MAC) a été utilisé par Mc.Killop pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques en présence d' AlCl_3 et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone. Les résultats de cette étude ont permis de constater que cette méthode est particulièrement efficace pour les composés portant des groupements fortement attracteurs en position ortho ou para et que la réaction secondaire devient prédominante quand les substrats sont riches en électrons [126]. Afin de contourner cette difficulté, une procédure en deux étapes a été adoptée, la première consiste en la production in-situ de CMME.

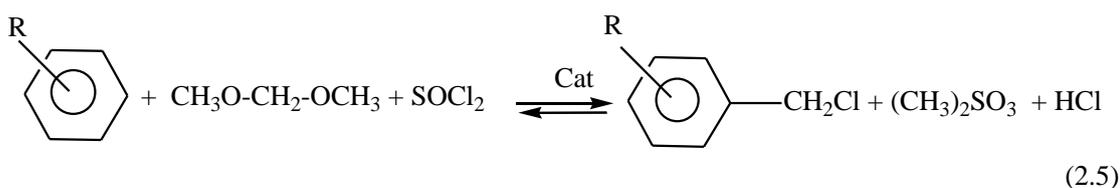


La décomposition du MAC est cependant relativement difficile, car les bons rendements en CMME nécessitent l'utilisation du chlorure d'aluminium et des temps de réaction prolongés.

d) Chlorométhylation à base de méthylal

Le diméthoxyméthane (méthylal) constitue l'un des réactifs le plus utilisé pour la chlorométhylation des substrats aromatiques, la chlorométhylation au moyen de méthylal a fait l'objet de plusieurs travaux on cite à titre d'exemple celui de Galeazzi.

La chlorométhylation de Galeazzi constitue une autre alternative à l'utilisation du CMME. Cette méthode est basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec le chlorure de thionyl (SOCl_2) [127]. La chlorométhylation par cette méthode est réalisée en présence d'un catalyseur d'acide de Lewis, en suivant les mêmes étapes que celles de la réaction avec le CMME. La même procédure de chlorométhylation a été suivie par Alami et al. [128]. Les conditions optimales permettant d'avoir des taux de greffage élevés ont été déterminées. Le schéma global de cette réaction est donné par l'équation ci-après, mais aucun mécanisme n'a été proposé.

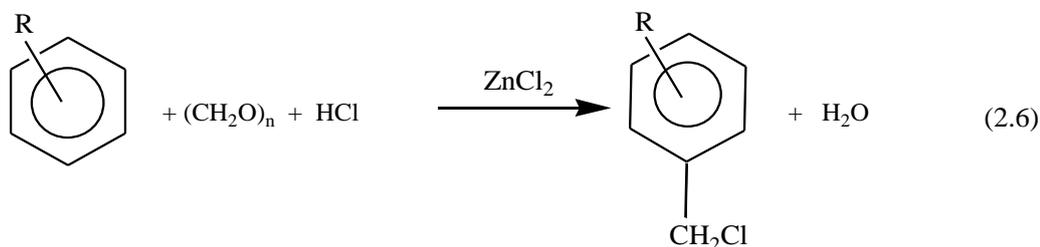


Parmi les méthodes de chlorométhylation alternatives, certaines sont basées sur l'utilisation de réactifs de masses plus importantes que celle du CMME. Cette augmentation de masse se traduit par une volatilité plus faible de ces composés et cela réduit considérablement les risques de leur inhalation. Les recherches effectuées dans ce domaine sont allées jusqu'à l'élaboration d'un agent halométhylant polymérique qui élimine totalement tous les dangers de ces réactifs, Dans le même ordre d'idées, Jian et al. [129] ont utilisé le chlorométhyl octyl ether comme agent de chlorométhylation. Cependant, le chlorométhyl butyl ether a été utilisé par Naik et al. [130] alors que Gao et al. [141] ont employé 1,4-bis(chloromethoxy)butane dans la chlorométhylation en présence de SnCl_4 comme catalyseur.

e) Chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/acide chlorhydrique

A partir des variantes multiples du déroulement de la réaction de chlorométhylation, l'utilisation du paraformaldéhyde dans l'acide chlorhydrique

concentré en présence de chlorure de Zinc comme catalyseur et l'acide acétique comme solvant s'est avérée comme une méthode qui convient le mieux à la réalisation industrielle. L'introduction de groupements chlorométhylés dans le noyau aromatique peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



Le principe de cette méthode est le même que celui qui a été proposé pour la méthode basée sur l'utilisation de formaldéhyde.

2.2.1.4. Mécanisme de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation se déroule avec succès en utilisant le formaldéhyde, la formaline, le trioxane. 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. Il a été montré que la vitesse de transformation du paraformaldéhyde est directement proportionnelle à la concentration des corps réagissant et des produits résultants.

Le mécanisme de chlorométhylation est une substitution électrophile typique. Cependant, la structure exacte de l'électrophile utilisé dans ce procédé n'a jamais été clairement établie.

De nombreuses théories ont été avancées pour expliquer le mécanisme de chlorométhylation avec du formaldéhyde et l'acide chlorhydrique. Katritzky et al. [92] rapportent que Darzens considère que le chloromethylacetate, $\text{ClCH}_2\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3$ est l'espèce de chlorométhylation formée en présence de l'acide acétique, et que Brown et Nelson, cependant, ont fait réagir cet ester avec du benzène en présence de chlorure de zinc à 75 - 80°C pendant 16 heures mais le chlorure de benzène n'a pas été formé.

Le dichlorométhane peut être formé par la réaction du formaldéhyde et l'acide chlorhydrique. Une tentative de faire réagir le benzène avec le dichlorométhane en présence de chlorure de zinc a été faite mais le chlorure de benzène n'a pas été obtenu [105].

L'utilisation des halogénures de métaux en qualité de catalyseur pour la réaction en présence d'une solution d'acide acétique augmente la vitesse de réaction du fait de la formation d'acides complexes du type $H_2[SnCl_4(OCOCH_3)_3]$ plus forts que les acides minéraux [132]. Un intérêt particulier est accordé à l'analyse des produits secondaires, notamment l'éther dichlorométhyle $(CH_2Cl)_2O$ formé à partir de trioxane ou formaldéhyde [132]. Il a été étudié en détail et pour la première fois la décomposition du Trioxane ainsi que son rôle dans les réactions de chlorométhylation du benzène en présence de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) en tant que catalyseur [132, 133].

Les groupements $^+CH_2OH$ et $^+CH_2Cl$ sont fréquemment suggérés comme espèces réactives [134]. Selon les auteurs qui soutiennent la formation de l'intermédiaire hydroxyalkyle [111], le mécanisme proposé est le suivant :

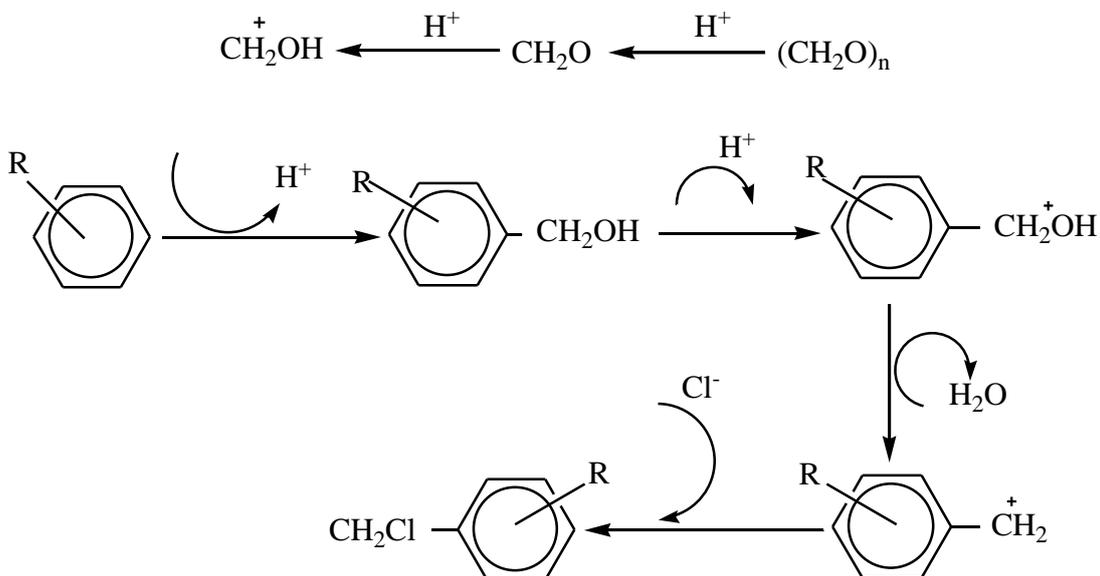


Figure 2.2. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+CH_2OH$.

Ce mécanisme de la chlorométhylation décrit par Gao et al. [86] consiste à former in situ l'entité $^+CH_2OH$ par protonation du méthanal. Le carbocation réagit

par substitution électrophile sur le noyau aromatique. L'alcool benzylique ainsi formé subit une substitution nucléophile en présence d'un hydracide pour conduire au composé chloré.

La formation du cation hydroxyméthyle $^+\text{CH}_2\text{OH}$ comme élément intermédiaire est revue dans la publication de Mironiv et al.[135] et pris par Utomo et al.[136].

Par contre ceux qui soutiennent la formation du cation chlorométhylé [137] proposent le mécanisme suivant :

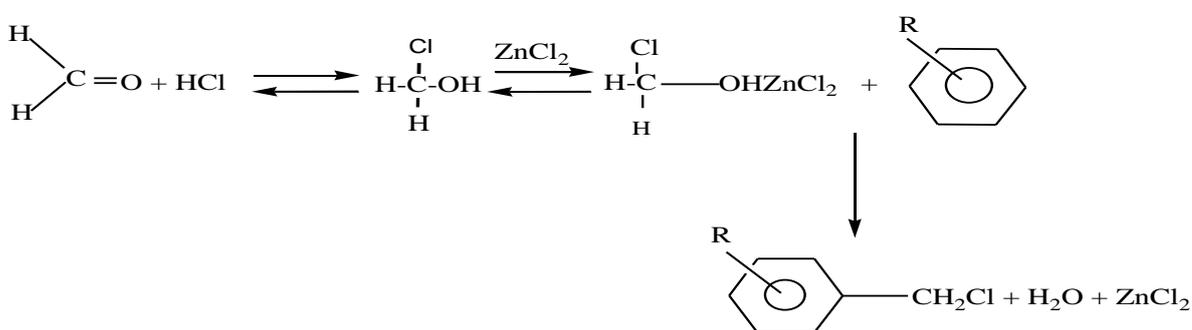


Figure 2.3. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $\text{C}^+\text{H}_2\text{Cl}$.

D'autres auteurs qui ont pu observer le chlorométhyle alcool sous sa forme protonée, proposent un mécanisme où l'ion chlorométhoxyxonium constitue l'électrophile [138] :

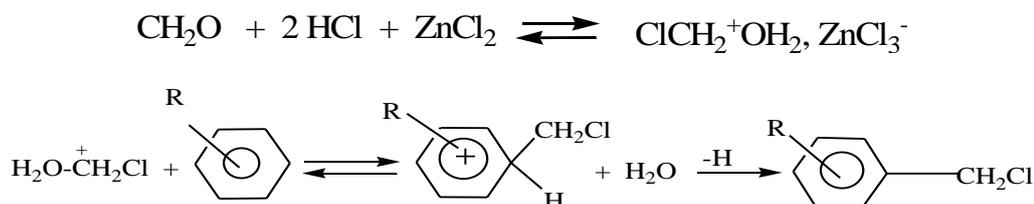


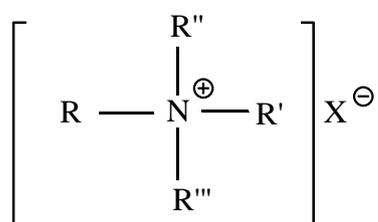
Figure 2.4. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par l'ion chlorométhoxyxonium.

Comme il a été déjà mentionné, que le groupement chlorométhylé peut être facilement transformé en d'autres groupements fonctionnels. L'atome de chlore du produit chlorométhylé peut être facilement substitué par une molécule aromatique en produisant de diarylméthane par une alkylation de Friedel Crafts. Il

s'agit généralement d'une réaction secondaire indésirable, car elle réduit le rendement de la chlorométhylation. Des températures élevées et le choix des catalyseurs peuvent favoriser la formation de ce sous-produit indésirable.

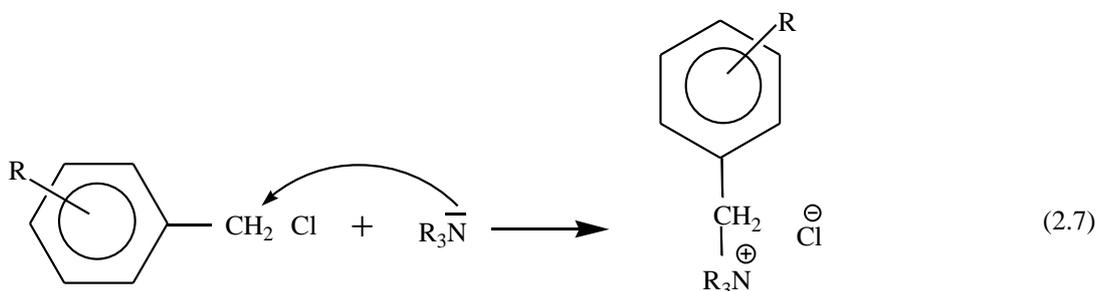
2.2.2. Réaction de quaternisation

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 : chlorure de méthyle, chlorure d'éthyle, chlorure de benzyle, diméthyle sulfate, iodure de méthyl, alkylbenzene (tetra, hexa triethanol amine) sulfonate, chlorure de propargyle etc. [2,12, 52, 131]. Le sel d'ammonium quaternaire a la formule générale suivante:



R est le radical gras, R', R'' et R''' des groupements méthyle, éthyle, benzyle ou dérivés de l'oxyde d'éthylène, X un anion, en général chlorure ou bromure.

La quaternisation est une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1, où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire, elle se déroule selon le mécanisme suivant:

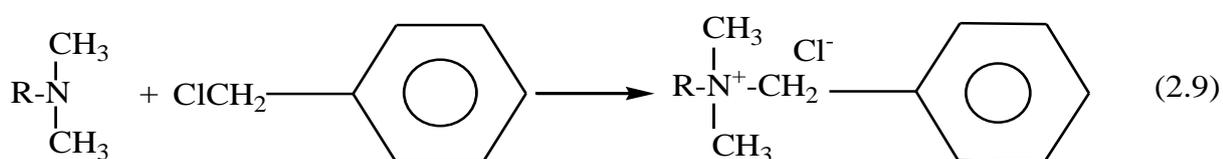


Les amines primaires et secondaires sont quaternisés par méthylation au chlorure de méthyle en excès. La réaction est déplacée par élimination en continu de l'acide chlorhydrique formé.

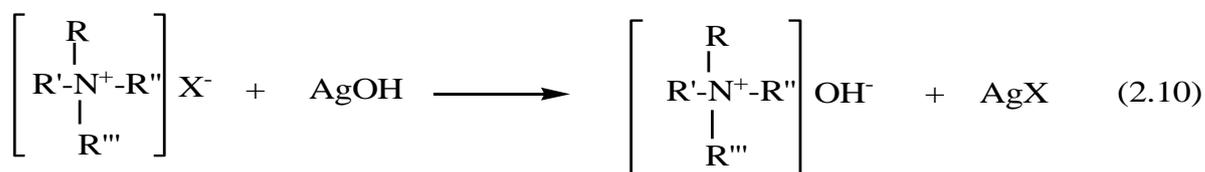
Si on désire un anion sulfate, on devra quaterniser l'amine tertiaire avec du diméthyl ou diéthyl sulfate.



Le *N,N*-Dimethyldodecylamine ((CH₃(CH₂)₁₀CH₂N(CH₃)₂) 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 [139]:



L'action de l'hydroxyde d'argent AgOH sur l'halogénure d'ammonium quaternaire permet d'obtenir l'hydroxyde correspondant :



Ces hydroxydes sont des bases aussi fortes que la potasse.

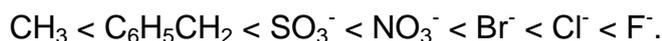
2.2.2.1. Différents paramètres influents sur le déroulement de la quaternisation

Comme toutes les réactions mettant en jeu des ions soit comme nucléophile soit comme produit, le solvant joue un rôle important dans la réaction de quaternisation. Pour cette raison, des solvants polaires (possédant une constante diélectrique et un moment dipolaire importants) sont nécessaires. La quaternisation se déroule en présence d'un solvant polaire aprotique [140]. La polarité augmente la vitesse de réaction, cette dernière augmente également avec la nucléophilie d'halogène: I > Br > Cl > F. L'augmentation du radical et ses ramifications diminue la vitesse de quaternisation.

- Nature de l'halogénure: les iodures d'alkyle sont un peu plus réactifs que les bromures d'alkyle, eux-mêmes beaucoup plus réactifs que les chlorures d'alkyle. Néanmoins, les iodures sont un peu plus chers que les bromures.
- Nature du groupement alkyle: il a été démontré que la longueur de la chaîne alkyle influence la réaction de quaternisation.

La température de fusion des sels pris individuellement varie en fonction de la structure de l'anion. La plus élevée concerne les alkyl triméthyl ammonium, Cl^- , Br^- ($T_{\text{fusion}}=230^\circ\text{C}$) et la plus basse concerne les nitrates, les groupements oxyéthyléniques ($T_{\text{fusion}}=100^\circ\text{C}$). Les sels d'ammoniums quaternaires sont des composés hygroscopiques et peu thermostables. Le chauffage au-delà de 100°C provoque leur décomposition.

La thermostabilité dépend beaucoup plus de la nature de l'anion que de la structure du radical alkyl et diminue dans l'ordre suivant:



En effet, le choix de l'agent alkylant d'une part, et celui du solvant d'autre part, pour l'étape de quaternisation, constituent un facteur non négligeable pour pouvoir bien mener cette réaction.

2.3. Synthèse des tensioactifs cationiques par combinaison des deux techniques (catalyse par transfert de phase et irradiation micro-onde)

Les acides de Lewis tels que le chlorure de zinc, le chlorure stannique, le chlorure d'aluminium, et le trifluorure de bore sont des excellents catalyseurs bien connus pour la réaction de chlorométhylation. Toutefois, le chlorure de zinc est un catalyseur efficace dans la solution d'acide chlorhydrique, une grande quantité de catalyseur cependant est nécessaire pour obtenir un rendement raisonnable. En général, ce catalyseur, souffre de problèmes inhérents; corrosivité, forte sensibilité à l'eau, difficulté de récupération du catalyseur, risques environnementaux, etc, Kishida et al.[91] ont proposé les triflates de terres rares métalliques, en particulier $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ comme catalyseur efficace pour synthétiser des hydrocarbures chlorométhylés, mais les triflates de métaux de terres rares sont chers et ne conviennent pas donc pour l'industrie. L'utilisation de liquides ioniques et les micelles des tensioactifs comme catalyseurs pour la chlorométhylation d'hydrocarbures aromatiques a été également proposée, ces

procédures sont toutefois toujours associées à certaines limitations telles que les coûts élevés des liquides ioniques, en particulier [emim] BF₄ (1-éthyl-3-méthyl-tétrafluoroborate), et la difficulté de récupération de catalyseur lors de l'utilisation des micelles de tensioactifs, qui font obstacle pour son utilisation. Donc, il est important de développer des catalyseurs avec une forte activité et à des prix raisonnables pour la chlorométhylation d'hydrocarbures aromatiques. La catalyse par transfert de phase (CTP) est une technique de synthèse polyvalente d'amélioration de la vitesse d'une réaction entre les espèces chimiques situées dans des phases différentes (liquides immiscibles ou de solides et liquides) par addition d'une petite quantité d'un agent connu sous le nom catalyseur de transfert de phase. En utilisant un processus de CTP, on peut réaliser des réactions plus rapidement, obtenir des conversions ou des rendements plus élevés, produire moins de sous-produits, éliminer le besoin en solvants coûteux ou dangereux, éliminer le besoin en matières premières coûteuses et / ou de minimiser les problèmes des déchets. À l'heure actuelle, la catalyse par transfert de phase est appliquée dans diverses synthèses organiques. Hu et al. [114] ont utilisé pour la chlorométhylation des hydrocarbures, une série PEG (polyethylene glycol) 800 comme catalyseur de transfert de phase.

Par ailleurs, Le chauffage traditionnel présente l'inconvénient d'être lent et inhomogène ; seul la surface au contact de la source de chaleur (bain d'huile ou autre) est chauffée au départ, la chaleur se propage ensuite progressivement à l'ensemble de la solution. Ainsi des phénomènes de surchauffe (points chauds) peuvent se produire sur les parois du récipient conduisant à une dégradation des réactifs et /ou des produits formés. Grâce à l'utilisation d'un réacteur micro-ondes, la solution est chauffée de façon homogène, au même moment, dans tout le volume, sans surchauffe superficielle. Dans notre étude, une combinaison entre ces deux techniques a été mise en œuvre pour profiter de leurs avantages respectifs en même temps.

2.3.1. Synthèse sous irradiations micro- ondes [141-143].

La synthèse assistée par micro-ondes est de plus en plus utilisée dans les stratégies de synthèse chimique modernes, depuis son introduction pour la première fois en 1986. De nombreux articles décrivent cette méthode, et toutes

s'accordent sur les bénéfices apportés par l'irradiation aux micro-ondes: Rapidité et propreté des réactions, rendement élevé, simplicité.

Les réacteurs multimodes et les réacteurs monomodes sont les deux catégories des fours micro-ondes actuellement utilisés, ils sont constitués d'un magnétron, d'un guide d'onde et d'une cavité. Sous irradiation micro-ondes, les réactions chimiques peuvent être réalisées en présence ou en absence de solvant et dans des récipients ouverts ou fermés. Elles peuvent être effectuées aussi à reflux dans des fours domestiques modifiés ou dans des réacteurs monomodes adéquats.

2.3. 1.1. Principe de l'activation par micro-ondes

Les micro-ondes utilisées en synthèse organique opèrent à une fréquence fixe de 2,45 GHz, pour une longueur d'onde de 12,24 cm. L'énergie du photon émis est ainsi de 0,0016 eV, ce qui est insuffisant pour casser les liaisons chimiques. Les microondes ne peuvent pas induire de réactions chimiques. « Chauffer » des produits organiques par micro-ondes est en réalité le résultat d'interactions entre les molécules. Une partie de l'énergie apportée par l'onde électromagnétique est réellement convertie en chaleur.

Une réaction est d'autant plus facile à réaliser que l'énergie d'activation est faible. On peut montrer que cette énergie varie avec la température, de la même façon que l'entropie. Or le chauffage nécessaire pour accélérer la réaction augmente ce désordre si on utilise le chauffage traditionnel, puisqu'il augmente l'agitation désordonnée des molécules. En revanche le chauffage par micro-onde provoque une rotation ordonnée des molécules, ce qui correspond à une diminution d'entropie et donc une diminution de l'énergie d'activation. La réaction est donc facilitée par ce mode de chauffage.

L'effet thermique des micro-ondes est essentiellement dû à la polarisation diélectrique, et le rayonnement micro-onde n'interagit qu'avec des molécules polaires. Une molécule polaire adopte des orientations aléatoires lorsqu'elle n'est soumise à aucune contrainte autre que l'agitation thermique (Figure 2.5a). En revanche, elle tend à aligner son dipôle avec le champ électrique appliqué. Il s'agit du phénomène de polarisation dipolaire (Figure 2.5b). Lorsque le champ appliqué

provient d'un courant alternatif à haute fréquence, la fréquence de rotation moléculaire sera voisine de celle du rayonnement micro-onde. L'orientation des dipôles change $2,45 \times 10$ fois par seconde, il en résulte des frottements intermoléculaires suivis d'absorption d'énergie électromagnétique et un échauffement interne intense (jusqu'à 10°C/s). La répartition finale de la température est plus régulière qu'en chauffage classique.

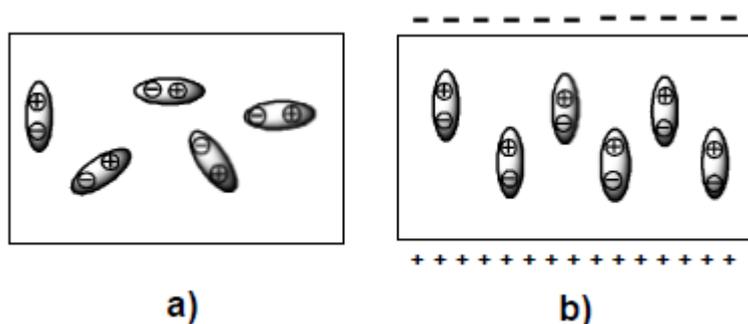


Figure 2.5. Effet d'un champ électrique sur l'orientation des dipôles : a) Sans contrainte b) sous l'effet d'un champ électrique.

Traditionnellement en synthèse organique, l'apport d'énergie provient d'une source externe de chaleur. En fonction des matériaux utilisés, le transfert énergétique est ralenti et perd de son efficacité ; ce qui se traduit par une température de réacteur supérieure au mélange réactionnel. Au contraire, l'irradiation aux micro-ondes fournit directement un chauffage volumétrique intranucléaire des molécules (solvants, réactifs, catalyseurs) présentes dans la solution. La répartition de la chaleur dans le réacteur est concentrée là où les échanges énergétiques sont prépondérants.

2.3.2. Catalyse par transfert de phase [143]

En chimie organique, de très nombreuses réactions mettent en jeu un composé très soluble dans les solvants organiques et peu soluble dans l'eau et un anion, peu ou pas soluble dans les solvants organiques. Ces réactions ont pu être réalisées en milieu homogène dans des solvants hydroxylés ou des solvants aprotiques polaires alors qu'en milieu hétérogène eau-solvant organique, elles sont généralement très lentes par suite du manque de contact entre les réactifs.

La catalyse par transfert de phase (CTP) est une technique de synthèse organique qui permet d'augmenter la vitesse de réaction dans les systèmes

hétérogènes eau-solvant organique grâce à l'utilisation d'un composé médiateur, l'agent de transfert. Cette méthode a connu un développement au cours de ces dernières années. Les raisons de cette croissance sont liées aux avantages apportés par cette technique : les rendements, la sécurité, le respect de l'environnement, l'utilisation de matières premières brutes, dans certains cas la sélectivité particulière, le travail à température ambiante entraînant moins de dépenses énergétiques.

Le principe de la catalyse par transfert de phase peut être schématisé par la figure 2.6, le catalyseur (Q^+) capte dans la phase aqueuse le réactif nucléophile (Y^-) et le transfère vers la phase organique en s'associant avec lui sous la forme d'une paire d'ions (Q^+Y^-). Au sein de la phase organique, le nucléophile Y^- réagit avec le réactif organophile (MX), le catalyseur transfère le produit X^- vers la phase aqueuse, se régénère, et recommence un nouveau cycle. La proportion d'agent de transfert de phase (CTP) mise en jeu dans ce système est très faible.

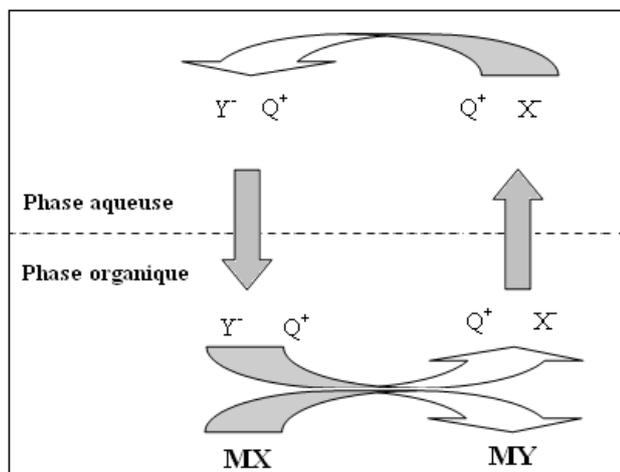


Figure.2.6. Principe de la catalyse par transfert de phase.

Q^+ : CTP, Y^- : réactif nucléophile, X^- : produit hydrophile, MX : réactif organophile, MY : produit organophile.

Les catalyseurs par transfert de phase les plus utilisés sont : les sels d'ammonium qui sont largement utilisés, les sels de phosphonium, les éthers couronnes, les cryptands, les polyéthylènes glycols (PEG), les polymères.

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE A PARTIR DE PRODUITS PÉTROLIERS ET LEUR CARACTÉRISATION

3.1. Matières premières et réactifs

3.1.1. Matières premières

Les produits utilisés comme matière première de synthèse sont d'origine pétrolière : kérosène (KE) et solvant léger (SL), fournis par la raffinerie d'Alger.

Les différentes teneurs massiques en hydrocarbures : aromatiques X_{ar} (%), naphthéniques X_{nf} (%) et paraffiniques X_{pf} (%) contenus dans chaque produit sont estimées par la méthode ndpa [144] par le biais de mesure de quelques paramètres (%) physicochimiques : densité (d^{20}_4), indice de réfraction (n^{20}_D) et point d'aniline (Pa) expérimentalement.

3.1.2. Réactifs chimiques

Le tableau 3.1. rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs caractéristiques, et leurs origines.

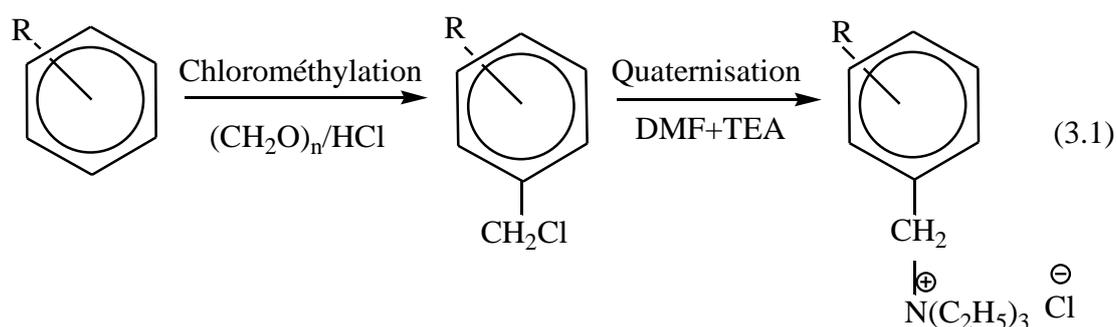
3.2. Caractérisation des produits pétroliers

La caractérisation des produits pétroliers est réalisée par les méthodes spectroscopiques (UV et IR).

3.3. Synthèse des sels d'ammonium quaternaires à partir des produits pétroliers

Les sels d'ammoniums quaternaires sont des tensioactifs cationiques, contenant généralement dans leur structure un atome d'azote « N » quaternaire. Ils sont obtenus par quaternisation des amines tertiaires suivant le chemin réactionnel

ci-après.



La synthèse donc nécessite deux réactions chimiques successives une chlorométhylation et une quaternisation.

Tableau 3.1. Produits utilisés, leurs caractéristiques et leurs origines.

Produit	Masse molaire (g/mole)	Densité (g/cm ³)	Origine
Paraformaldéhyde	/	0.88	Fluka, USA
Acide chlorhydrique 37%	36.47	1.19	Cheminova, France
Chlorure de zinc anhydre	136.28	1.45	Panreac Quimica, Espagne
Acide acétique glacial	60	1.05	Gifrer Barbezat, France
Chlorure de sodium	58.44	2,16	Panreac Quimica, Espagne
Acide sulfurique	98	1.83	Panreac Quimica, Espagne
Pyridine	79.40	0.981	Fluka, USA
Triéthylamine	101.19	0.98	Fluka, USA
Diméthylformamide	73.10	0.948	Panreac Quimica, Espagne
Ethanol 96%	46.07	0.805	Panreac Quimica, Espagne
Acétone	58.08	0.789	Panreac Quimica, Espagne
Nitrate d'argent	169.87	0.998	Janssen Chimica, Belgique

La figure 3.1 montre l'organigramme de synthèse des sels d'ammonium quaternaire à base des coupes pétrolières.

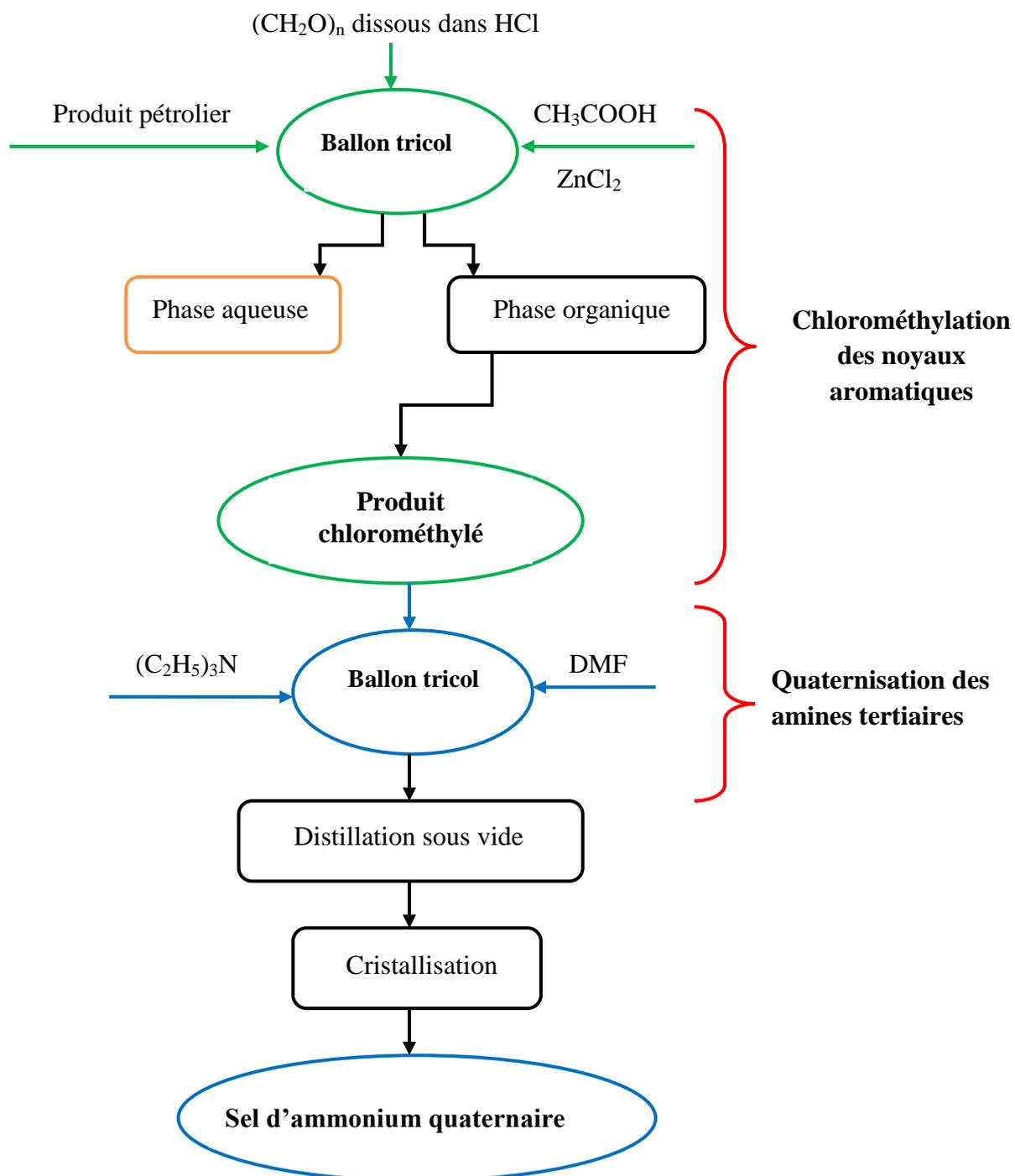


Figure 3.1. Organigramme de synthèse de sel d'ammonium quaternaire à base de produits pétroliers.

3.3.1. Réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation est une réaction de substitution électrophile (SE) qui consiste à greffer des groupements chlorométhylés (-CH₂Cl) sur les noyaux aromatiques. En effet, il existe de nombreuses méthodes de chlorométhylation, la plus utilisée et la plus simple est celle réalisée en présence de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique, selon le mécanisme donné par la figure 2.3.

3.3.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 1L, plongé dans un bain marie et muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'un tube d'arrivée d'un courant de chlorure d'hydrogène, sous une forte agitation, on fait dissoudre 4g de paraformaldéhyde dans 15 mL d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à l'homogénéisation parfaite, on ajoute une quantité de 1 mL d'acide acétique glacial et 5g de chlorure du zinc anhydre (ZnCl₂) comme catalyseur. Une fois le thermomètre affiche la température de réaction 50-55°C, 50mL de produit pétrolier sont ajoutés, un barbotage par le chlorure d'hydrogène produit à partir de NaCl et H₂SO₄ est maintenu durant la réaction.

3.3.1.3. Test de pyridine [115]

La présence du groupement chlorométhyle (-CH₂Cl) peut être confirmée par le test de pyridine qui conduit à l'apparition d'un précipité de couleur blanche d'AgCl témoignant de l'existence de ce groupement, en suivant les étapes de la figure 3. 2.

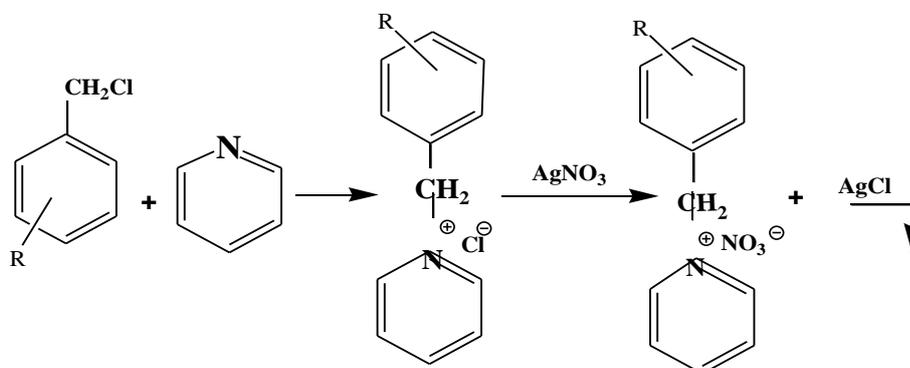


Figure 3.2. Etapes de test de pyridine.

3.3.1.3.1. 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 presque 2h. On fait dissoudre ensuite le sel dans l'eau 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 AgNO₃, jusqu'à l'apparition, dans le cas de l'existence du produit chlorométhylé, d'un précipité blanc d'AgCl.

3.3.2. Réaction de quaternisation

3. 3.2.1. Mode opératoire

La quaternisation a été réalisée dans un ballon tricol de 1L, immergé dans un bain marie, sous reflux, selon le concept expérimental suivant : À l'aide d'un agitateur magnétique, on mélange 10 mL de produit chlorométhylé obtenu par la réaction de chlorométhylation avec 20 mL de N-diméthylformamide jusqu'à l'homogénéisation totale, ensuite, on ajoute 10 mL du triéthylamine, la température de l'ensemble est maintenue à 55°C jusqu'à l'apparition de cristaux. Le produit final est obtenu après une distillation sous vide et une recristallisation avec l'acétone.

3.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés

3.4.1. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

3.4.1.1. Spectroscopie UV-visible

Les bandes d'adsorption maximales des produits synthétisés ont été déterminées en faisant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle [200-400nm] à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 1700.

3.4.1.2. Spectroscopie IR

Les spectres infrarouges de nos produits ont été enregistrés en mode absorbance dans le domaine 600- 4000 cm⁻¹ sur un spectromètre SHIMADZU type FTIR 8900 à l'aide de pastilles de KBr anhydre.

3.4.2. Caractérisation par des méthodes physico-chimiques

3.4.2.1. Détermination du point de fusion

Les points de fusion ont été déterminés sur un banc chauffant de BOËTIUS à lamelle.

3.4.2.2. Détermination de la concentration micellaire critique

La détermination de la CMC a été faite par l'analyse conductimétrique à l'aide d'un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments.

3.4.2.3. Détermination de la solubilité des produits

Afin de déterminer la solubilité de nos tensioactifs, nous avons procédé à la préparation de solutions saturées en tensioactifs dans l'eau distillée, car la solubilité par définition est la concentration de la solution saturée. Le principe consiste à agiter et centrifuger les solutions saturées pendant un quart d'heure au moins, puis les laisser au repos à température ambiante. Après équilibre, la phase aqueuse est analysée par spectroscopie UV à la longueur d'onde caractéristique. La solubilité est alors déterminée à partir de courbes d'étalonnage préétablies. Elle correspond à la concentration de nos produits synthétisés dans la phase aqueuse exprimée en g/L.

3.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par combinaison des deux techniques, (catalyse par transfert de phase et irradiation micro-onde)

Dans cette partie de notre travail, on a synthétisé les mêmes sels d'ammonium quaternaire (TCKE et TCSL) à l'aide des deux réactions (chlorométhylation et quaternisation) par une combinaison des deux méthodes : Catalyse par transfert de phase et chauffage micro-onde.

La chlorométhylation et la quaternisation ont été effectuées avec les mêmes conditions opératoires précédemment utilisées dans le chauffage classique. Toutefois, on a remplacé le chauffage classique par le chauffage par micro-onde et on a substitué le $ZnCl_2$ employé dans la réaction de chlorométhylation par un catalyseur de transfert de phase, il s'agit de bromure de cetyl trimethyl ammonium (CTAB). Les étapes opératoires de synthèse sont schématisées sur la figure 3.3.

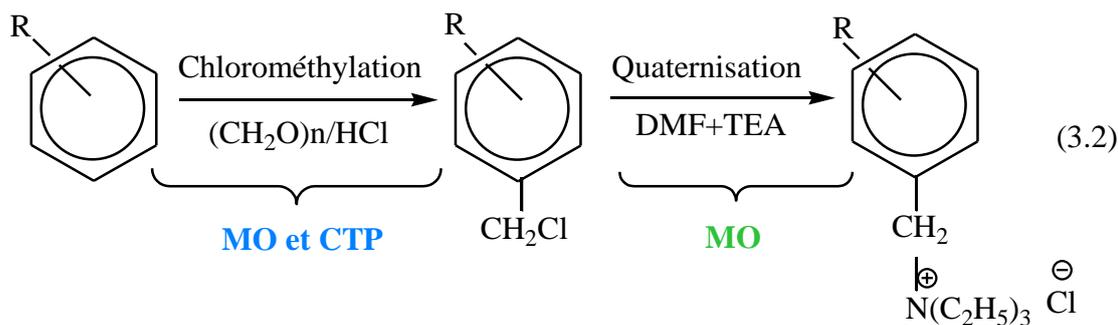


Figure 3.3. Etapes opératoires de synthèse des tensioactifs cationiques par MO et CTP.

3.5.1. Mode opératoire de la réaction de chlorométhylation

Dans un ballon monocol de 500 mL, on introduit 4g de paraformaldéhyde et 15 mL de HCl, on le place dans le réacteur microonde sous reflux pendant 1min sous une puissance de 300 W jusqu'à homogénéisation parfaite. Ensuite, on ajoute 0,03g de bromure de cetyl triméthyl ammonium (CTAB) et 50 mL de produit pétrolier et on maintient le chauffage MO pendant 3min.

3.5.2. Mode opératoire de la réaction de quaternisation

Dans un ballon monocol de 500 mL, on ajoute, à 10 mL de la phase organique récupérée, 20 mL de diméthylformamide (DMF) et 10 mL de triéthylamine. On met le mélange dans le réacteur micro-onde sous reflux en réglant la puissance à 300 W pendant un temps réactionnel de 3min, on constate l'apparition d'un dépôt blanc. Le mélange réactionnel obtenu subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé. Pour purifier le produit final, une recristallisation dans l'acétone a été faite.

3.6. Résultats et discussion

3.6.1. Caractérisation des produits pétroliers

Les paramètres physicochimiques à savoir la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline mesurés et les différentes teneurs massiques en hydrocarbures contenus dans chaque produit calculées sont regroupés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers recueillis.

Produits	Propriétés					
	d^{20}_4	n^{20}_D	Pa (°C)	X_{ar} (%)	X_{nf} (%)	X_{pf} (%)
Solvant léger (SL)	0,7048	1,4010	51,51	5,33	26,35	68,32
Kérosène (KE)	0,7888	1,4433	66,00	14,02	23,68	62,30

L'analyse des données du tableau 3.2, nous permet de suggérer que la coupe pétrolière kérosène contient le taux d'aromatique le plus élevé (14%). En fait, la teneur en aromatique détermine la réactivité de la fraction pétrolière, ce qui permet de greffer d'avantage de groupements chlorométhylés "CH₂Cl" sur les noyaux aromatiques de la coupe pétrolière kérosène, qui vont par la suite réagir avec les amines tertiaires pour produire les sels d'ammonium quaternaire.

3.6.1.1. Analyse des produits pétroliers par spectroscopie

a) Spectroscopie ultraviolette UV-visible

La caractérisation par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que pour une analyse strictement qualitative. La figure 3.4 représente les spectres UV d'adsorption des coupes pétrolières, l'analyse de ces spectres montre l'existence de bandes d'adsorption situées dans le domaine 260 -280 nm, ce qui indique la présence de noyau aromatique. Ces bandes ont pour origine les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [145].

b) Spectroscopie Infrarouge IR

Les coupes pétrolières utilisées comme matière première pour la synthèse ont été également analysées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduits sur la figure 3.5.

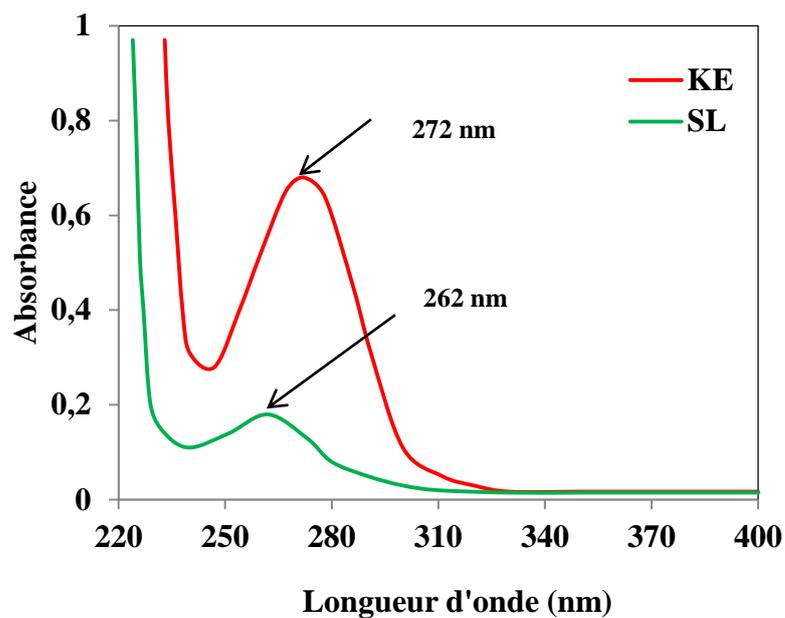


Figure 3.4. Spectres UV des produits pétroliers.

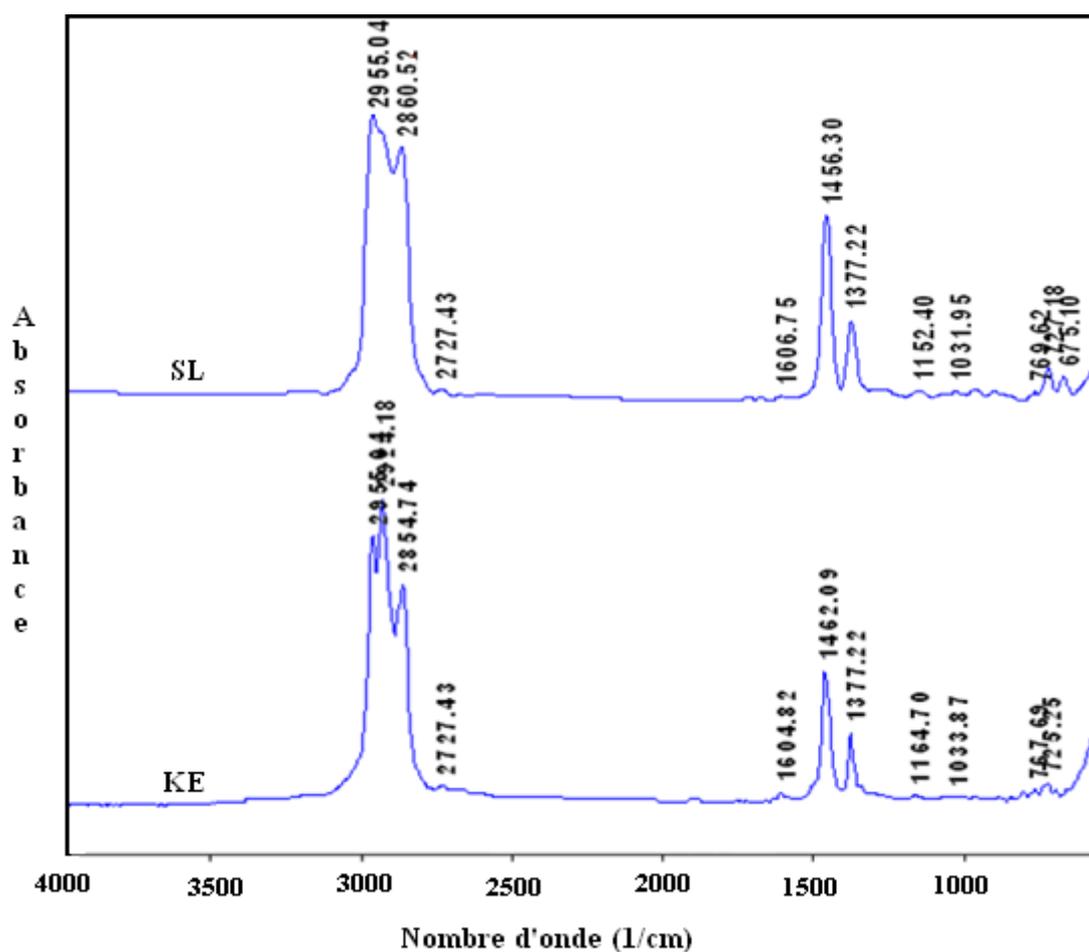


Figure 3.5. Spectres IR des produits pétroliers.

Les différentes bandes de vibration enregistrées sur la figure 3.5 permettent de vérifier la présence des composés paraffiniques, naphthéniques et aromatiques dans les deux produits pétroliers.

- Les bandes qui caractérisent la présence des paraffiniques à chaîne ramifiée, apparaissent à $1377,22$ et $1152,40 \text{ cm}^{-1}$ (SL), $1377,22$ et $1164,7 \text{ cm}^{-1}$ (KE), correspondant à une déformation symétrique de C-H de moyenne intensité.

- Les bandes d'absorption à $2727,43$, $2860,52$ et $2955,04 \text{ cm}^{-1}$ (SL) et $2727,43$, $2854,74$ et $2924,18 \text{ cm}^{-1}$ (KE) sont attribuées à l'allongement de moyenne intensité de la liaison C-H des paraffiniques à chaîne linéaire. Ces derniers sont identifiés également par l'apparition à basses fréquences de la bande à $727,18 \text{ cm}^{-1}$ (SL), $725,25 \text{ cm}^{-1}$ (KE) due à une vibration en mode de balancement de moyenne intensité de la liaison C-C.

- Les pics visibles à $675,10$, $769,62$ et $1606,75 \text{ cm}^{-1}$ (SL), $698,25$, 767 , et $1604,82 \text{ cm}^{-1}$ (KE) sont caractéristiques des composés aromatiques. Les deux premiers pics sont dus aux modes de déformation symétrique de la liaison C-H d'intensité variable, le troisième pic est attribuable à l'allongement d'intensité variable de la liaison C=C.

- À $1456,30 \text{ cm}^{-1}$ (SL) et $1462,09 \text{ cm}^{-1}$ (KE) on retrouve une bande caractéristique de composés naphthéniques, attribuable à la déformation symétrique de la liaison C-H de moyenne intensité.

L'existence de ces différentes bandes d'absorption témoigne de la présence des trois familles d'hydrocarbures dans les coupes pétrolières utilisées [145].

3.6.2. Caractérisation des produits chlorométhylés

Une fois le temps de réaction est écoulé, nous avons laissé notre produit de chlorométhylation décanter, deux phases apparaissent, une inférieure aqueuse de couleur orange claire et l'autre organique transparente. Les deux phases obtenues ont été analysées par IR.

Dans toutes les manipulations de chlorométhylation, l'analyse de la phase aqueuse inférieure par IR montre l'absence de groupement chlorométhylé caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine $[1260-1265\text{cm}^{-1}]$ [115]. Sur la figure 3.6, un exemple représentatif est donné. KEC et SLC sont les produits chlorométhylés obtenus à partir des produits pétroliers, le kérosène (KE) et le solvant léger (SL) respectivement.

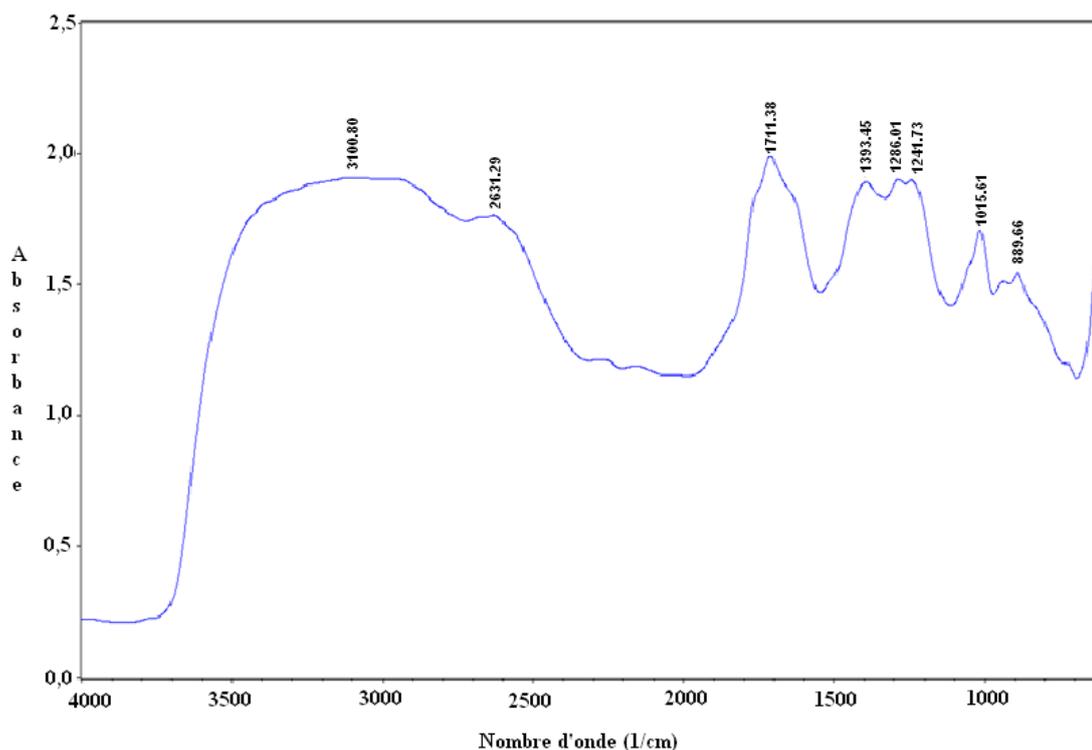


Figure 3.6. Spectre IR de la phase inférieure.

3.6.2.1. Test de pyridine

Ce test est effectué pour identifier le groupement chlorométhylé ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$) obtenu par chlorométhylation des coupes pétrolières (KE, SL). La réaction de chaque produit chlorométhylé (KEC, SLC) avec la pyridine donne deux phases une organique et l'autre aqueuse.

Nous avons bien remarqué le dépôt du précipité blanc d' AgCl qui met en évidence l'existence du groupement chlorométhylé.

3.6.2.2. Analyse par spectroscopie ultraviolette

La figure 3.7 représente les spectres UV d'adsorption des produits chlorométhylés KEC et SLC.

L'analyse de ces spectres montre que les produits de chlorométhylation présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 260-280 nm. En se référant à la littérature la présence des composés aromatiques est confirmée [145]. La différence entre les valeurs des longueurs d'onde d'adsorption maximale obtenues est justifiée par la présence de différents substituants attachés aux noyaux aromatiques. L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif.

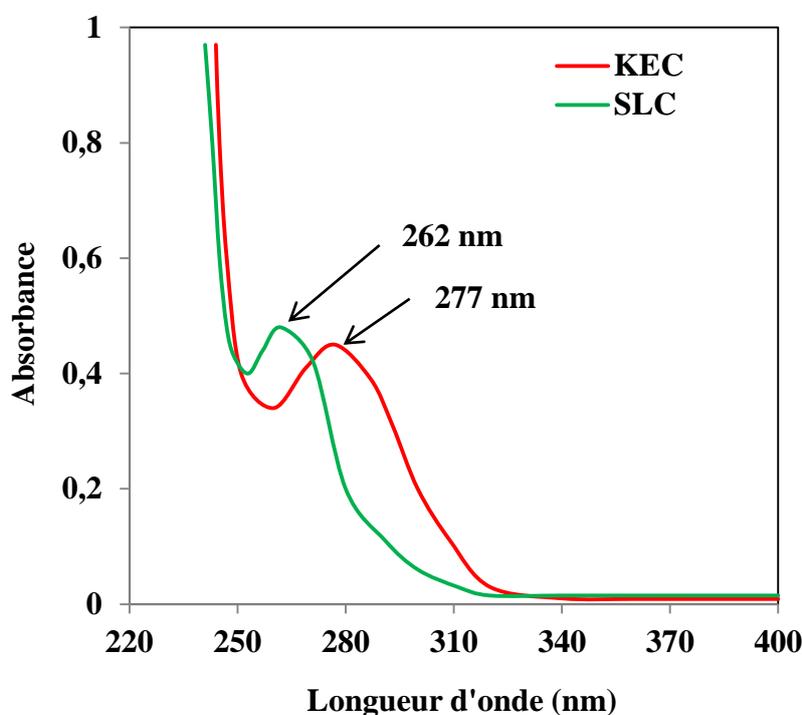


Figure 3.7. Spectres UV des produits chlorométhylés

3.6.2.3. Analyse par spectroscopie IR

La figure 3.8 illustre les spectres FTIR de produits chlorométhylés KEC et SLC préparés à partir des produits pétroliers KE et SL respectivement.

Etant donné que le test de pyridine était positif, en plus les bandes d'absorption témoignant de la présence de composés paraffiniques, naphténiques,

aromatiques distinctives des produits pétroliers, l'apparition des deux nouvelles bandes d'absorption caractéristiques de groupement chlorométhylé était prévisible.

Les pics correspondant à chaque produit pétrolier sont:

- KEC : 813,98 cm^{-1} et 1261,48 cm^{-1} .
- SLC : 809,66 cm^{-1} et 1262,45 cm^{-1} .

La première bande d'absorption est attribuable à l'élongation de C-Cl, la deuxième correspond au groupement $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Dans leurs travaux Moulay et al [115], Zeng et al. [146], Neagu et al. [147] et Wu et al. [148] ont identifié le groupement chlorométhylé par l'apparition de deux pics, un dans l'intervalle $[600-830 \text{ cm}^{-1}]$ et l'autre dans l'intervalle $[1260-1265 \text{ cm}^{-1}]$.

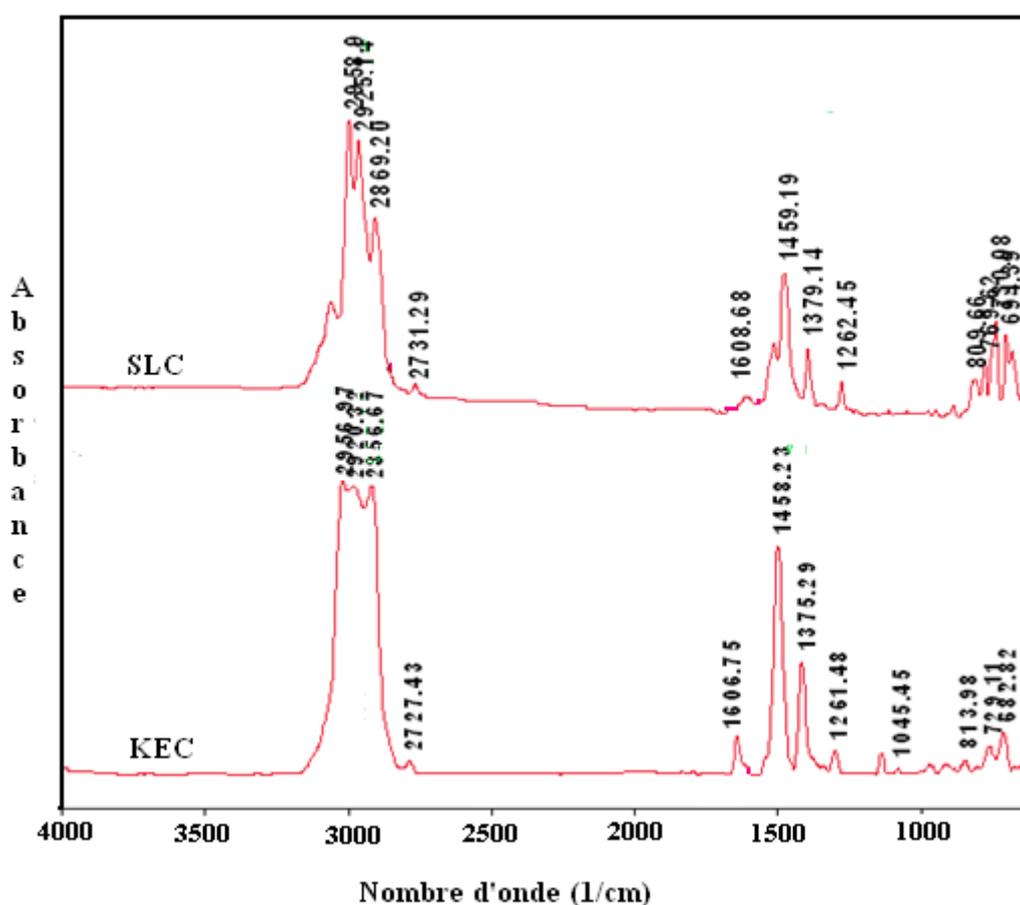


Figure 3.8. Spectres IR des produits pétroliers chlorométhylés.

3.6.3. Caractérisation des produits quaternisés

Après quaternisation, le mélange réactionnel récupéré subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé. Le dépôt du produit obtenu est ensuite recristallisé à l'aide d'un solvant approprié.

En effet, les produits obtenus à partir de nos produits pétroliers sont sous forme de poudre de couleur blanche à jaunâtre, comme illustrés dans la figure 3.9.

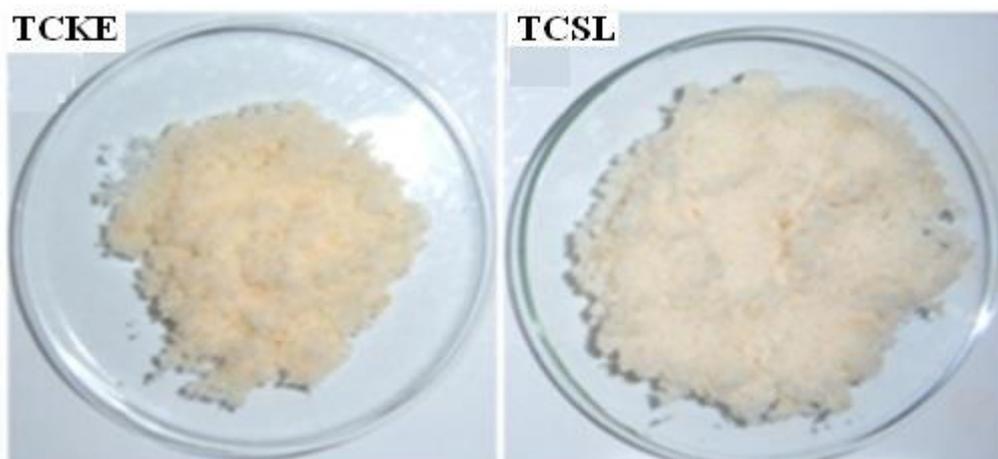


Figure 3.9. Aspects des produits quaternisés.

3.6.3.1. Analyse par spectroscopie ultraviolette

Sur la figure 3.10 sont enregistrés les spectres UV d'adsorption des sels d'ammonium quaternaire synthétisés.

L'examen de ces spectres montre que les produits de quaternisation également présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 260-280 nm, ce qui traduit la présence des composés aromatiques.

3.6.3.2. Analyse par spectroscopie IR

La figure 3.11 montre les spectres IR des sels d'ammonium quaternaire élaborés, correspondent au TCKE et au TCSL. Cette figure nous permet de faire la lecture suivante :

En plus des bandes caractéristiques des coupes pétrolières, d'autres pics apparaissent. Trois bandes d'absorption, situées dans le domaine [900-1300 cm⁻¹] relevées pour chaque produit sur les spectres comme suit :

- TCSL : 1033,87, 1068,59 et 1168,90 cm⁻¹.
- TCKE : 1035,57, 1073,91 et 1171,08 cm⁻¹.

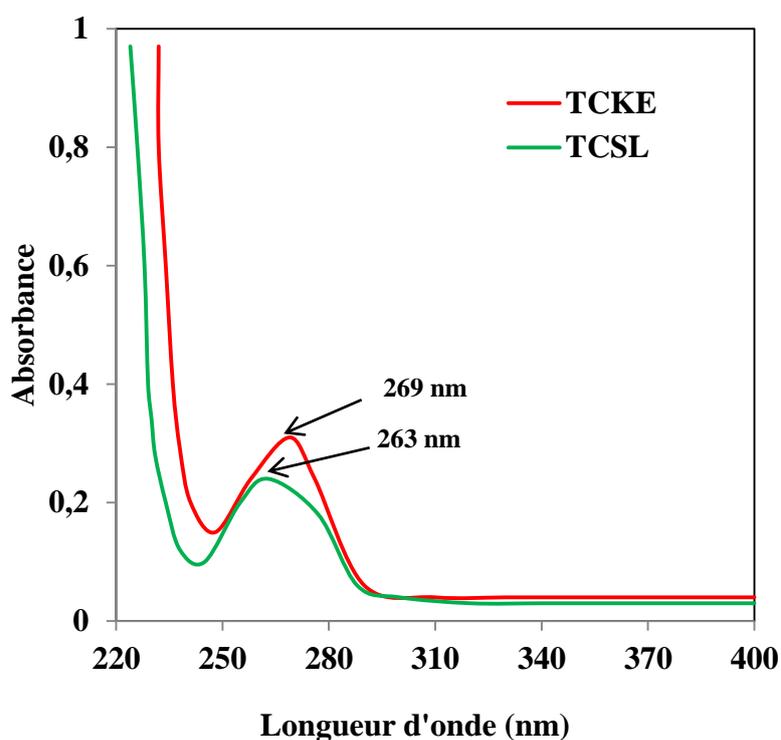


Figure 3.10. Spectres UV des produits quaternisés.

Ces bandes valident la présence de sels d'ammonium quaternaire dans le produit final [148, 149]. Sur le même spectre la disparition de groupement chlorométhylé est remarquée et cela peut être expliquée par sa consommation au cours de l'opération de quaternisation. L'absence de pic dans le domaine 1310-1360 cm⁻¹ caractérisant la vibration de la liaison C-N en mode d'allongement d'amine tertiaire met en évidence la réaction entre le produit chlorométhylé et l'amine tertiaire.

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 d'autres pics est éventuellement attribuée à la présence de sous-produits de réactions secondaires.

D'après Busi et al. [81] La méthode de synthèse du sel d'ammonium quaternaire préconisée est souvent accompagnée par la formation de produits secondaires.

On constate l'apparition d'une bande d'absorption comprise entre 3300-3500 cm^{-1} attribuables aux vibrations de valence des molécules d'eau sous forme d'humidité, formée au cours de l'analyse, les pics visibles à 2488,25, 2673,42 et 2742,86 cm^{-1} pour TCSL et 2490,34, 2675,67 et 2739,11 cm^{-1} pour TCKE sont caractéristiques des sels d'ammonium quaternaire sont attribuables à l'allongement de la liaison C-N. Sur les spectres des bandes d'absorption voisines de 850 cm^{-1} sont observées, identifiant la vibration en mode de déformation de la liaison C-H des aromatiques substitués.

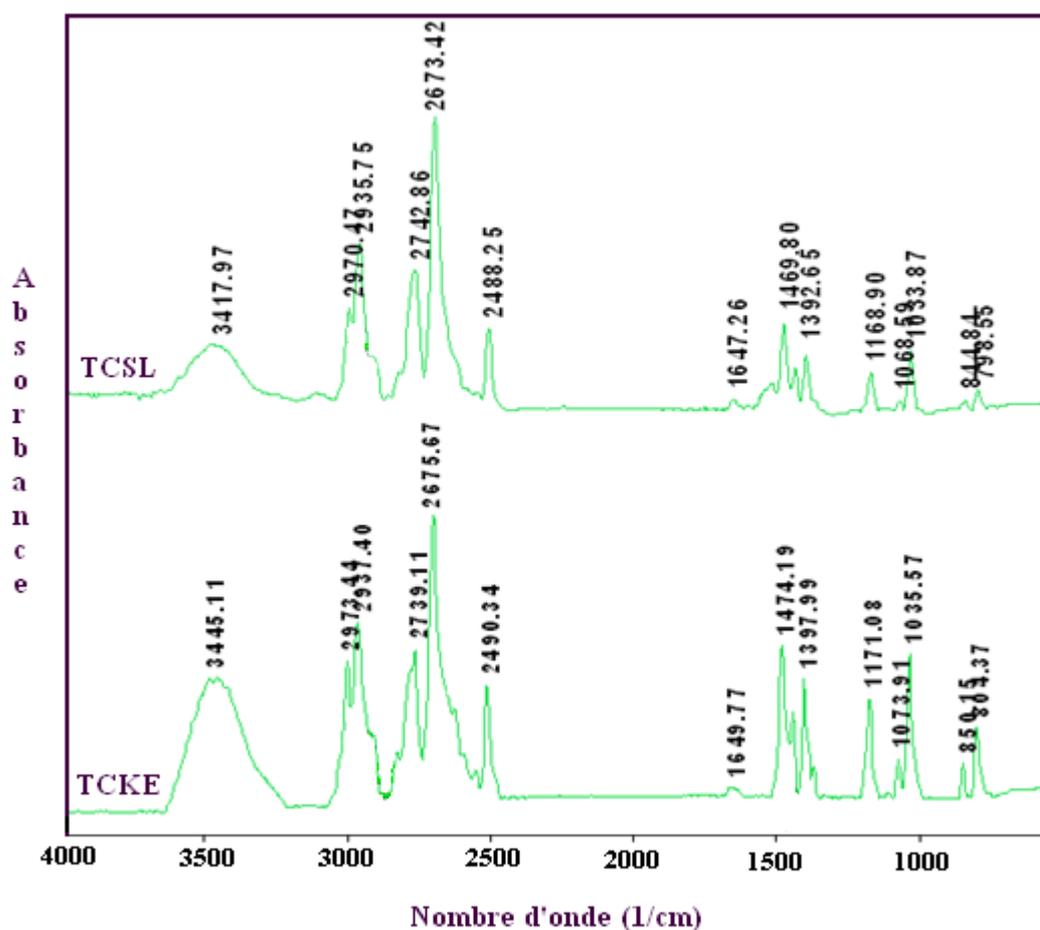


Figure 3.11. Spectres IR des produits finaux.

3.6.3. 3. Détermination du point de fusion

Les points de fusion des sels d'ammonium quaternaire sont résumés dans le tableau 3.3 suivant :

Tableau 3.3. Points de fusion des produits quaternisés.

Produits synthétisés	TCKE	TCSL
Température de fusion (°C)	211-228	204-215

Il est important de signaler que les températures de fusion des sels d'ammonium quaternaire varient en fonction de la structure de l'anion. Les plus élevées sont à base d'halogénures, ($T_f = 230$ °C). Pour leur température de fusion élevée, les sels d'ammonium quaternaire halogénés sont caractérisés par leur grande stabilité thermique. L'examen de tableau 3.4 indique que le point de fusion de chaque sel préparé change dans un intervalle, ce qui révèle la présence d'un mélange tensioactif dans chaque produit synthétisé.

3.6.3. 4. Détermination de la solubilité

La détermination de la solubilité a été effectuée pour les produits élaborés, dans l'eau distillée à 25°C, en utilisant les courbes d'étalonnage représentées sur la figure 3.12. Les valeurs des solubilités sont reportées dans le tableau 3.4.

Le produit synthétisé à base de solvant léger représente une grande solubilité par rapport au produit synthétisé à base de kérosène. La solubilité dépend de la nature hydrophile-hydrophobe des tensioactifs, et de la température du milieu. La présence des ramifications dans la partie hydrophobe favorise la solubilité.

Les sels d'ammonium quaternaire ont la propriété d'être hygroscopiques et hydroscopique, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'humidité, ils représentent une très grande solubilité dans l'eau.

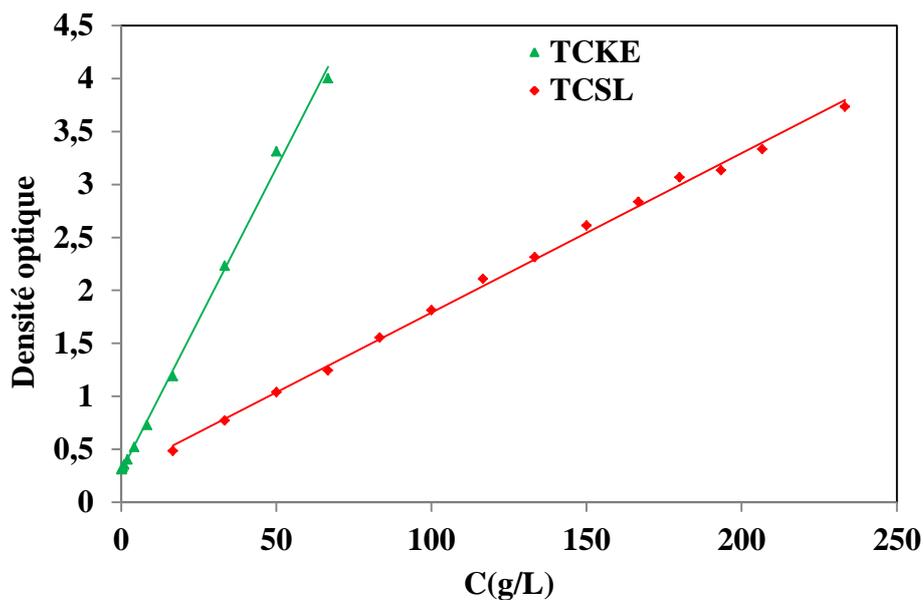


Figure 3. 12. Courbes d'étalonnage tracées pour chaque produit synthétisé.

Tableau 3.4. Valeurs des Solubilités des produits synthétisés.

Produits synthétisés	TCKE	TCSL
Solubilité (g/L)	59,77	213,47

3.6.3.5. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)

Les conductivités des solutions, préparées en dissolvant une quantité de nos produits synthétisés, ont été déterminées dans HCl 1 M à 25 °C.

La figure 3.13, montre les variations de la conductivité en fonction de la concentration en produits synthétisés. L'examen de ces résultats nous permet de faire les constatations suivantes :

Le changement de l'allure de la courbe de conductivité est dû à une variation dans le comportement des molécules chargées, du tensioactif dans la solution. En effet, au départ, avant la CMC, l'existence du monomère libre donne lieu à une allure croissante en fonction de la concentration, alors que le regroupement de ces monomères sous forme de micelles, après la CMC, contribue à atténuer leur charge et donc leur mobilité; ce qui engendre un changement d'allure de la courbe, elle devient moins importante [78].

Le tableau 3.5 montre l'évolution de la CMC dans le sens suivant : $CMC_{TCSL} > CMC_{TCKE}$. En effet, la concentration micellaire critique dépend de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif, ainsi que sa ramification. La CMC est directement liée au caractère hydrophile-lipophile du tensioactif et à la nature du milieu aqueux de dispersion [2, 4].

On note également qu'au delà des valeurs de la CMC des tensioactifs, la conductivité continue à augmenter. Un tel comportement peut traduire la présence d'un mélange de tensioactifs.

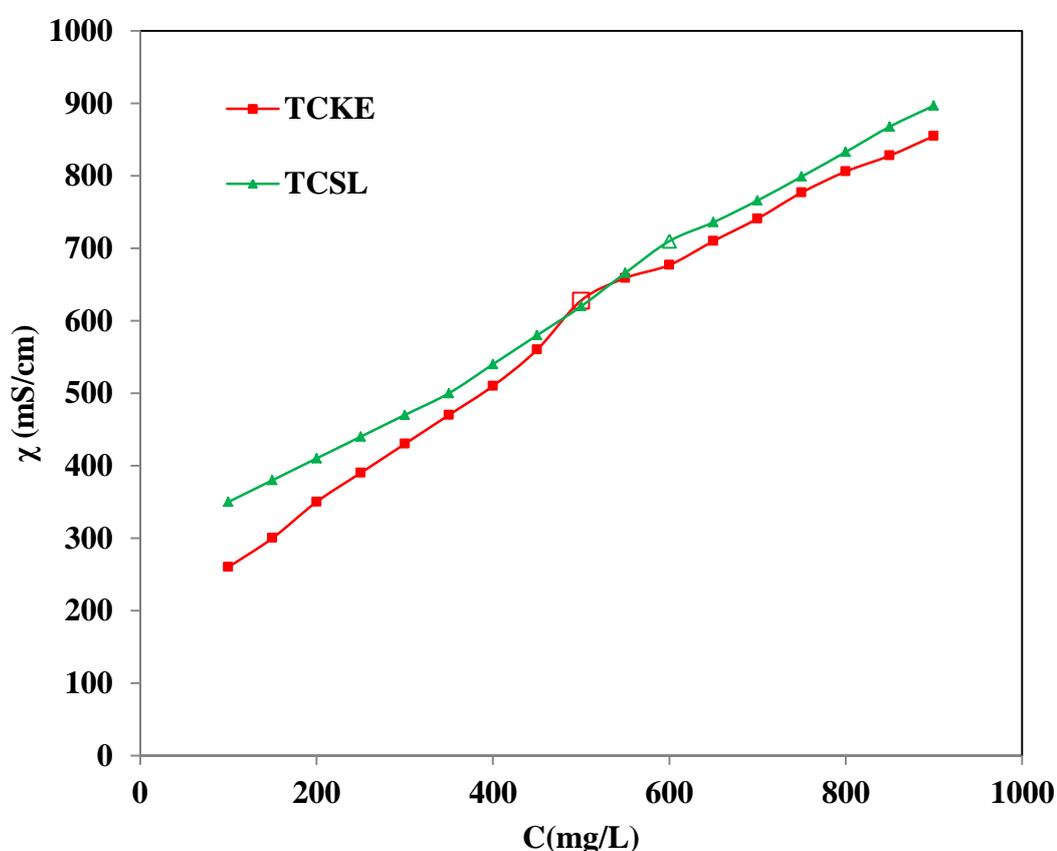


Figure 3. 13. Variation de la conductivité en fonction de la concentration de chaque produit synthétisé dans HCl 1M à 25°C.

Tableau 3. 5. Concentrations micellaires critiques des produits élaborés, dans HCl 1M, à 25°C.

Produits synthétisés	TCKE	TCSL
CMC (mg/L)	500	600

3.6.4. Résultats de synthèse par combinaison de la catalyse par transfert de phase avec le chauffage micro-onde

Les sels d'ammonium quaternaire obtenus par la combinaison entre la catalyse par transfert de phase et la micro-onde sont des poudres de couleur blanche comme il est illustré par la figure 3.14, leur analyse par la spectroscopie IR est enregistrée sur la figure ci-dessous (figure 3.15). L'examen des différents spectres montre l'apparition des mêmes bandes d'adsorption caractérisant les produits finaux précédemment synthétisés par la méthode traditionnelle.



Figure 3.14. Aspect des produits finaux obtenus par combinaison de la catalyse par transfert de phase avec l'irradiation micro-onde.

Cette partie de l'étude consiste en la synthèse de tensioactifs cationiques à partir des produits pétroliers à savoir : Kérosène et Solvant léger, et leur caractérisation. L'analyse spectroscopique par IR nous a permis de vérifier l'existence des sels d'ammonium quaternaire. Par ailleurs, on a constaté que chaque produit est caractérisé par ses propres caractéristiques : Point de fusion, CMC, et solubilité. Le produit synthétisé à partir de solvant léger, possède une concentration micellaire critique et une solubilité dans l'eau plus élevée. En outre, nous avons remarqué qu'une teneur élevée en aromatique est toujours associée à des produits de synthèse caractérisés par des CMC et des solubilités moins élevées. Finalement, la synthèse de ces mêmes sels d'ammonium quaternaire est effectuée avec la combinaison de deux techniques à savoir : la catalyse par transfert de phase et la microonde.

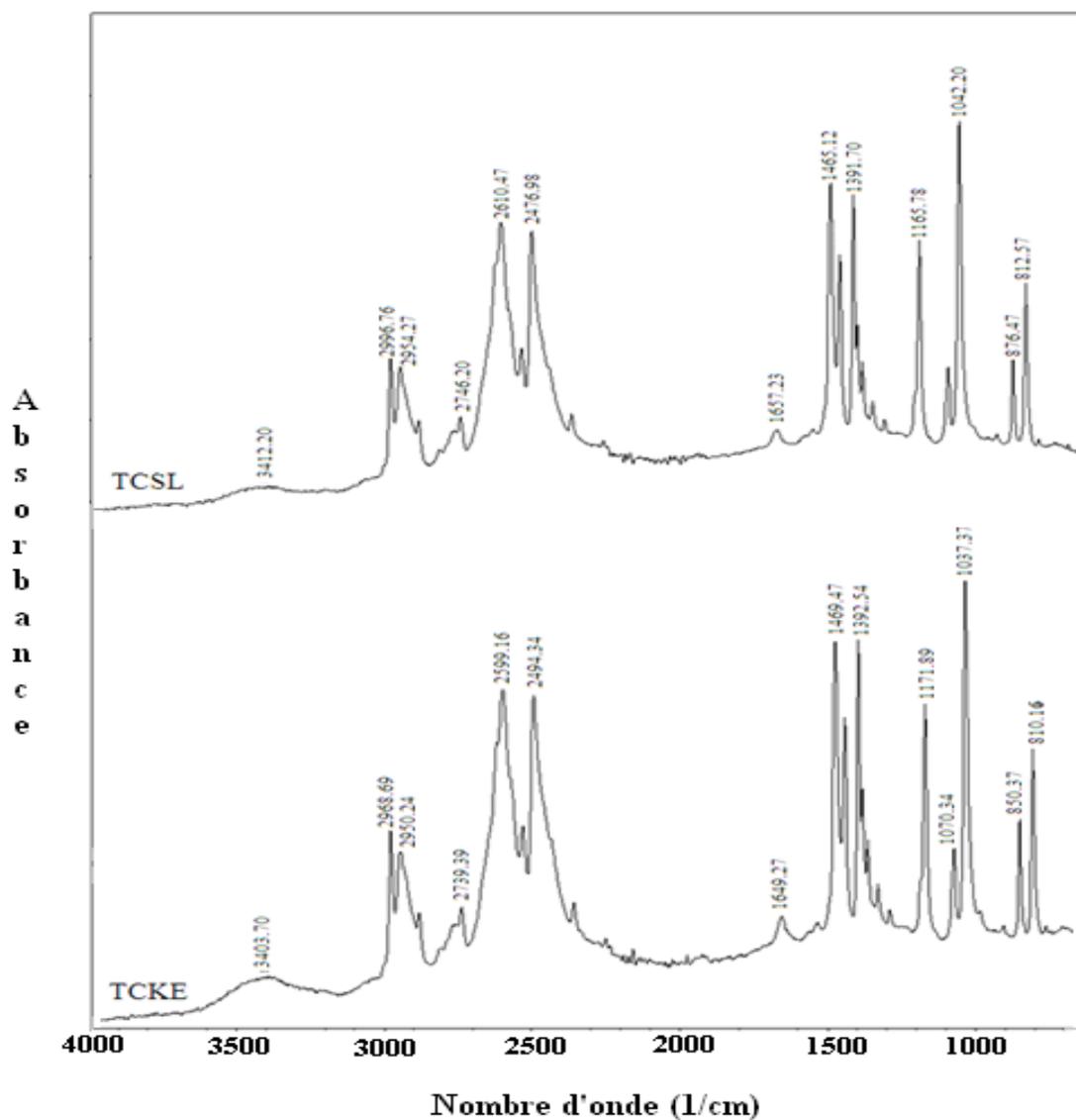


Figure 3.15. Spectres IR des produits obtenus par combinaison de la catalyse par transfert de phase et de la micro-onde.

CHAPITRE 4

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE (HCl 1M) PAR LES SUBSTANCES SYNTHETISEES

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide (1M HCl) des composés synthétisés, a été évalué en utilisant différentes techniques; la gravimétrie, les courbes de polarisation en mode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, pour comprendre le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons déterminé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption (ΔG° , ΔH° et ΔS°). Afin d'examiner la surface, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

4.1. Matériau et protocole opératoire

4.1.1. Matériau utilisé

Le matériau étudié est un alliage fer-carbone, nuance X60, couramment utilisé dans l'industrie pétrolière. Analysé au laboratoire d'analyse chimique de l'entreprise nationale de sidérurgie SIDER de ANNABA par spectroscopie à fluorescence X, sa composition chimique, en pourcentage massique, est donnée dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.

Elément	C	Mn	Si	S	Cu	Nb	Cr	P	Ni
% massique	0.176	1.500	0.320	0.043	0.042	0.018	0.012	0.01	<0.02

4. 1.2. Préparation de l'électrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, Un prétraitement de la surface de l'électrode est effectué avant chaque essai, qui consiste en un polissage à l'aide du papier au carbure de silicium SiC de granulométrie décroissante allant de 280 jusqu'à 1200 mesh en utilisant une polisseuse sous jet

d'eau type métasinax, suivi d'un dégraissage à l'éthanol et enfin un rinçage abondant à l'eau distillée.

4. 1.3. Solution corrosive

La solution corrosive est une solution acide (HCl 1M), préparée avec de HCl 37% (Cheminova) et de l'eau distillée.

4. 1.4. Inhibiteurs

Les inhibiteurs sont les substances tensioactives cationiques de la famille des sels d'ammonium quaternaire synthétisés : à base de Kérosène (TCKE) et de solvant léger (TCSL). Les concentrations en inhibiteurs utilisées varient dans l'intervalle [0, 720 mg/L].

4.2. Influence de la concentration des produits synthétisés sur le pouvoir inhibiteur

4.2.1. Etude gravimétrique

Dans des béchers contenant 60 mL de la solution corrosive, chacun placé dans un bain thermostaté, les mesures de perte de masse ont été effectuées sur des échantillons de forme rectangulaire (2x 1,5x 0,3 cm³) avec différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité d'inhibition est déterminée après 4 h d'immersion, à une température de 25°C. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante [17]:

$$E\% = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Dans laquelle V_{corr}^0 et V_{corr} représentent les vitesses moyennes de corrosion respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.

La vitesse moyenne de corrosion est évaluée à partir de la mesure de perte de masse en mg par cm² et par heure selon la formule (4.2) [20]:

$$V_{corr} = (m^{\circ} - m)/St \quad (4.2)$$

Avec

m_0 : masse initiale (mg)

m : la masse finale (mg)

S : surface totale (cm²)

t : temps d'immersion (h)

Les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition E(%) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de TCKE et TCSL en milieu chlorhydrique molaire sont regroupées dans le tableau 4.2.

L'analyse des résultats du tableau 4.2 nous montre clairement que les composés obtenus possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. En effet, nous remarquons que pour les deux produits synthétisés, la vitesse de corrosion de l'acier diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 84,3 % en présence de TCSL et 77,4 % pour TCKE; au-delà, elle reste pratiquement inchangée. Il s'agit d'une inhibition engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, qui bloque les sites actifs du métal, en formant vraisemblablement une couche protectrice vis-à-vis des espèces agressives [11]. L'inhibiteur à base de solvant léger (TCSL) s'avère plus efficace que le TCKE.

4.2.2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion, Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète. Ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique) permettent d'accéder aux vitesses de réactions et aux paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...), L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance peut apporter une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail sont :

- Suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps,
- Courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel),
- Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Tableau 4.2. Vitesse de corrosion et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, en fonction de différentes quantités de TCKE et TCSL à 25°C, obtenues par gravimétrie.

Inhibiteur	Quantité (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	E(%)
Blanc	0	2,44	/
TCKE	80	1,08	55,7
	160	0,923	62,2
	240	0,81	66,8
	320	0,706	71,1
	400	0,551	77,4
	480	0,563	76,9
	560	0,559	77,1
TCSL	80	1,00	59,0
	160	0,83	65,9
	240	0,681	72,1
	320	0,6	75,4
	400	0,514	78,9
	480	0,486	80,1
	560	0,382	84,3
	640	0,412	83,1
	720	0,4	83,6

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, thermostatée à double paroi, fabriquée en verre Pyrex. L'électrode de travail est un disque d'acier au carbone, enrobé dans de la résine à base de méthacrylate de méthyle, dont la section libre en contact avec la solution est de 0,78 cm². La contre électrode est une grille en platine, de 4x4cm², placée vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturée, ECS (+0,24 V/ESH). Les trois électrodes sont reliées à la chaîne de mesure EG&G, composée d'un potentiostat/Galvanostat PAR 273A et

d'un analyseur de fonction de transfert modèle 5210. L'ensemble est piloté par un ordinateur à l'aide de deux programmes de commande et d'acquisition des résultats : SOFT CORRIII pour le tracé des courbes de polarisation et POWERSUITE pour les diagrammes d'impédances. La chaîne de mesure utilisée pour les techniques électrochimiques est schématisée par la figure 4.1.

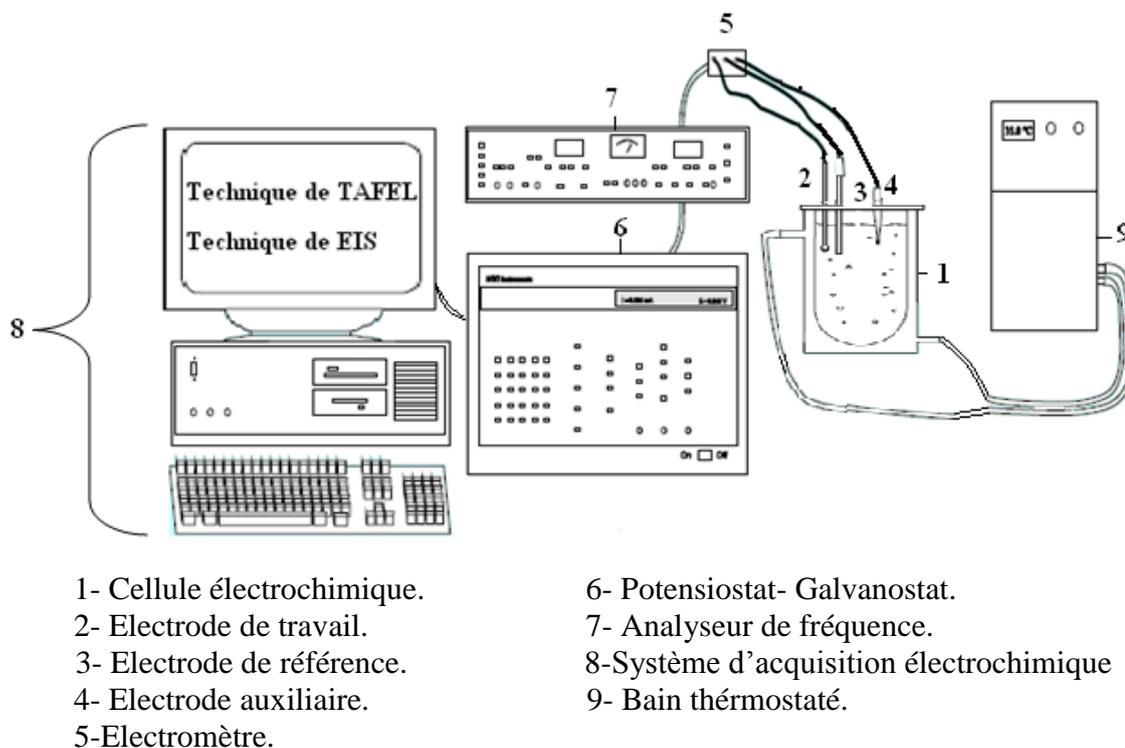


Figure 4.1. Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique.

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

Après une préparation de sa surface, l'électrode est introduite dans la solution agressive de HCl 1M, Des essais en circuit ouvert ont été réalisés, en absence et en présence d'inhibiteur, en suivant l'évolution du potentiel libre en fonction du temps.

Les figures 4.2 et 4.3 présentent l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours d'une heure d'immersion pour des solutions non et additionnées de diverses concentrations des produits synthétisés.

L'évolution du potentiel, pour l'essai réalisé sans inhibiteur (HCl 1M), caractérise la corrosion de l'acier, E_{corr} tend à se stabiliser à une valeur de -505 mV / ECS après 42 min d'immersion. Il apparaît à l'examen des courbes, que ce

soit avec ou sans les substances tensioactives, le potentiel libre se déplace vers des valeurs plus positives pour atteindre au bout d'environ 2500s (42 min) une valeur stable. L'évolution du potentiel libre est identique pour les deux produits testés, Les valeurs enregistrées sont très proches pour les inhibiteurs quelque soit la concentration. Aussi, il est important de noter que ces valeurs changent légèrement par rapport à la valeur du potentiel libre dans une solution exempte d'inhibiteur.

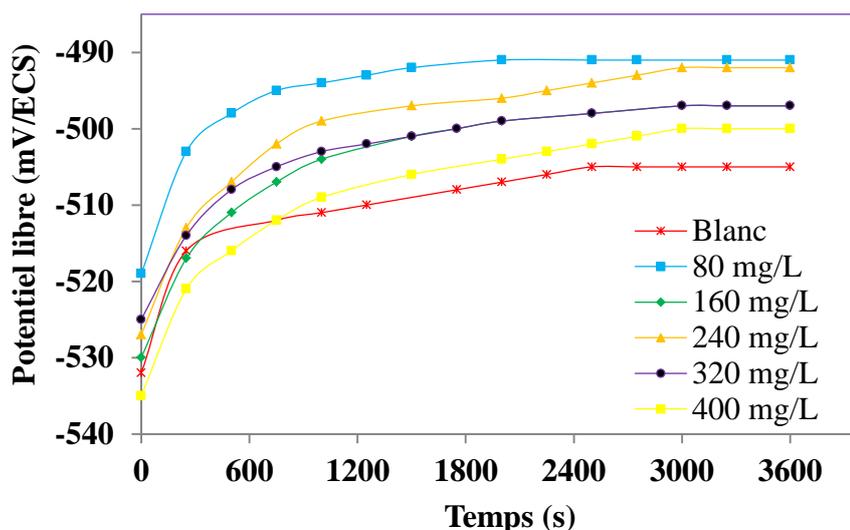


Figure 4. 2. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence du TCKE, à 25°C.

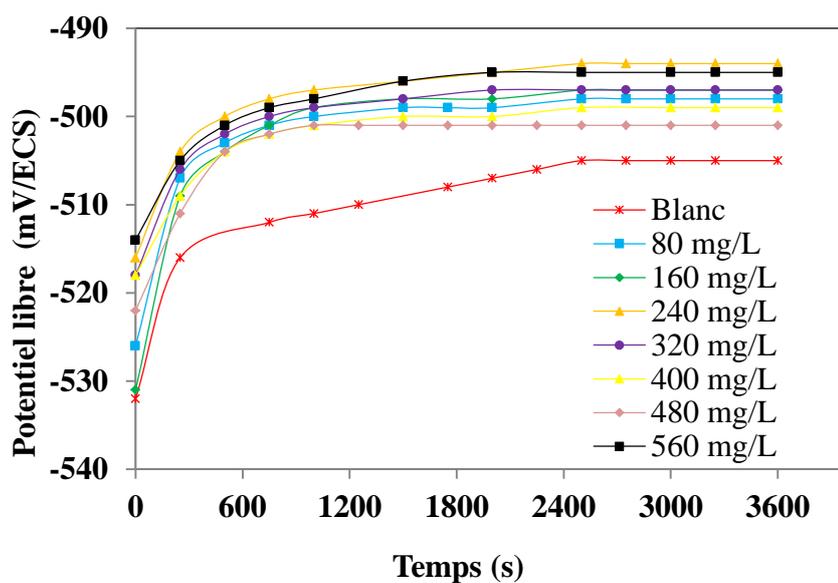


Figure 4.3. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence du TCSL, à 25°C.

4.2.2.2. Mesures par polarisation potentiodynamique

Les courbes intensité-potential ou courbes de polarisation de l'interface métal/ solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -750 à -250 mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de $0,5$ mV/s. Rappelons que cette vitesse de balayage relativement faible nous permet d'être en régime quasi-stationnaire.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique obtenues pour l'acier au carbone en présence de différentes quantités de TCKE et TCSL sont sur les figures 4.4 et 4.5. L'examen de ces courbes nous permet de relever les constatations suivantes :

- La présence des produits synthétisés, ne modifie que légèrement les valeurs du potentiel libre et cela quelque soit la concentration ajoutée.
- On observe que les deux branches cathodique et anodique, loin de E_{cor} , conserve leur linéarité ce qui indique que les réactions, d'oxydation du Fer et de réduction d'hydrogène, sont sous contrôle d'activation et que l'addition de l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme de ce processus [64].

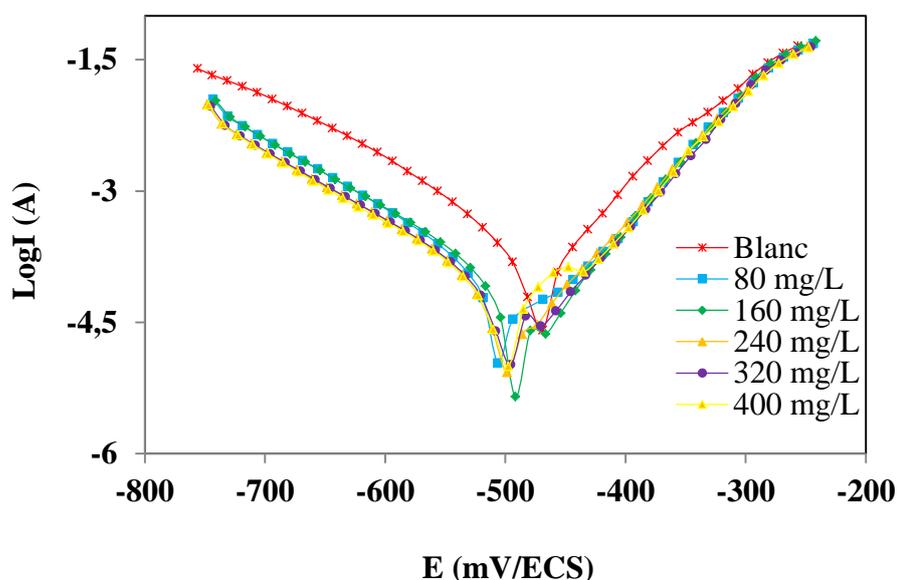


Figure 4.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier immergé dans un électrolyte à base de HCl, sans et avec de TCKE à différentes concentrations, à 25°C .

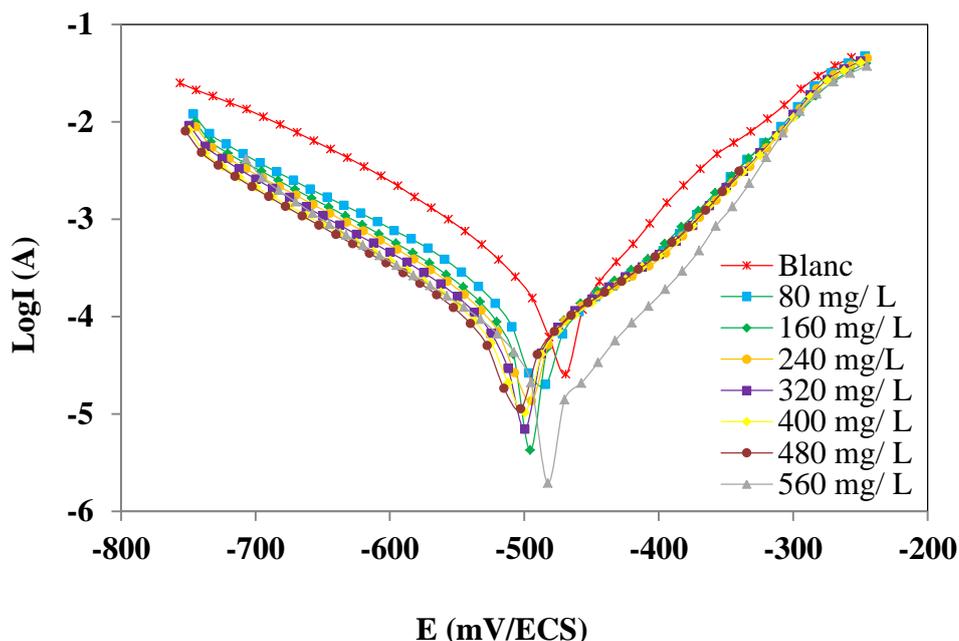


Figure 4.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans HCl, sans et avec différentes concentrations de TCSL, à 25°C.

Dans ces essais, relatifs à la méthode de Tafel, les densités de courant de corrosion sont déterminées graphiquement par l'intersection des droites de Tafel, anodique et cathodique, extrapolées [64]. Les valeurs des paramètres électrochimiques, déterminés à partir de ces courbes de polarisation: densité de courant de corrosion (i_{corr}), pente cathodique (b_c) et anodique (b_a) ainsi que l'efficacité, sont regroupées dans le tableau 4.3. L'efficacité inhibitrice ($E(\%)$) est définie par la relation ci-dessous [17]:

$$E(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (4.3)$$

i_{corr}° et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion de l'acier, respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

L'examen des résultats obtenus dans le tableau 4.3 nous permet de constater que :

- La diminution de la densité de courant ou la vitesse de corrosion en présence de substances synthétisées confirme leur pouvoir inhibiteur qui augmente en fonction de la quantité ajoutée jusqu'à une certaine valeur limite.

- L'addition des inhibiteurs dans le milieu d'étude, ne modifie que légèrement les valeurs du potentiel de corrosion. Ce qui constitue une preuve du caractère mixte de ces produits selon Cao [150], Un inhibiteur peut être qualifié d'anodique ou cathodique seulement si l'écart entre la valeur de potentiel de corrosion en présence d'inhibiteur à n'importe quelle concentration par rapport au potentiel en solution exempte d'inhibiteur est supérieur à 85 mV [15], cependant dans notre cas l'écart maximal trouvé est de 36,2 mV, cela nous permet de considérer nos inhibiteurs comme mixtes.

- Les pentes, anodique (b_a) et cathodique (b_c) de Tafel, ne changent que très légèrement avec l'addition de l'inhibiteur. On peut considérer ainsi qu'il s'agit d'une action par blocage de sites de surface. Le même comportement a été observé par Khaled et al.[151] lors de l'étude de 4-méthyl pyrazol dans un milieu d'acide chlorhydrique à la température de 30°C, ainsi que par Osman et al.[28] dans leur étude sur les dérivés d'acide maléique-oléique, Par conséquent, l'inhibiteur réduit l'aire de la surface sans modification du mécanisme de dissolution.

- Le TCSL se montre plus efficace que TCKE pour inhiber la corrosion du fer en milieu chlorhydrique molaire.

4.2.2.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance sont tracés au E_{corr} , l'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (5mV, crête à crête). Les fréquences balayées lors de ces mesures d'impédance vont de 100kHz à 350mHz à raison de 10 points par décade.

Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, de l'acier au carbone obtenus au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion, tracés en absence et en présence des substances préparées à différentes concentrations sont enregistrés sur les figures 4.6 et 4.7. Ces graphes sont constitués d'une demi-boucle capacitive aplatie. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de

charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [2]. Le même comportement est observé pour toutes les concentrations en inhibiteurs.

Tableau 4.3. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TCKE et de TCSL à 25°C, obtenus par la méthode de Tafel.

Inhibiteur	Quantité (mg/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	E (%)
Blanc	0	-472,5	160,4	113,6	84,0	/
TCKE	80	-494,7	65,09	100,3	82,97	59,4
	160	-499,1	56,96	100,5	82,96	64,4
	240	-496,2	50,27	100,1	81,67	68,6
	320	-501,9	44,21	104,4	95,89	72,4
	400	-501	32,29	100,2	83,61	79,8
	480	-499,5	33,48	97,51	87,76	79,1
	560	-502,6	33,78	98,79	93,61	78,9
TCSL	80	-489,5	57,98	106,6	85,51	63,8
	160	-498,6	48,36	108,7	90,63	69,8
	240	-502,1	41,77	100,2	88,31	73,9
	320	-503,7	36,51	100,1	86,65	77,2
	400	-505,6	32,12	100,8	89,26	79,9
	480	-474,8	27,31	103,7	80,11	82,9
	560	-481,1	22,16	100,7	86,77	86,1
	640	-508,7	22,94	98,51	87,87	85,7
	720	-507,7	23,09	98,82	89,93	85,6

En effet, l'hétérogénéité de la surface peut provenir de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses, des variations d'épaisseur ou de composition d'un film à la surface de l'électrode, de dissolution de métal, la distribution des sites actifs [33]. Cette hétérogénéité peut entraîner selon Musa et al.[152], la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale.

Nous observons également que le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de transfert de charges (R_t), est plus grand en présence des produits synthétisés que dans le cas du témoin (HCl 1M), Une couche protectrice s'est donc bel et bien formée sur la surface du métal qui sert à

protéger efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive [2].

La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration en inhibiteurs pour atteindre son maximum à la concentration de 400 mg/L pour TCKE et 560 mg/L pour TCSL.

Le comportement électrochimique de l'interface acier/HCl 1M sans et avec inhibiteur synthétisé peut être représenté par le circuit électrique équivalent (CEE), décrit par la figure 4.8. Ce circuit a été utilisé dans la littérature pour modéliser les données d'impédance d'acier en immersion dans un électrolyte acide en absence et en présence d'inhibiteur [153, 154].

La valeur de la capacité est obtenue par l'équation ci-dessous [152]:

$$C_{dl} = (y_0 \cdot R_t^{1-n})^{1/n} \quad (4.5)$$

Où y_0 est le coefficient de proportionnalité, n est le déphasage et R_t est la résistance de transfert.

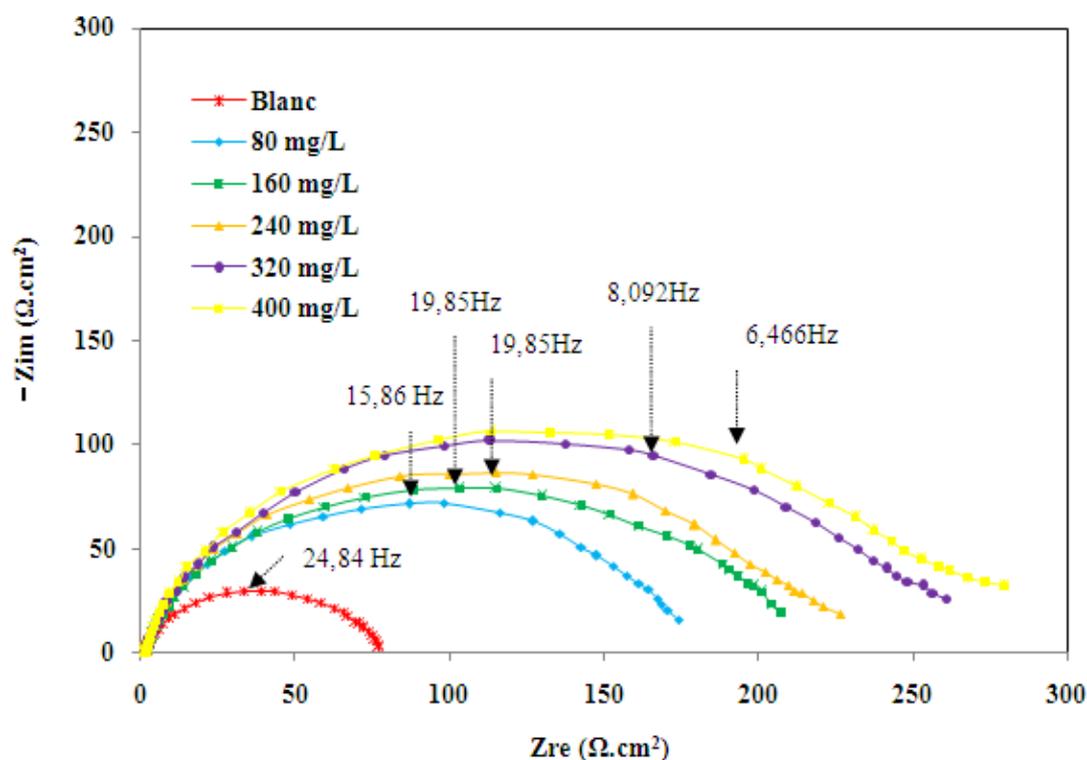


Figure 4.6. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE dans HCl 1 M, à 25°C.

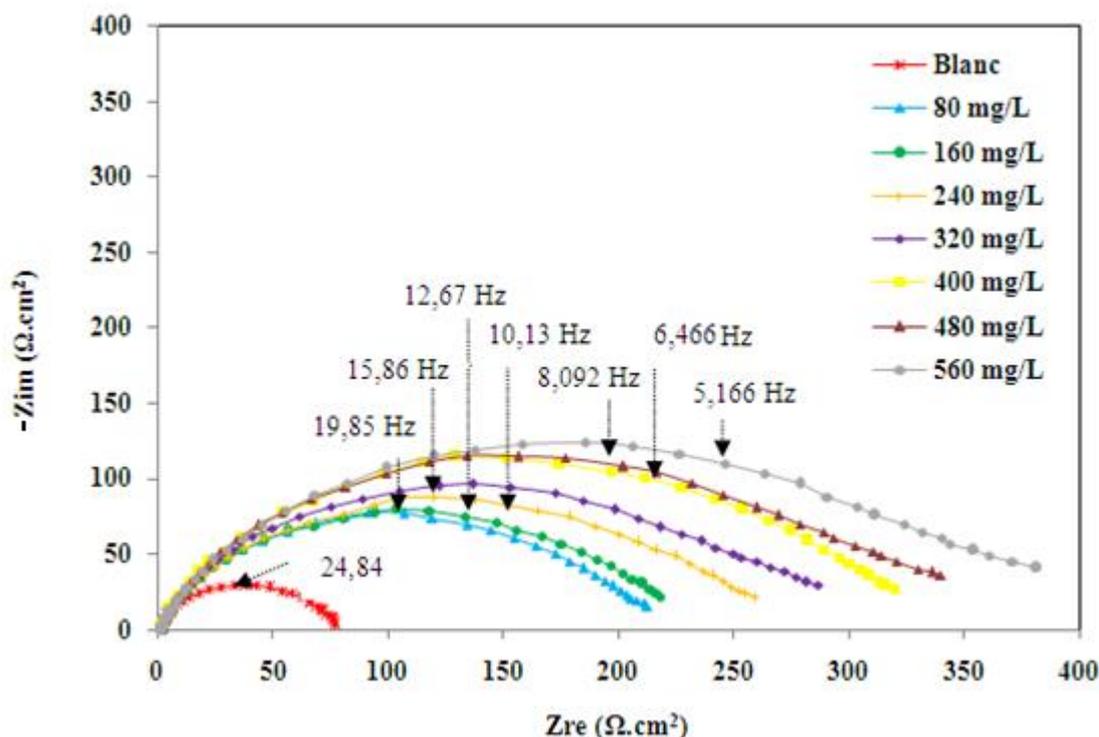


Figure 4.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TCSL dans HCl 1 M, à 25°C.

Les valeurs de γ_0 , n , R_t et R_s (Résistance de l'électrolyte), sont déterminées par ajustement des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent (CEE) de la figure 4.8 à l'aide du logiciel de simulation (ZSimpWin).

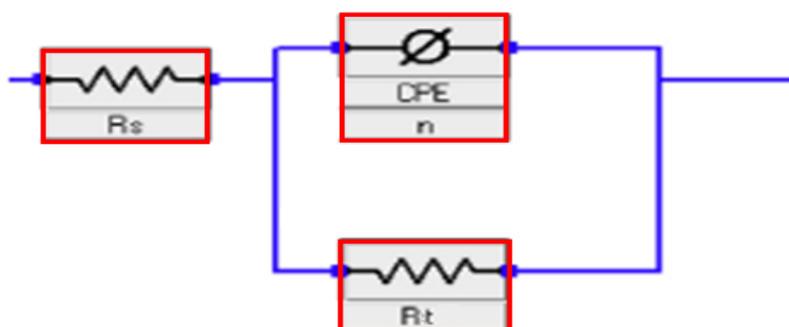


Figure 4.8. Circuit électrique équivalent de l'interface acier / HCl 1M sans et avec inhibiteur.

Les graphes d'impédance mesurés et simulés en absence et en présence de chaque inhibiteur à la quantité optimale sont montrés dans les figures 4.9-4.10. Les résultats de cette modélisation montrent que le CEE proposé

modélise adéquatement l'interface acier / milieu acide en absence et en présence de nos inhibiteurs puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais de la valeur du facteur d'erreur (χ^2) qu'est de l'ordre de 10^{-3} . Ce chiffre représentant la moyenne des écarts quadratiques entre le modèle et les valeurs expérimentales et évalue la justesse de la modélisation.

Le tableau 4.4 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation des diagrammes d'impédance de l'interface acier/HCl 1M, en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est également répertoriée dans ce tableau, elle est calculée à partir de la relation suivante [17]:

$$E(\%) = \frac{R_t - R_t^\circ}{R_t} \times 100 \quad (4.6)$$

R_t° et R_t sont les résistance de transfert, respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

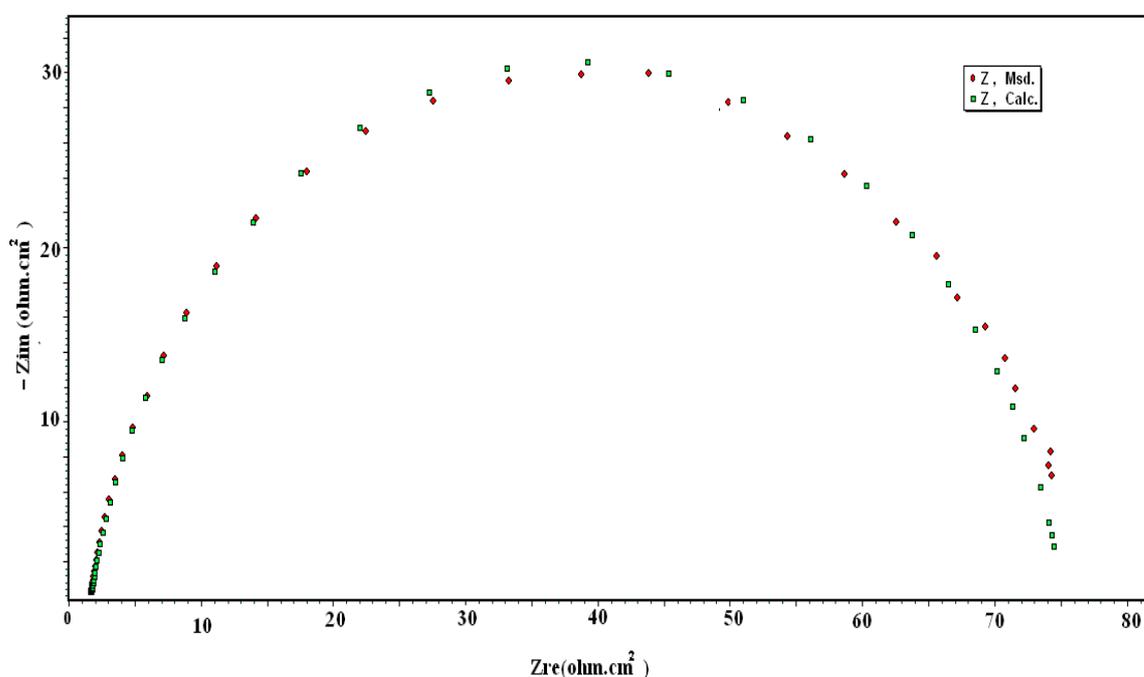


Figure 4.9. Diagrammes de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M tracé à partir des données, expérimentales et simulées, à 25°C.

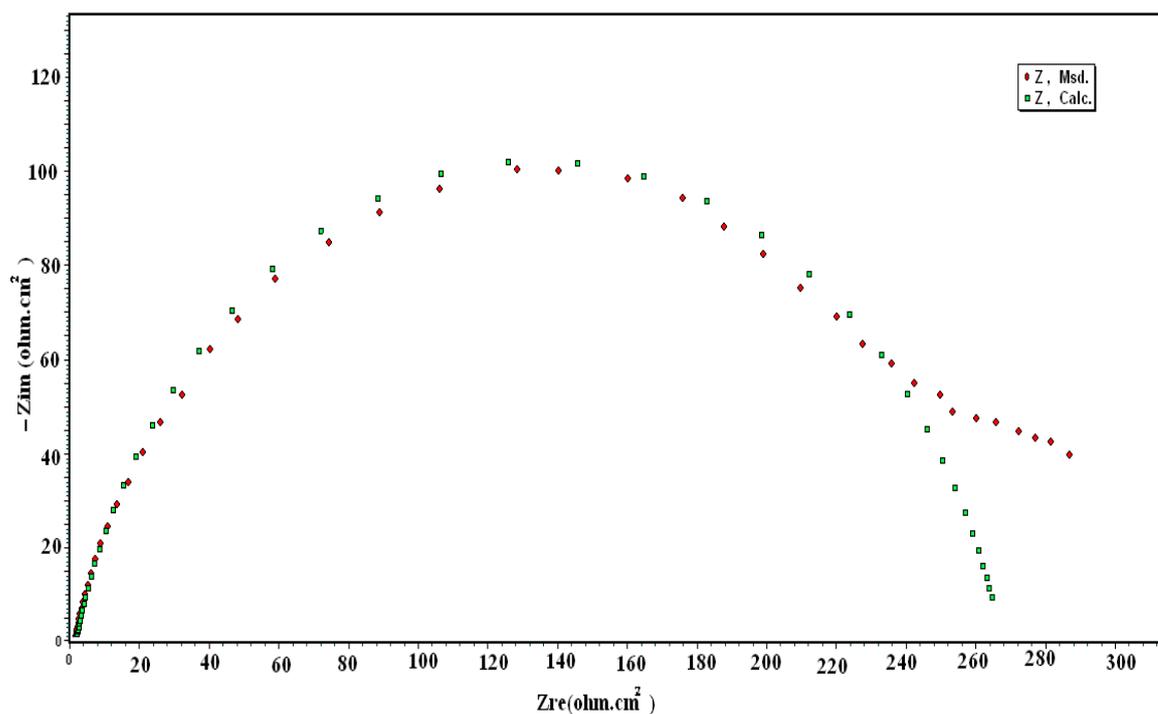


Figure 4.10. Diagrammes de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M + 400 mg/L de TCKE tracé à partir des données expérimentales et simulées, à 25°C.

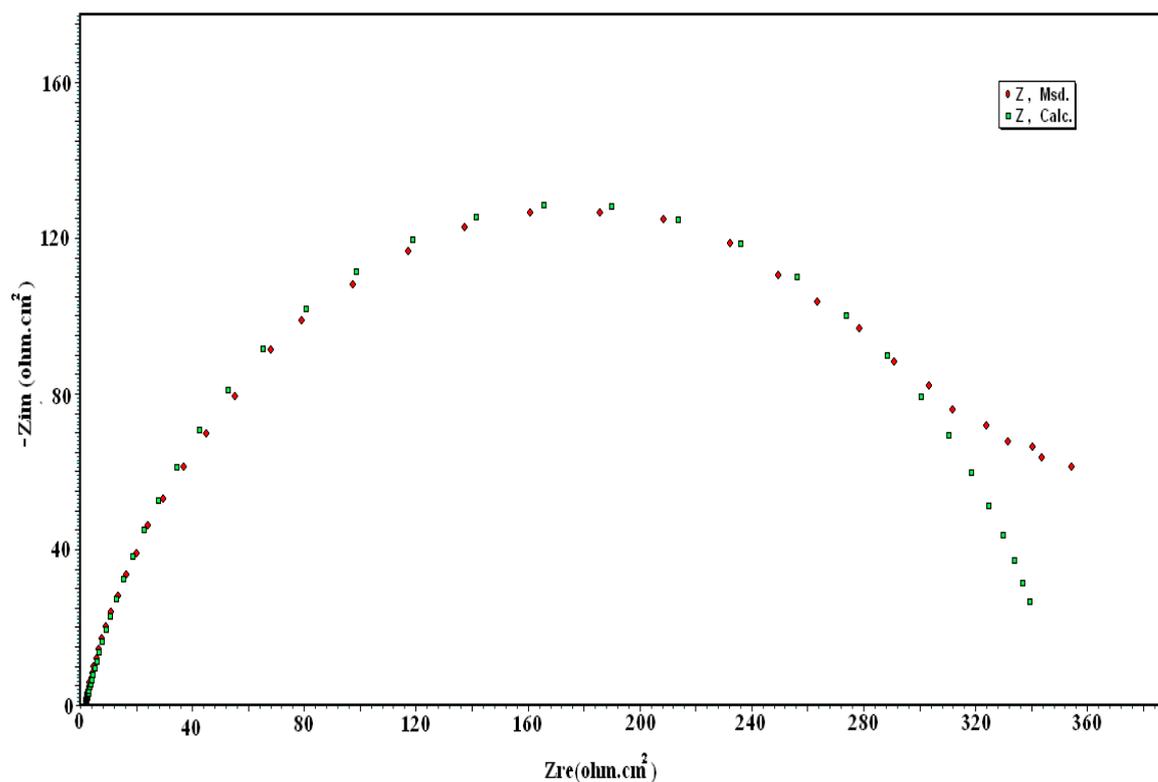


Figure 4.11. Diagrammes de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M + 560 mg/L de TCSL tracé à partir des données, expérimentales et simulées, 25°C.

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau 4.4 confirme le pouvoir inhibiteur des produits synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu considéré, qu'est traduit par l'augmentation du diamètre de la boucle capacitive (R_t), conjointement à une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) en fonction de la concentration. En effet, pendant le processus d'immersion de l'électrode d'acier dans la solution contenant l'inhibiteur, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent sur la surface du métal. Le dépôt ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les espèces corrosives de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège contre la corrosion. En effet, plus la concentration en inhibiteur augmente, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée [155]. Selon Bentiss et al. [156] le changement des valeurs de R_t serait dû à un remplacement progressif des molécules d'eau et/ ou des anions de l'acide par l'adsorption de molécules organiques sur la surface, en diminuant ainsi la vitesse de la dissolution du métal.

Par ailleurs, Hong et al.[157] expliquent la diminution de la capacité de la double couche avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur par le remplacement des molécules de solvant (tel que l'eau) dont la constante diélectrique est élevée, par des molécules ayant des propriétés diélectriques moindres.

La lecture du tableau 4.4 révèle également que les valeurs du paramètre (n) se situent entre 0,8 et 0,9 ; cette déviation par rapport à la valeur d'une parfaite capacitance ($n=1$) confirme l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

En termes d'efficacité, l'inhibiteur synthétisé à base de solvant léger a enregistré la meilleure efficacité, elle est de l'ordre de 79 % pour une concentration limite de 560 mg/L, dans les conditions choisies.

Tableau 4.4. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de TCKE et de TCSL pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, à 25 °C.

Inhibiteur	Quantité (mg/L)	E_{corr} (mV/ECS)	CPE		C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_t ($\Omega \cdot cm^2$)	E (%)
			$Y_0 \times 10^{-6}$ ($s^n / \Omega cm^2$)	n			
Blanc	0	-505	158,11	0,87	85,79	73,85	/
TCKE	80	-491	74,82	0,90	48,50	173,5	57,4
	160	-497	75,49	0,87	40,81	201,8	63,4
	240	-492	56,89	0,89	34,27	216,6	65,9
	320	-497	59,72	0,88	33,81	253,6	70,1
	400	-492	47,85	0,89	29,22	267,1	72,4
	480	-496	54,97	0,88	31,50	257,2	71,3
	560	-500	49,14	0,89	29,69	261,2	71,7
TCSL	80	-498	87,12	0,84	42,42	201,6	63,4
	160	-497	80,98	0,83	36,27	213,5	65,4
	240	-494	84,46	0,81	34,99	244,5	69,8
	320	-497	73,89	0,83	34,01	265,8	72,2
	400	-499	62,76	0,83	29,21	304,1	75,7
	480	-501	62,97	0,83	28,73	318,5	76,8
	560	-495	63,31	0,81	26,60	355,4	79,2
	640	-492	47,92	0,87	26,64	352,7	79,1
	720	-497	50,02	0,87	27,56	348,6	78,8

4.2.3. Diagrammes de Nyquist à basses fréquences

Aux basses fréquences, la spectrométrie d'impédance électrochimique, permet de mieux visualiser les phénomènes interfaciaux, alors qu'aux hautes fréquences, seuls les processus rapides sont visibles. En effet, le tracé de diagrammes de Nyquist au potentiel de repos dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1 mHz] a été effectué en présence de concentration optimale de nos produits synthétisés à 25°C.

Les figures 4.12 et 4.13 montrent les diagrammes de Nyquist à basses fréquences en présence de l'inhibiteur à la quantité optimale. Les diagrammes d'impédances ci-dessous se caractérisent par deux constantes de temps

relativement bien séparées. La constante de temps à hautes fréquences, attribuée au fait que le système électrochimique est sous contrôle d'activation pur, et celle à basses fréquences, correspondant à l'adsorption d'un composé chimique à la surface métallique [158,159].

L'apparition d'une deuxième constante de temps a déjà été observée par plusieurs auteurs, notamment par Bommersbach et al.[160] et Kaled [161]. Ce deuxième phénomène de relaxation ou constante de temps est généralement attribué à la présence d'une couche supplémentaire en surface du métal.

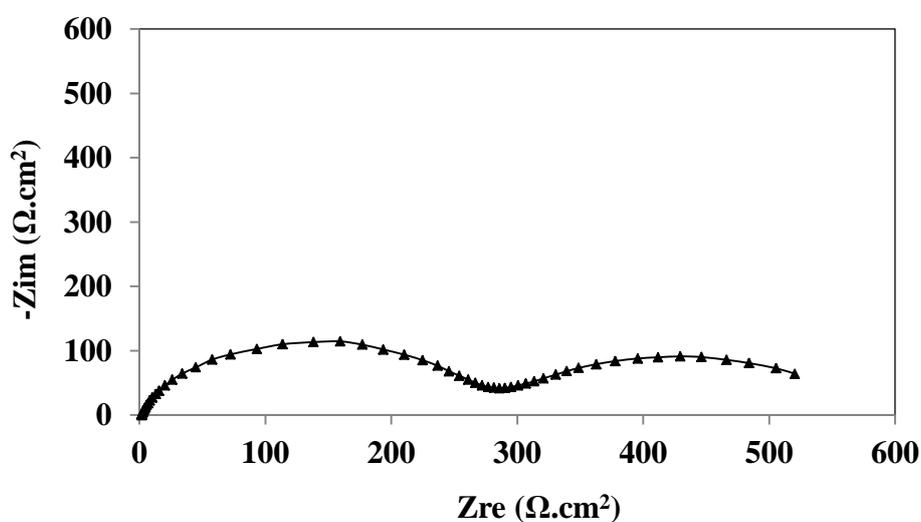


Figure 4.12. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1mHz] en présence de 400 mg/L de TCKE, à 25°C.

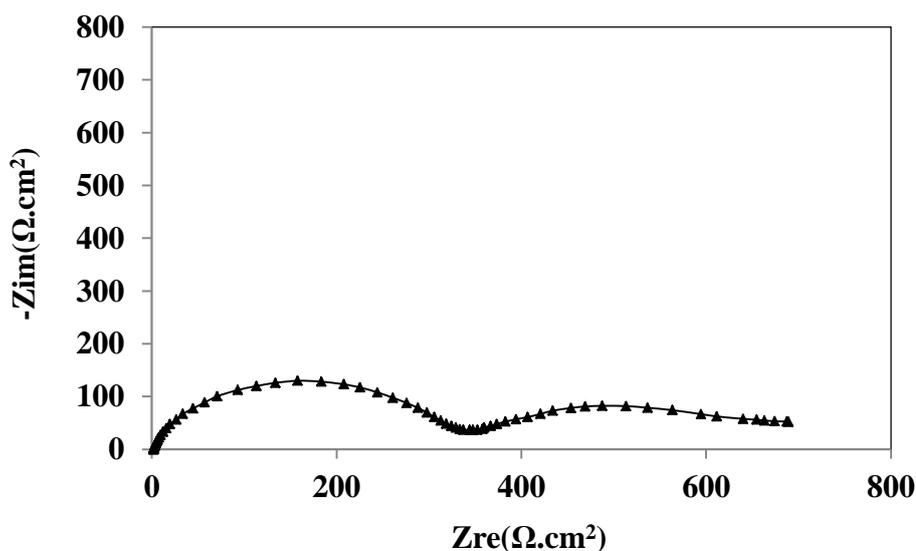


Figure 4.13. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/HCl 1M dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1mHz] en présence de 560 mg/L de TCSL, à 25°C.

4.2.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes

Les valeurs de $E(\%)$ déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration des tensioactifs synthétisés, en milieu HCl 1M sont représentées sous forme d'histogrammes sur les figures 4.14 et 4.15. La comparaison, montre qu'il ya un accord raisonnable entre les valeurs de $E(\%)$ déterminées par gravimétrie et par les mesures électrochimiques.

4.3. Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des produits synthétisés

Afin d'examiner l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés synthétisés, nous avons effectué une étude à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C, 55°C et 65°C) à l'aide des mesures gravimétriques en l'absence et en présence de ces produits à différentes concentrations. Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des vitesses de corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations et à différentes températures sont rassemblées dans les tableaux 4.5 et 4.6.

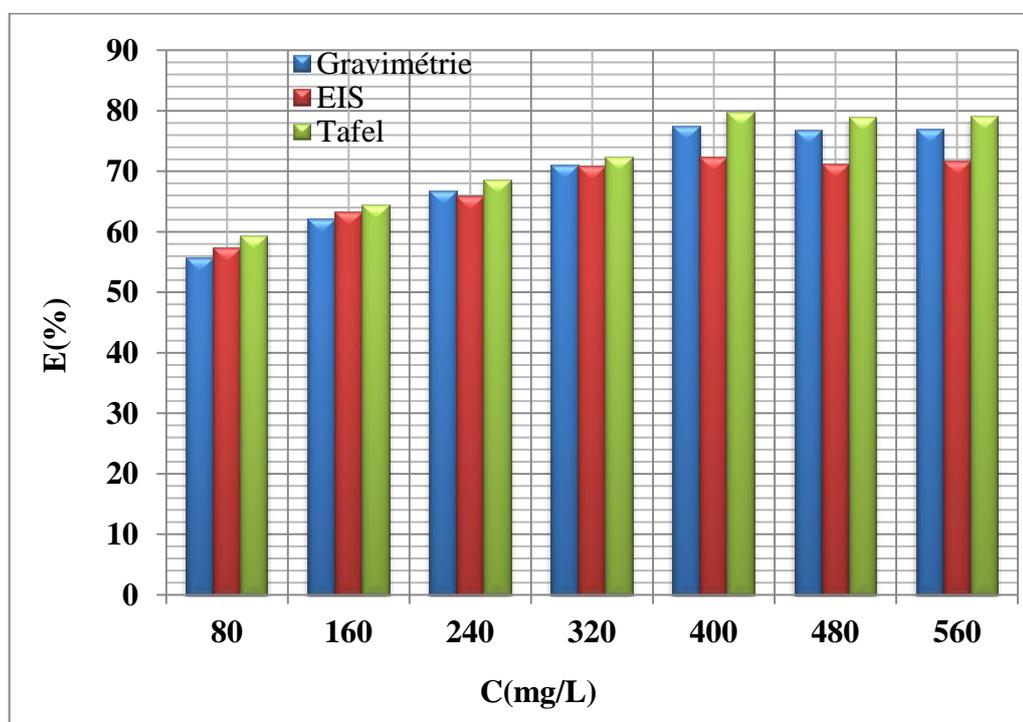


Figure 4.14. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités de TCKE, 25°C.

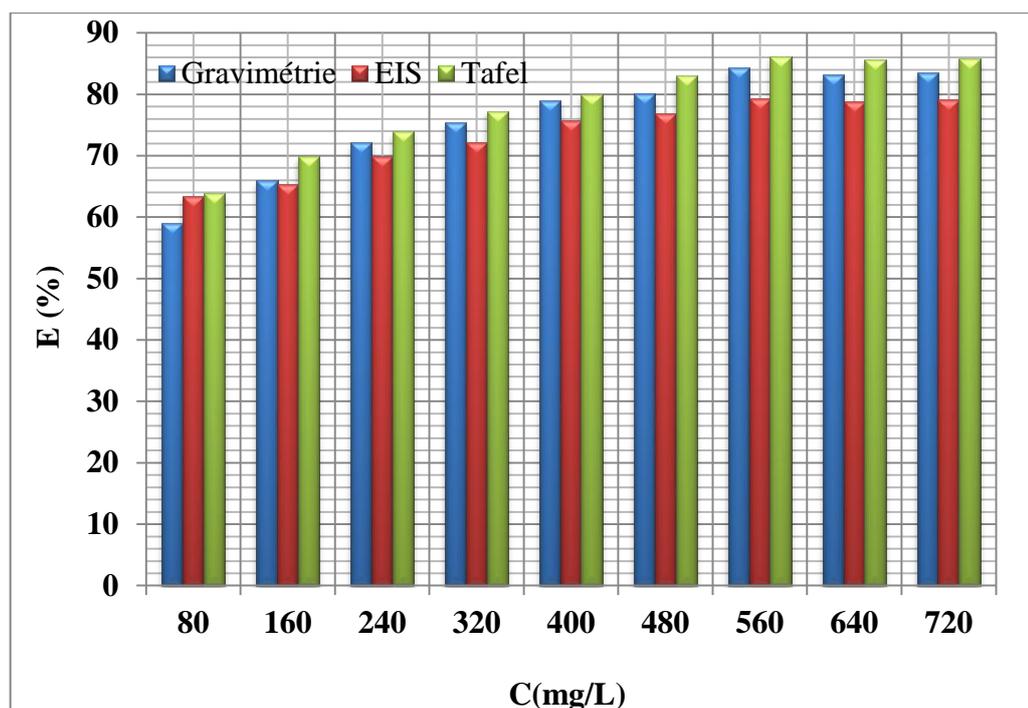


Figure 4.15. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités de TCSL, à 25°C.

La lecture de ces tableaux indique que l'augmentation de la température provoque un accroissement de la vitesse de corrosion aussi bien en l'absence qu'en présence des deux inhibiteurs séparément. En effet, l'évolution des vitesses de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1 M) présente une croissance rapide, alors qu'elle est lente en son absence. Ce résultat confirme le caractère inhibiteur des produits élaborés dans l'intervalle de température choisi et que son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur dans tout le domaine de température étudié. Singh et al. [162] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice, et donc une augmentation du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur. A un degré élevé de recouvrement, la diffusion, à travers la couche formée, inhibiteur et produits de corrosion, devient l'étape déterminante du processus de dissolution du métal. Ivanov [163] considère que l'augmentation du pouvoir protecteur avec la température est due au changement de la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente.

La valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), en l'absence et en présence de l'inhibiteur peut être calculée par la loi d'Arrhenius donnée par la relation (1.7).

Nous avons ainsi tracé la variation du logarithme de la vitesse de corrosion, de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition des inhibiteurs obtenus à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la température absolue, Les figures 4.16 et 4.17 représentent les droites d'Arrhénius obtenues sans et avec addition de TCKE et de TCSL à différentes concentrations.

Ces courbes montrent que la variation $\ln(V_{corr}) = f(1/T)$ est linéaire et suit la loi d'Arrhénius aussi bien en l'absence qu'en présence des inhibiteurs (R^2 , le coefficient de corrélation est proche de 1). Les énergies d'activation calculées pour les différentes concentrations des inhibiteurs sont données dans le tableau 4.7.

Tableau 4.5. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différentes concentrations de TCKE en fonction de la température.

Température (K)	Concentration (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	E (%)
298	0	0,518	/
	80	0,395	23,8
	160	0,327	36,9
	240	0,290	44,0
	320	0,259	50,0
	400	0,220	57,5
308	0	0,634	/
	80	0,465	28,1
	160	0,395	38,9
	240	0,340	47,5
	320	0,310	52,1
	400	0,265	59,0
318	0	1,630	/
	80	1,110	31,9
	160	0,950	41,2
	240	0,820	49,7
	320	0,725	55,5
	400	0,615	62,3
328	0	3,310	/
	80	2,001	39,5
	160	1,752	47,1
	240	1,501	54,7
	320	1,385	58,2
	400	1,155	65,1
338	0	5,820	/
	80	3,350	42,4
	160	2,899	50,2
	240	2,504	57,0
	320	2,100	63,9
	400	1,810	68,9

Tableau 4.6. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TCSL en fonction de la température.

Température (K)	Concentration (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	E (%)
298	0	0,518	/
	80	0,357	31,1
	160	0,301	41,0
	240	0,269	48,1
	320	0,248	52,1
	400	0,210	59,5
	480	0,185	64,3
	560	0,150	71,0
308	0	0,634	/
	80	0,405	37,4
	160	0,355	45,1
	240	0,317	51,0
	320	0,290	55,2
	400	0,245	62,1
	480	0,217	66,5
	560	0,173	73,3
318	0	1,630	/
	80	0,939	42,3
	160	0,844	48,2
	240	0,748	54,1
	320	0,665	59,2
	400	0,566	65,3
	480	0,535	67,2
	560	0,389	76,1
328	0	3,310	/
	80	1,750	47,1
	160	1,625	51,1
	240	1,420	57,1
	320	1,285	61,2
	400	1,096	67,1
	480	1,025	69,0
	560	0,730	77,9
338	0	5,820	/
	80	2,902	50,1
	160	2,540	56,4
	240	2,301	60,5
	320	2,090	64,1
	400	1,802	69,0
	480	1,680	71,1
	560	1,200	79,4

Les énergies d'activation obtenues en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, sont inférieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans l'acide seul. Cette dernière, égale à $54,21 \text{ kJmol}^{-1}$, est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour le fer et l'acier dans HCl 1 M [164, 165].

Pour déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation, la formule alternative de l'équation d'Arrhenius donnée par l'équation (1.8) a été utilisée.

En effet, la variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (voir les figures 4.18 et 4.19, avec une pente de $(-\Delta H^{\circ a}/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S^{\circ a}/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de $\Delta H^{\circ a}$ et $\Delta S^{\circ a}$. Les valeurs des enthalpies $\Delta H^{\circ a}$ et des entropies $\Delta S^{\circ a}$ sont regroupées dans le tableau 4.7. Les signes positifs des enthalpies ($\Delta H^{\circ a}$) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [166].

Les valeurs négatives de l'entropie $\Delta S^{\circ a}$ indiquent que le complexe activé dans l'étape déterminante du processus représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [167].

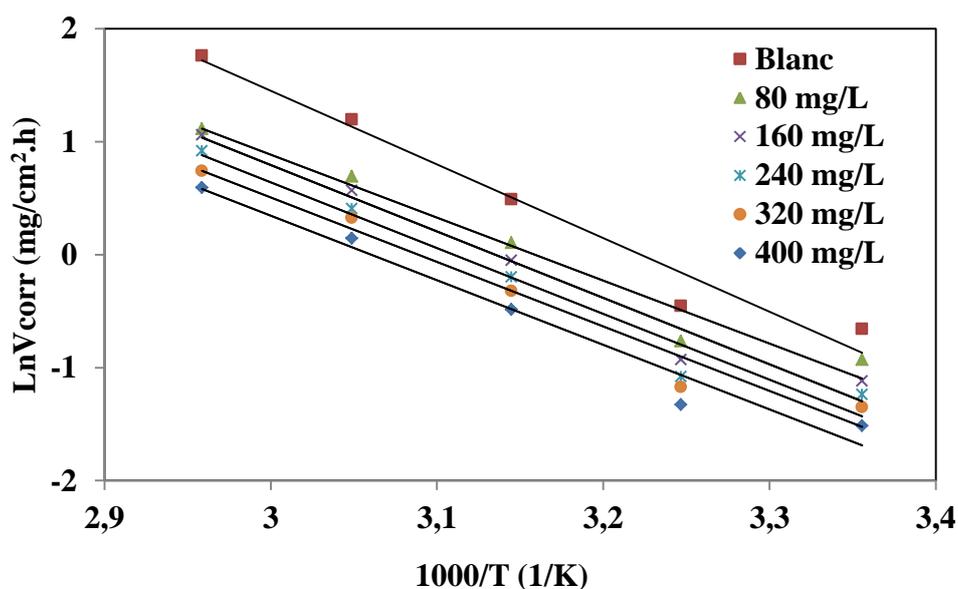


Figure 4.16. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE.

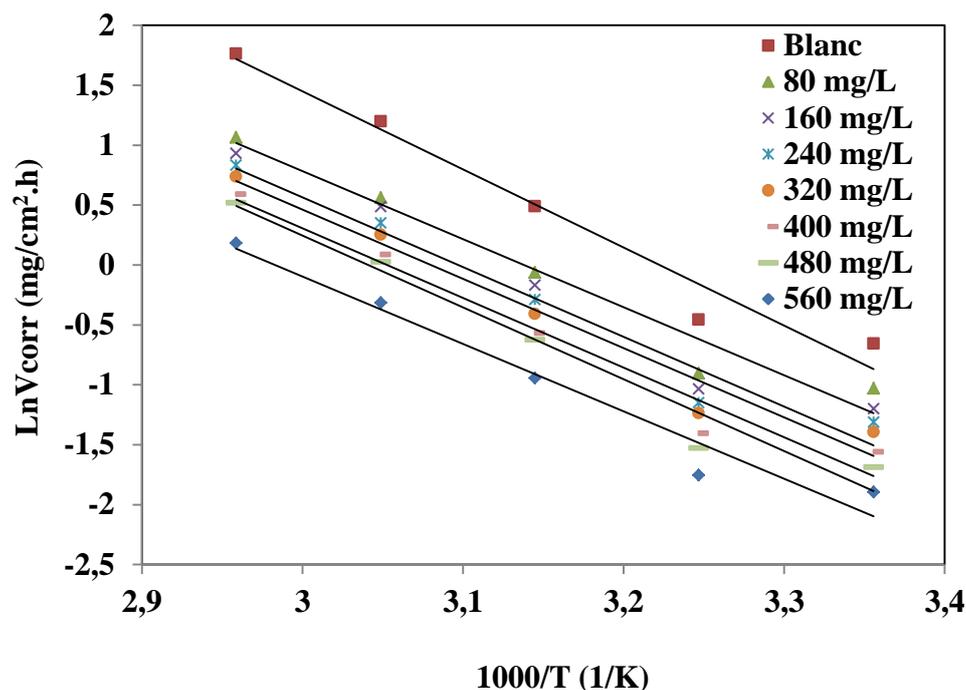


Figure 4.17. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température, en absence et en présence de différentes quantités de TCSL.

Tableau 4.7. Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des différents inhibiteurs préparés.

Concentration (mg/L)	E_a (kJ/mol)	R^2	ΔH_a° (kJ/mol.K)	ΔS_a° (J /mol.K)
0	54,21	0,968	51,576	-79,235
TCKE				
80	46,38	0,964	43,742	-107,431
160	48,93	0,968	46,289	-100,551
240	48,42	0,965	45,777	-103,371
320	47,50	0,966	44,866	-107,215
400	47,53	0,968	44,891	-108,488
TCSL				
80	47,196	0,961	44,557	-105,851
160	48,354	0,965	45,715	-103,221
240	48,383	0,965	45,745	-104,095
320	48,025	0,964	45,386	-106,034
400	48,353	0,964	45,716	-106,341
480	49,829	0,964	47,191	-102,423
560	46,733	0,963	44,095	-114,554

Toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs correspondantes de ΔH_a^0 , le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 . De plus, pour toutes les concentrations, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a^0$) est environ 2,64 kJ/ mol égale à la valeur du produit RT , ceci est expliqué par le fait que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire, et que les résultats obtenus vérifient la relation thermodynamique donnée par l'équation suivante [11]:

$$E_a - \Delta H_a^0 = R T \quad (4.7)$$

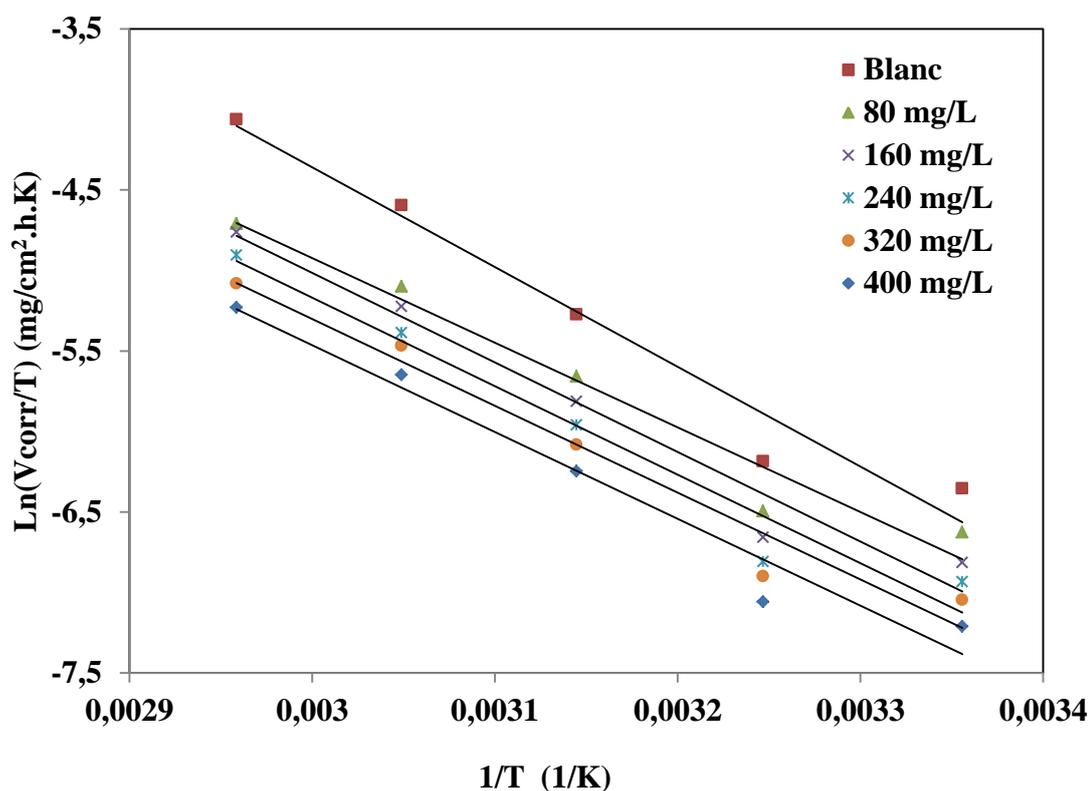


Figure 4.18. Variation du logarithme de V_{corr}/T en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de différentes concentrations de TCKE.

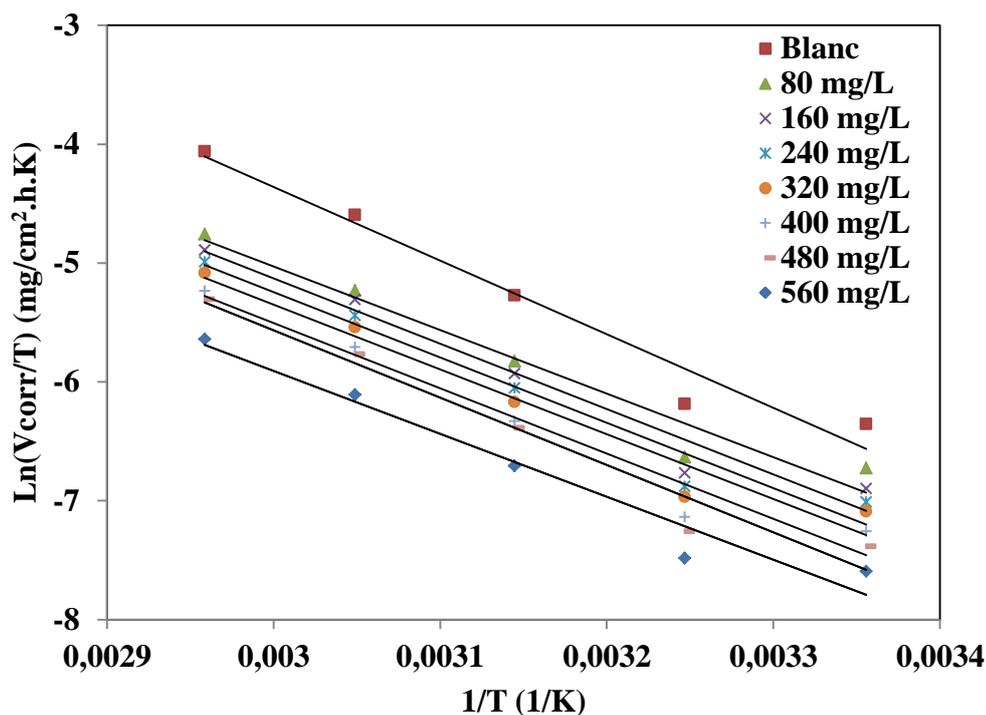


Figure 4.19. Variation du logarithme (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de différentes quantités de TCSL.

4.4. Isothermes d'adsorption

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être connu. Dans le cadre de notre étude, il a été montré précédemment que nos inhibiteurs agissent par une simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface du métal. Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations en inhibiteurs en milieu acide est déterminé à partir de l'équation suivante [1]:

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \quad (4.8)$$

Où $E(\%)$ est l'efficacité inhibitrice, obtenue par gravimétrie.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de nos produits synthétisés. Pour y parvenir, différentes isothermes ont été testées.

L'analyse des figures 4.20 et 4.21 montre que la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur pour TCKE et TCSL est linéaire pour les températures étudiées. Ce qui indique que l'adsorption de ces deux inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Equation (1.2)). Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi. Toutefois, la déviation des pentes des droites par rapport à l'unité est attribuée soit à l'existence d'interactions entre les espèces adsorbées, soit aux changements de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de taux de recouvrement de la surface ou au fait qu'une seule molécule de l'inhibiteur occupe plusieurs sites actifs [168]. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (tableau 4.8) ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié donnée par l'équation (4.9) initialement proposé par Villamil et al.[169].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (4.9)$$

Dans les milieux acides, la plupart des sels d'ammonium quaternaire s'adsorbent sur la surface de l'acier suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

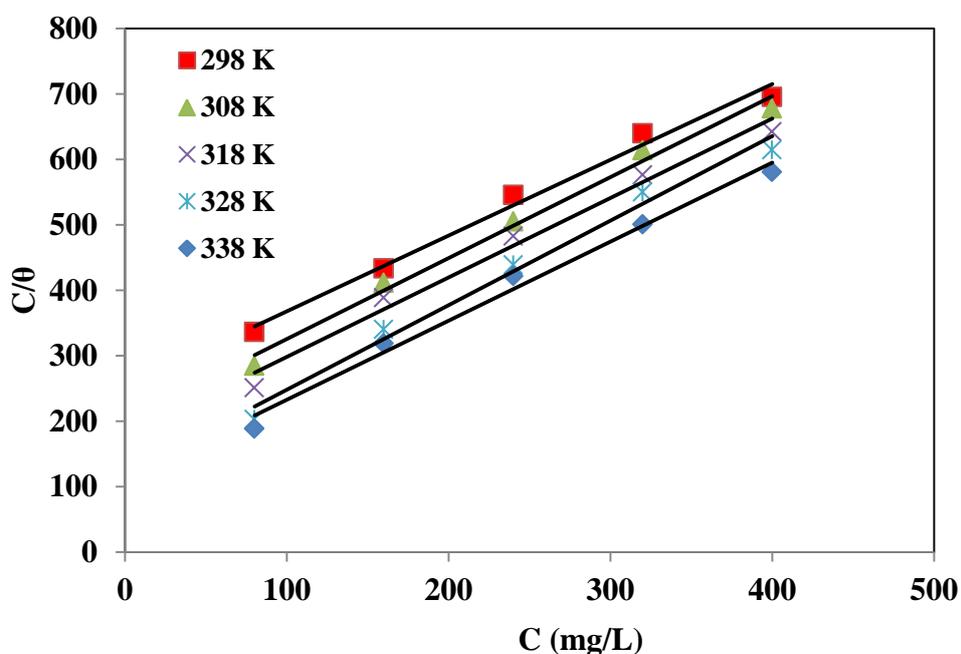


Figure 4.20. Isothermes d'adsorption de Langmuir de TCKE sur l'acier à différentes température.

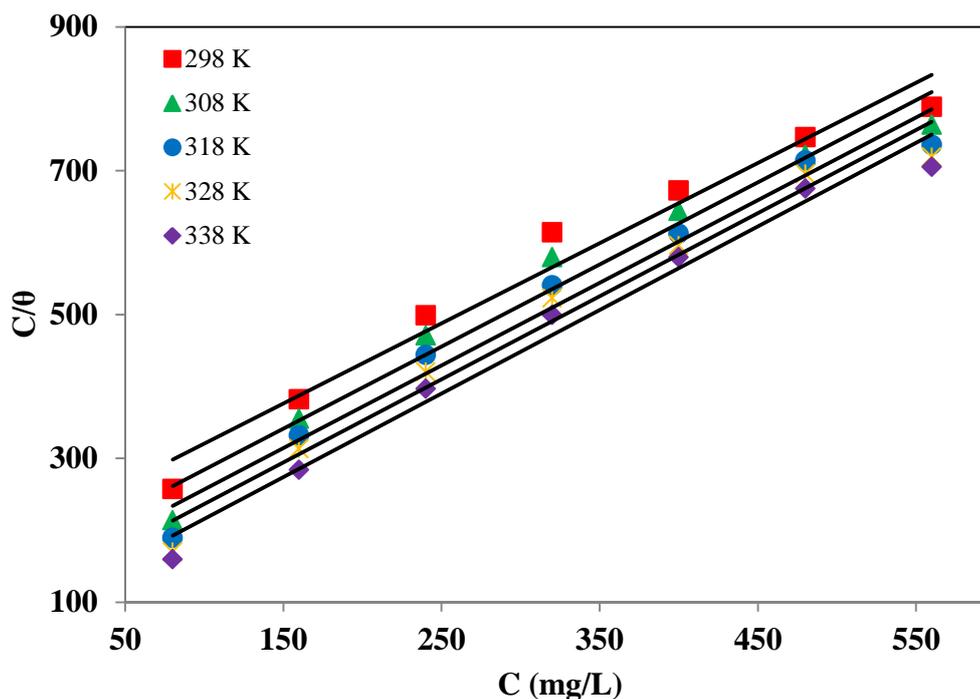


Figure 4.21. Isothermes d'adsorption de Langmuir de TCSL sur l'acier à différentes températures.

Les valeurs du coefficient d'adsorption (K_{ads}), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe C/θ pour TCKE et TCSL, nous ont permis ensuite d'accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) à partir de l'équation (1.5).

L'énergie libre standard d'adsorption peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure 4.22) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) par l'équation (1.6) :

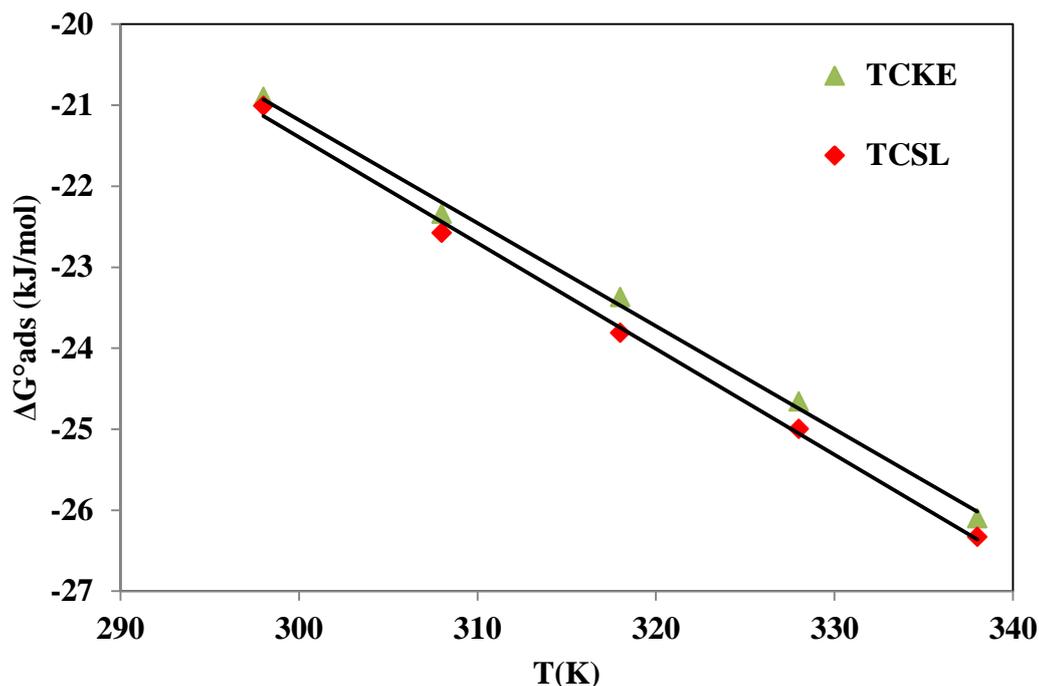


Figure 4.22. Evolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour les deux produits, en utilisant les isothermes d'adsorption, sont rassemblées dans le tableau 4.8.

Nous constatons que les constantes d'adsorption augmentent avec la température. Ce résultat montre que les interactions entre les molécules organiques adsorbées sur la surface du métal, deviennent de plus en plus fortes lorsque la température augmente, ce qui explique l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température.

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité thermodynamique de la couche adsorbée à la surface métallique [170]. Il est intéressant de rappeler que l'énergie libre d'adsorption des agents tensioactifs à l'interface solide–liquide peut être considérée comme étant la somme de plusieurs termes, tels que l'énergie de liaison d'hydrogène, l'énergie des interactions électrostatiques, l'énergie d'interactions hydrophobiques et celles des interactions spécifiques comme la formation de liaisons covalentes [50].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_H + \Delta G^{\circ}_{elec} + \Delta G^{\circ}_{hydrophobe} + \Delta G^{\circ}_{specific} + \dots, \quad (4.10)$$

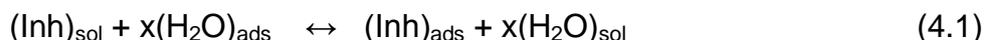
Tableau 4.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des produits synthétisés dans HCl 1M pour différentes températures.

T (K)	$K_{ads} \cdot 10^3$ (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/	ΔH°_{ads} (kJ /mol)	ΔS°_{ads} (J/mol.K)
TCKE				
298	4,58	-20,90	16,97	127
308	6,12	-22,34		
318	6,86	-23,37		
328	8,40	-24,66		
338	10,75	-26,10		
TCSL				
298	4,79	-21,01	17,78	130
308	6,71	-22,58		
318	8,10	-23,81		
328	9,53	-25,00		
338	11,66	-26,33		

Selon Hegazy et Zaky [171], les valeurs positives de ΔH°_{ads} traduisent la chimisorption des produits synthétisés sur la surface du métal, prouvent ainsi l'augmentation de l'efficacité d'inhibition avec l'accroissement de la température d'une part et le processus d'adsorption endothermique d'autre part.

Par ailleurs, il est généralement bien connu que l'adsorption est un phénomène qui s'accompagne d'une diminution d'entropie [18,50]. Or, les valeurs de ΔS°_{ads} obtenues dans la présente étude sont positives. En effet, en solution aqueuse, l'adsorption à l'interface métal/ solution, de molécules organiques venant de la solution $(Inh)_{sol}$, est généralement accompagnée de la désorption de molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique

$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$. Cette adsorption est donc considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle [6, 172] comme le montre la réaction suivante :



x étant le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur, Les valeurs positives de l'entropie d'adsorption sont ainsi attribuées à une augmentation du désordre qui est dû à la désorption de plusieurs

molécules d'eau de la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [172, 173]. De la même façon, les valeurs positives de $\Delta H_{\text{ads}}^\circ$ liées à l'adsorption substitutionnelle peuvent être attribuées à une enthalpie plus positive de désorption des molécules d'eau par rapport à celle d'adsorption de l'inhibiteur [174].

Okafor et al [175] ont proposé le mécanisme d'adsorption substitutionnelle ci-dessous, pour tenir compte du ralentissement de la dissolution anodique de Fe en présence d'un inhibiteur (Inh):



Selon le mécanisme détaillé ci-dessus, le déplacement de certaines molécules d'eau adsorbées de la surface du métal par des espèces inhibitrices conduit à la formation de l'intermédiaire $\text{Feinb}_{\text{ads}}$ adsorbé (équation (4.4)) qui réduit la quantité des $\text{FeOH}^-_{\text{ads}}$ d'espèces disponible pour l'étape déterminante et, par conséquent, retarde la dissolution anodique de Fe.

Etant donné que nos inhibiteurs synthétisés sont un mélange de produits contenant des cycles aromatiques et des atomes polaires tels que l'azote.

L'adsorption de ces molécules inhibitrices est effectuée donc soit par l'interaction accepteur–donneur entre les électrons π du cycle aromatique ou les électrons libres de l'azote de la molécule inhibitrice et l'orbitale d vacante de l'atome du fer, ce qui correspond alors à une adsorption de nature chimique. Soit par l'interaction électrostatique entre la charge du métal et les espèces inhibitrices chargées dans la solution, ce qui caractérise une adsorption physique. Cependant, selon plusieurs auteurs l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique implique la coexistence des deux types d'interactions (physisorption et chimisorption), considérant l'adsorption comme un processus physicochimique [55,176].

Dans la présente étude, l'augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température et la diminution de l'énergie d'activation en présence de nos inhibiteurs comparée à celle dans le cas de l'acide seul d'une part et les valeurs positives de ΔH_{ads}° d'autre part reflètent la chimisorption des produits synthétisés sur l'acier.

En fait, l'adsorption des molécules synthétisées via des liaisons covalentes, par un partage des électrons π du cycle aromatique et l'orbitale d vacante de l'atome du fer pourrait se faire selon le schéma suivant :

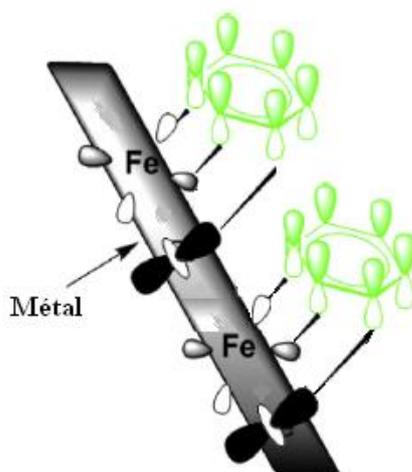


Figure 4.23. Adsorption chimique de l'ammonium quaternaire sur la surface d'acier [177].

En outre, l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}° semble donner des indications sur la nature physique ou chimique de l'adsorption. En effet un classement des types d'adsorption a été établi en fonction de la valeur

de ΔG_{ads}° . Des valeurs supérieures à -20 kJ/mol sont considérées être favorables à une adsorption physique, alors que des valeurs inférieures à -40 kJ/mol sont au contraire favorables à une adsorption chimique. Les valeurs intermédiaires seront par conséquent appropriées à une adsorption mixte [153]. Il apparaît à la lecture des valeurs déterminées de ΔG_{ads}° que le mode d'action de nos inhibiteurs se caractérise par une adsorption du type mixte.

En effet, les ions chlorures présents en solution, en raison de leur faible degré d'hydratation, ont tendance à s'adsorber sur la surface du métal chargée positivement (car $E_{corr} - PCN > 0$ avec PCN : potentiel de charge nulle), en créant une charge négative excédentaire sur la surface du métal. L'adsorption des cations d'ammonium quaternaire de la solution est donc favorisée par des interactions électrostatiques entre les espèces inhibitrices chargées positivement et la surface du métal de charge négative en formant ainsi une couche protectrice [34]. En outre, le produit synthétisé peut s'adsorber sur les sites cathodiques de l'acier par sa compétition avec l'adsorption de l'ion hydrogène (H^+) présent dans la solution en diminuant ainsi sa réduction en hydrogène gazeux (H_2).

Selon Soror et al [57]. L'interaction électrostatique entre l'ion ammonium quaternaire et la surface du métal peut être illustrée par la figure ci-dessous:

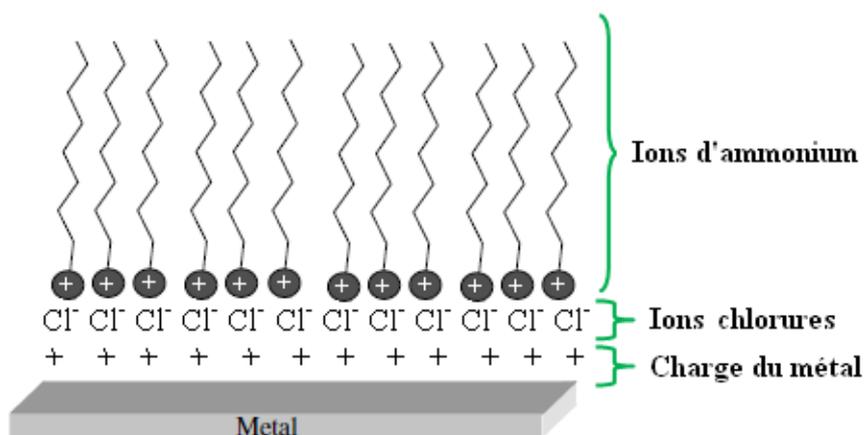


Figure 4.24. Adsorption physique de l'ammonium quaternaire sur la surface d'acier [51].

En effet, ils considèrent l'halogénure comme un médiateur d'adsorption pour lier les deux partenaires positifs ; l'ion ammonium quaternaire et la surface métallique. Cela donne lieu à la formation d'une couche d'adsorption dans

laquelle, les ions halogénure sont pris en sandwich entre le métal et l'ion ammonium. Cette couche agit comme une barrière protectrice face à la corrosion.

4.5. Observation par MEB

Après immersion pendant 24h dans HCl 1M en absence et en présence de nos inhibiteurs chacun à sa concentration optimale, à 25°C. L'examen de la morphologie de la surface a été effectué à l'aide d'un microscope électronique à balayage type (JEOL 5300).

La figure 4.25b montre une forte attaque de la surface de l'acier après immersion, pendant 24h, dans la solution de HCl 1M en absence d'inhibiteur, donnant lieu à l'apparition de cavités. Tandis que, pour la même durée d'immersion et en présence de nos produits, les figures 4.25c et 4.25d mettent en évidence la prévention de l'attaque par vraisemblablement la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

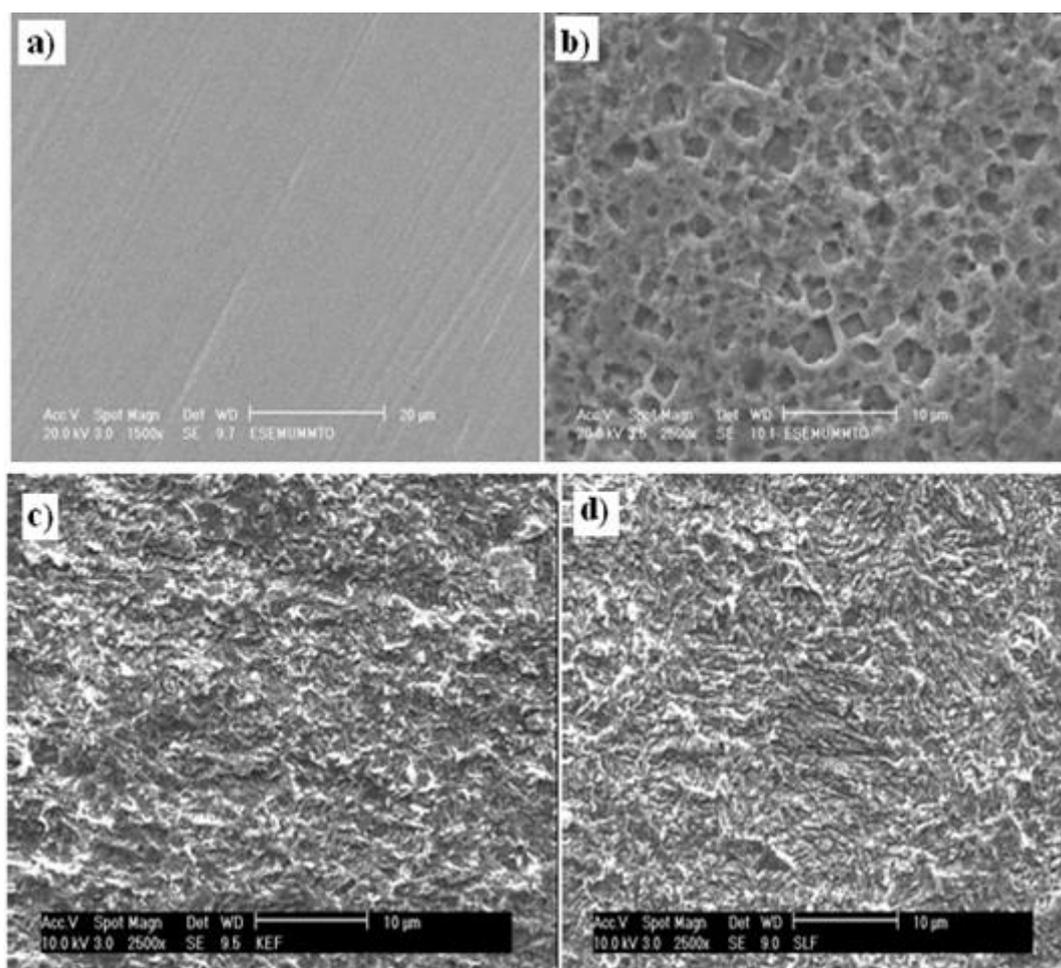


Figure 4.25. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier à 25°C a) avant immersion dans HCl 1M, b) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en absence des inhibiteurs c) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de 400 mg/L TCKE, d) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de 560 mg/L TCSL.

4.6. Influence du pH du milieu

Etant donné que le TCSL présente le pouvoir inhibiteur le plus élevé, nous nous sommes intéressés donc à suivre l'influence de temps d'immersion et le pH sur les propriétés inhibitrices de notre produit, La figure 4.26 montre la variation de la vitesse de corrosion de l'acier avec le pH du milieu corrosif dans le domaine (1-4). Dans le milieu exempt d'inhibiteur, on constate une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du pH, qui est due à l'abaissement de l'agressivité de l'acide à pH élevé [178]. Néanmoins, en présence de 560 mg/L en inhibiteur, il s'avère clair que la vitesse de corrosion est réduite d'une façon remarquable et évolue légèrement avec la variation du pH.

4.7. Influence du temps d'immersion

La figure 4.27 montre l'évolution de la vitesse de la corrosion de l'acier en fonction du temps d'immersion dans le domaine (1-48h) en absence et en présence de 560 mg/L de TCSL. En absence d'inhibiteur, on constate que la vitesse de corrosion augmente dans le domaine (1-4h) pour atteindre une vitesse maximale de 2,44 mg/cm².h, ensuite elle décroît jusqu'à une vitesse, après une durée de 48h d'immersion, de 1,77 mg/cm².h. Toutefois, en présence de l'inhibiteur, il apparaît que la vitesse de corrosion est nettement plus faible et varie pratiquement très peu avec le temps d'immersion, Cela traduit la stabilité de la couche adsorbée de TCSL dans le temps. L'action de TCSL semble être indépendante du temps d'immersion.

4.8. Relation entre l'efficacité inhibitrice et propriétés des produits synthétisés

L'étude électrochimique du comportement de l'acier dans une solution de HCl 1M, en présence de ces inhibiteurs, a montré que leur efficacité augmente dans le sens TCKE < TCSL, et que le mode d'action se révèle être par adsorption d'espèces chimiques présentes dans les produits de synthèse obtenus. Afin de mieux comprendre le mode d'action et le pouvoir inhibiteur des produits synthétisés, il est intéressant de corréler l'efficacité inhibitrice aux propriétés physicochimiques : concentration, CMC et solubilité.

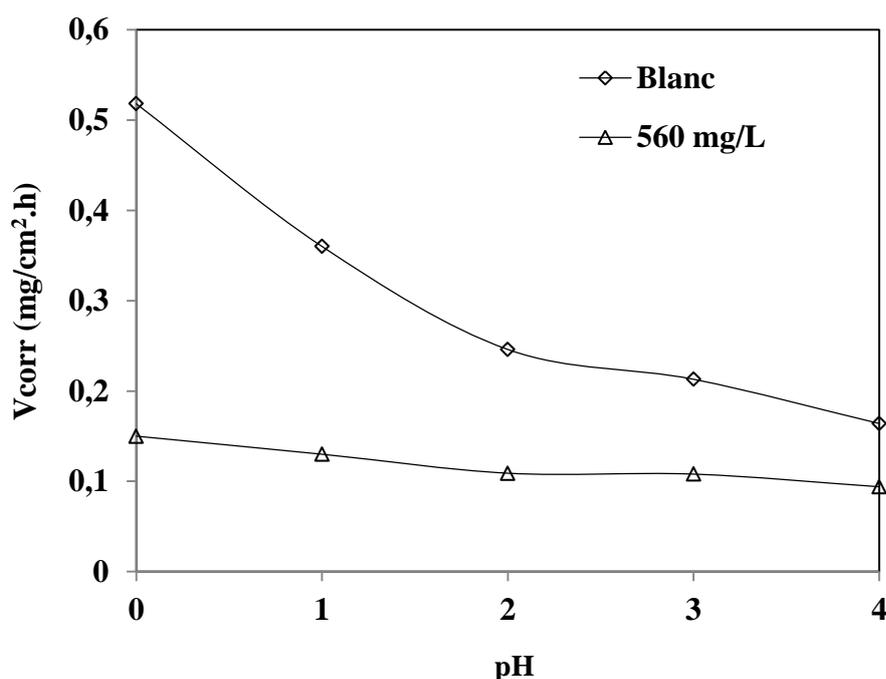


Figure 4.26. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 560 mg/L de TCSL en fonction de pH à 25°C.

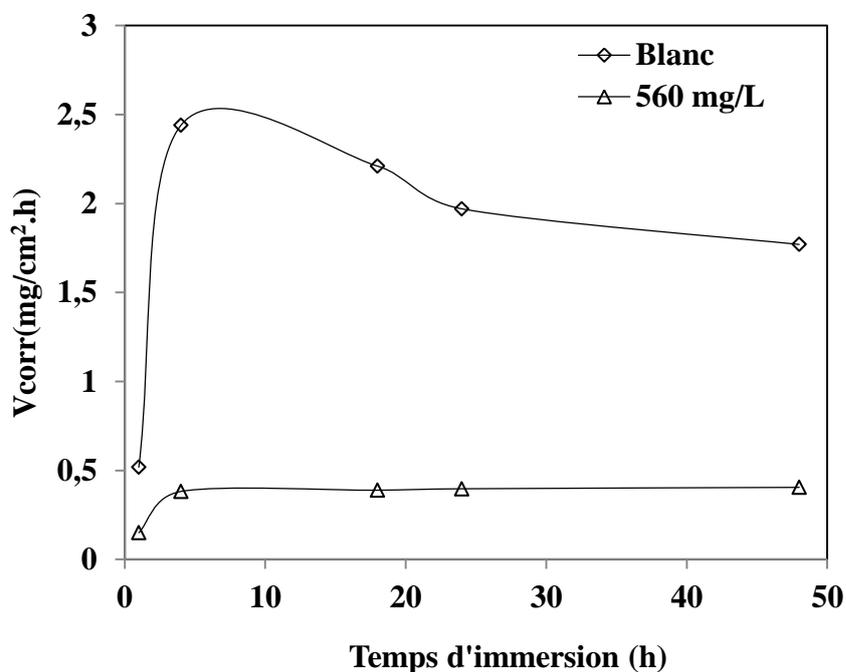


Figure 4.27. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M, en absence et en présence de 560 mg/L de TCSL en fonction de temps d'immersion à 25°C.

4.8.1. Relation entre l'efficacité et concentration en produit synthétisé

L'examen de l'évolution de l'efficacité inhibitrice de nos produits en fonction de la concentration (figure 4.28), met en évidence l'existence d'une concentration limite pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. En effet, le processus d'inhibition s'explique par la formation d'un intermédiaire $\text{Feinb}_{\text{ads}}$ adsorbé à la surface selon l'équation (4.4).

La faible efficacité, à de faibles concentrations, peut être interprétée par l'insuffisance, de la quantité de $\text{Fe(Inh)}_{\text{ads}}$ formée, à couvrir l'ensemble de la surface du substrat. En augmentant la concentration de nos inhibiteurs, leur efficacité augmente car le taux de recouvrement augmente jusqu'à la saturation de la surface métallique par le $\text{Feinb}_{\text{ads}}$ adsorbé dont l'efficacité devienne inchangée. On peut également constater qu'à chaque fois que le produit possède une efficacité meilleure sa concentration limite est plus élevée.

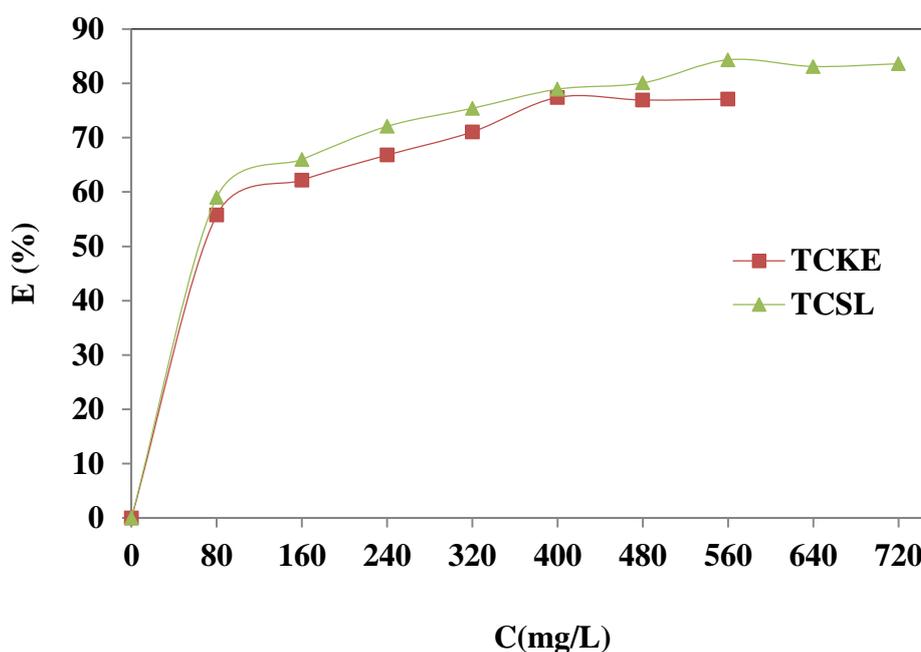


Figure 4.28. Evolution de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs synthétisés en fonction de la concentration en milieu chlorhydrique molaire, à 25 °C.

4.8.2. Relation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration micellaire critique

Selon Migahed et al [179], le mécanisme de l'inhibition de la corrosion des surfactifs dépend de leur tendance à s'adsorber sur la surface du métal formant ainsi une couche protectrice. La CMC est considérée comme un facteur déterminant pour l'efficacité d'inhibition de corrosion.

L'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique s'effectue, en fait, par fixation de la partie hydrophile, alors que la partie hydrophobe bloque partiellement la surface active en s'orientant vers le milieu aqueux ou en se rangeant parallèlement à la surface (figure 4.29a). En outre, comparées à la CMC, des concentrations relativement faibles donnent lieu selon Osman et al [29], à une efficacité d'inhibition faible. Dans ce domaine, la tension interfaciale suit l'équation de Gibbs et la vitesse d'adsorption serait par conséquent suffisamment réduite. En se rapprochant de la CMC, la formation des semi-micelles ou hémimicelles peut recouvrir la surface du métal partiellement par les molécules adsorbées comme illustré sur la figure 4.29b. Toutefois, à des concentrations encore plus grandes, en s'éloignant donc de la CMC l'efficacité reste constante, Ceci pourrait être attribué au fait que la surface de l'acier du carbone est couverte

de couche des molécules d'agent tensio-actif et les molécules additionnelles se combinent pour former des micelles au sein de la solution comme il est illustré sur la figure 4.29c [8].

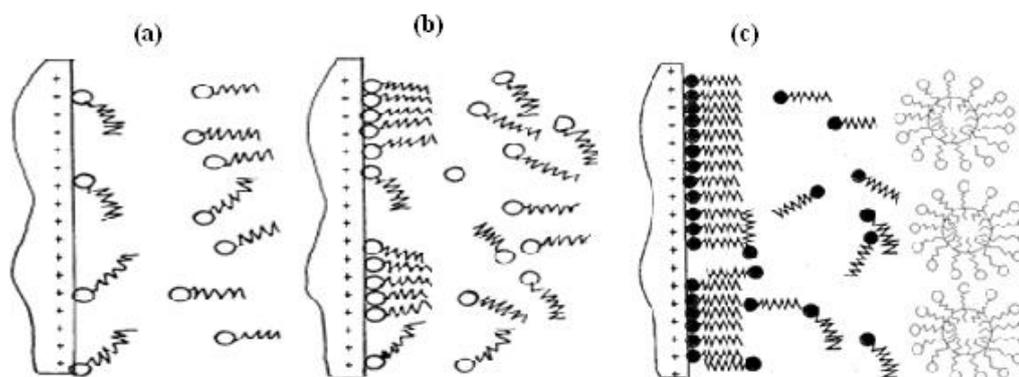


Figure 4.29. Adsorption des inhibiteurs sur une surface métallique [29].

- (a) adsorption des molécules tensioactives à faible concentration.
- (b) adsorption des molécules tensioactives à une concentration plus élevée.
- (c) adsorption des molécules tensioactives à une concentration encore plus élevée.

Il semble de l'analyse de tableau 4.9, que plus la CMC du produit est élevée, plus son efficacité est meilleure. Ce comportement traduit le fait qu'avec l'augmentation de la CMC, la plage des concentrations efficaces s'élargit encore, avant d'atteindre la limite de la formation d'agrégats micellaires à partir de laquelle l'efficacité est constante.

En effet, la valeur de la CMC déterminée pour chaque inhibiteur est proche, de celle de sa concentration limite pour laquelle l'efficacité d'inhibition est maximale.

Tableau 4.9. Les valeurs de la CMC et de l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.

Produit synthétisé	CMC (mg/L)	E(%)
TCKE	500	79,87
TCSL	600	86,18

4.8.3. Relation entre l'efficacité inhibitrice et la solubilité

L'évolution de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de leur solubilité (voir tableau 4.10) montre que l'efficacité des produits élaborés croît

avec leur solubilité. Également on s'aperçoit que la solubilité évolue dans le même sens que la concentration micellaire critique, plus la solubilité est importante plus la CMC est élevée. En fait le phénomène de solubilisation dépend de l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes.

Tableau 4.10. Les valeurs de la solubilité et de l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.

Produit synthétisé	Solubilité (g/L)	E(%)
TCKE	59.77	79,87
TCSL	213.47	86,18

4.9. Relation entre efficacité et pourcentages en aromatiques, naphthéniques et paraffiniques des produits pétroliers

Pour une étude comparative, le travail effectué dans un cadre d'un magister au sein de notre laboratoire a été exploité, ce mémoire porte sur l'étude des performances inhibitrice d'un sel d'ammonium quaternaire (TCPF) synthétisé à base de produit pétrolier à savoir le platformat (PF). Les teneurs en familles des hydrocarbures de PF sont regroupées dans le tableau 4.11.

Les produits pétroliers utilisés sont des mélanges de composés d'hydrocarbures aromatiques, naphthéniques et paraffiniques, il serait intéressant de trouver la relation entre l'efficacité inhibitrice et ces teneurs d'hydrocarbures. Le tableau 4.11 montre que plus le pourcentage, en paraffiniques et naphthéniques augmente, simultanément et, par voie de conséquence le pourcentage en aromatiques diminue, plus l'efficacité inhibitrice augmente. Selon Migahed [1], une longue chaîne hydrocarbonée dans une molécule tensioactive augmente son absorbabilité sur la surface du métal en augmentant par conséquent son pouvoir inhibiteur. En effet, le TCSL se montre plus efficace que le TCKE et le TCPF, cela peut être traduit par le fait que la molécule de TCSL responsable de l'inhibition de la corrosion possède une longue chaîne hydrocarbonée par rapport à celles des substances inhibitrices de TCKE et TCPF. En fait, la chaîne hydrocarbonée peut contenir des hydrocarbures paraffiniques (saturés linéaires et ramifiés) et

naphténiques (différents cycles saturés). Ahamad et al.[180] ajoutent que les molécules substituées empêchent le positionnement des inhibiteurs d'une façon plane, ce comportement traduit l'exposition facile du métal au milieu corrosif. En fait, la structure de la molécule inhibitrice, peut influencer fortement son adsorption.

Tableau 4.11. Teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers et l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés.

Produit pétrolier	X _{ar} (%)	X _{nf} (%)	X _{pf} (%)	Produit obtenu	E(%)
Solvant léger (SL)	5,33	26,35	68,32	TCSL	86,18
Kérosène (KE)	14,02	23,68	62,30	TCKE	79,87
Platformat (PF)	42,03	11,36	46,61	TCPF	71,78

Où X_{ar}, X_{np} et X_{pf} représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, naphténiques et paraffiniques.

4.10. Etude de pouvoir des produits synthétisés par combinaison de la catalyse par transfert de phase et le chauffage micro-onde dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M

Pour évaluer l'efficacité d'inhibition des produits synthétisés par combinaison de la catalyse par transfert de phase et le chauffage microonde (TCKE et TCSL), des essais gravimétriques ont été effectués conformément aux étapes déjà décrites.

Dans le tableau 4.12. Les valeurs de la vitesse de corrosion et les efficacités déterminées pour différentes quantités d'inhibiteurs, sont mentionnées.

L'analyse des résultats de tableau 4.12, nous montre clairement que les sels d'ammonium quaternaire obtenus par la seconde méthode sont dotés d'un pouvoir inhibiteur meilleur que ceux synthétisés par le chauffage traditionnel, cela peut être expliqué par l'amélioration de rendement en matières actives dans les mélanges préparés.

En effet, Les tensioactifs synthétisés possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, cela est confirmé par les trois méthodes utilisées. Leur efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et la température dans l'ordre suivant : TCKE < TCSL. Le TCSL atteint la valeur

maximale de 86,18% à 560 mg/L. Les substances inhibitrices synthétisées agissent par adsorption sur la surface métallique. L'action inhibitrice de ces produits dépend de leur composition en famille d'hydrocarbures : aromatiques, naphténiques et paraffiniques ainsi que leurs propriétés physicochimiques. Par ailleurs, les tensioactifs préparés par la seconde méthode (combinaison de la catalyse par transfert de phase et le chauffage micro-onde) se montrent plus efficaces que ceux synthétisés par la méthode classique.

Tableau 4.12. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes quantités de TCKE et TCSL à 25°C, obtenues par gravimétrie.

Inhibiteur	Quantité (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	E(%)
Blanc	0	2,44	/
TCKE	60	0,57	76,7
	120	0,47	80,1
	180	0,38	84,4
	240	0,27	88,9
	300	0,18	92,7
TCSL	60	0,52	78,9
	120	0,44	82,3
	180	0,35	85,5
	240	0,30	87,7
	300	0,25	89,9
	360	0,19	92,1
	420	0,12	95,1

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Notre travail de thèse s'articule autour de deux axes principaux.

Le premier concerne la mise au point de deux mélanges de type sels d'ammonium quaternaire nommés : TCKE et TCSL à partir de produits pétroliers locaux disponibles le kérosène (KE) et le solvant léger (SL) respectivement, par le biais de deux réactions chimiques ; une chlorométhylation et une quaternisation.

Le deuxième est consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des produits synthétisés (TCKE et TCSL), sur la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Avant l'opération de synthèse, les coupes pétrolières ont été caractérisées par IR et UV. En suite, les produits de synthèse obtenus ont été toutefois caractérisés par la détermination de quelques propriétés caractéristiques telles que : le point de fusion, la CMC, la solubilité et par les analyses spectroscopiques IR et UV. L'analyse spectroscopique par IR nous a permis de vérifier l'existence des sels d'ammonium quaternaire dans les produits finaux. En effet, la présence des composés aromatiques dans les coupes pétrolières, les produits de synthèse chlorométhylés et quaternisés est confirmée par la spectroscopie UV. Par ailleurs, on a constaté que chaque produit est caractérisé par ses propres caractéristiques : Point de fusion, CMC, et solubilité. Il ressort de cette première partie également que la CMC évolue avec la solubilité dans l'ordre TCSL>TCKE. La synthèse des mélanges TCKE et TCSL a pu être réalisée par combinaison de la catalyse de transfert de phase et l'irradiation micro-onde.

Les résultats obtenus ont montré que ces composés sont dotés d'un pouvoir inhibiteur intéressant dans le milieu considéré. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir dans le sens TCKE < TCSL. En termes d'efficacité, ils atteignent des valeurs respectivement de l'ordre : 79,87 et 86,18%. L'efficacité inhibitrice de chaque composé augmente à la fois avec sa concentration et la température du milieu agressif. Les produits

élaborés présentent un caractère d'inhibition mixte en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. En outre, il a été montré, par analyse et étude des différentes isothermes d'adsorption, que leur mode d'action est par adsorption selon le modèle de Langmuir. Par ailleurs, les images MEB ont mis en exergue l'effet inhibiteur des produits élaborés par vraisemblablement la formation d'une barrière protectrice sur la surface de l'acier.

D'autre part, l'examen de la relation entre l'efficacité et les caractéristiques physicochimiques révèle que l'efficacité inhibitrice dépend de la nature du produit pétrolier. En effet, Il s'avère que plus la teneur en paraffiniques et en naphthéniques est élevée plus l'efficacité est meilleure. Aussi, le produit de synthèse caractérisé par une solubilité et une concentration micellaire critique élevée a un pouvoir inhibiteur relativement important.

La combinaison de la catalyse de transfert de phase et le chauffage micro-onde améliore l'efficacité des mélanges par rapport aux celles obtenues par la méthode classique.

Finalement, cette étude a permis d'aboutir à des substances pourvues d'un pouvoir inhibiteur satisfaisant à partir de produits pétroliers disponibles. Il serait intéressant de compléter cette étude par l'examen approfondie de l'influence de certains paramètres tels que le temps d'immersion prolongé, la nature du milieu corrosif (H_2SO_4 , CO_2 ,...), le type du métal (Al, Cu, Zn,...), d'étudier l'effet synergique de certaines substances en présence de ces tensioactifs telles que des halogénures, tensioactifs anioniques (sulfonâtes).

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

TCSL: Mixture de sels d'ammonium quaternaire synthétisée à base de solvant léger

TCKE : Mixture de sels d'ammonium quaternaire synthétisée à base de kérosène

a : Paramètre d'interaction moléculaire

θ : Taux de recouvrement

C : Concentration de l'inhibiteur dans électrolyte

K_{ads} : Constante d'équilibre du processus d'adsorption

ΔG°_{ads} : Energie libre d'adsorption standard (kJ/mol)

V_{corr} : Vitesse de corrosion ($mg/cm^2.h$)

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal (kJ/mol)

h : Constante de Planck (J.s)

b_a : Pente anodique de Tafel

b_c : Pente cathodique de Tafel

F : Constante de Faraday (96500 C/mole)

i_{corr} : Densité de courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)

I : Intensité de courant (μA)

E_{corr} : Potentiel de corrosion

t : Temps

SIE : Spectrométrie d'impédance électrochimique

C_{dl} : Capacité de la double couche

Z_{re} : Partie réelle de l'impédance

Z_{im} : Partie imaginaire de l'impédance

R_s : Résistance d'électrolyte

R_t : Résistance de transfert de charge

E (%) : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage

CMC : Concentration micellaire critique

MO : Micro-onde

T : Température absolue (K)

n : Déphasage

ω : Pulsation (rad /seconde)

φ : Angle de déphasage entre la tension et le courant

x : Proportion du facteur de dimension, qui représente le nombre de molécules de l'eau remplacé par une molécule d'inhibiteur adsorbée

CTP : Catalyse par transfert de phase

REFERENCES

1. Migahed, M.A., "Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide", *Materials Chemistry and Physics*, V.93, (2005), 48–53.
2. Banerjee, S., Srivastava, V., Singh, M.M., "Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium", *Corrosion Science*, V.59, (2012), 35–41.
3. Foss, M., Dipla, S., Gulbrandsen, E., "Mechanistic study of adsorption of cetyltrimethyl ammonium bromide on high purity iron using contact angle, polarization resistance and XPS", *Electrochimica Acta*, V. 55, (2010), 4851–4857.
4. Malik, M.A., Hashim, M.A., Nabi, F., AL-Thabaiti, S.A., Khan, Z., "Anti-corrosion ability of surfactants: A review", *International Journal of Electrochemical Science*, V. 6, (2011), 1927–1948.
5. Deyab, MA, "Effect of cationic and inorganic anions on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water". *Corrosion Science*, 49, (2007), 2315–2328.
6. Fuchs-Godec, R., "Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel", *Electrochimica Acta*, V.54, (2009), 2171–2179.
7. Al-Sabagh, A.M., Kandil, N.Gh., Ramadan, O., Amer, N.M., Mansour, R., Khamis, E.A., "Novel cationic surfactants from fatty acids and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel pipelines in 1 M HCl", *Egyptian Journal of Petroleum*, V.20, (2011), 47–57.
8. Wang, X., Yang, H., Wang, F., "Inhibition performance of a gemini surfactant and its co-adsorption effect with halides on mild steel in 0.25 M H₂SO₄ solution", *Corrosion Science*, V. 55, (2012), 145–152.
9. Hasan ,B.O., Sadek, S.A., "The effect of temperature and hydrodynamics on carbon steel corrosion and its inhibition in oxygenated acid–salt solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , V. 20, n°1, (2014), 297–307.
10. Yuce, A.O., Kardas, G., "Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl", *Corrosion Science*, V.58, (2012), 86–94.
11. Yadav, D .K ., Quraishi, M.A., Maiti, B., "Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation", *Corrosion Science*, V.55, (2012), 254–266.

12. Al-Sabagh, A.M., Abd-El-Bary, H.M., El-Ghazawy, R.A., Mishrif, M.R., Hussein, B.M., "Corrosion inhibition efficiency of linear alkylbenzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl", *Egyptian Journal of Petroleum*, V.20, (2011), 33–45.
13. Kustu, C., Emregul, K.C., Atakol, O., "Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl", *Corrosion Science*, V.49, (2007), 2800–2814
14. Ahmad, S., Zafar, F., Sharmin, E., Garg, N., Kashif, M., "Synthesis and characterization of corrosion protective polyurethane fattyamide/silica hybrid coating material", *Progress in Organic Coatings*, V.73, (2012), 112–117.
15. Al-Otaibi, M.S., Al-Mayouf, A.M., Khan, M., Mousa, A.A., Al-Mazroa, S.A., Alkhatlan, H.Z., "Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", *Arabian Journal of Chemistry*, V.7, n°3, (2014), 340–346.
16. Muthukumar, N., Ilangoan, A., Maruthamuthu, S., Palaniswamy, N., Kimura, A., "1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures", *Materials Chemistry and Physics* V.115, (2009), 444–452.
17. Singh, A.K., Quraishi, M.A., "Effect of 2,2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media", *Corrosion Science*, V.51, (2009), 2752–2760.
18. Landolt, D., "Traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces", V.12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
19. Dabosi, F., Beranger, G., "Corrosion localisée", Edition de physique, Paris, (1994).
20. Whittier, P., "Le pétrole, raffinage et génie chimique". Tome 2, Edition Technip, Paris, (1972).
21. Okafor, P.C., Zheng, Y., "Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions", *Corrosion Science*, V.51, (2009), 850–859.
22. Sathiyarayanan, S., Marikkannu, C., Palaniswamy, N., "Corrosion inhibition effect of tetramines for mild steel in 1M HCl", *Applied Surface Science*, V. 241, (2005), 477–484.
23. Mendes, J.O., da Silva, E.C., Rocha, A.B., "On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface", *Corrosion Science*, V.57, (2012), 254–259.

24. Negm, N.A., Ghuiba, F.M., Tawfik, S.M., "Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 3566–3575.
25. Yoo, S-H., Kim, Y-W., Chung, K., Baik, S-Y., Kim, J-S., "Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil", *Corrosion Science*, V. 59, (2012), 42–54.
26. Meziane, M., "Evolution des inhibiteurs", Journée sur les inhibiteurs de corrosion, IAP, Boumerdes, (mai 1995).
27. Beranger, G et Mazille, H, "Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle", Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (2002).
28. Osman, M.M., El-Ghazawy, R.A., Al-Sabagh, A.M., "Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄", *Materials Chemistry and Physics*, V. 80, (2003), 55–62.
29. Mahdavian, M., Attar, M.M., "Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel", *Corrosion Science*, V. 51, (2009), 409–414.
30. Lorenz, W.J., Mansfeld, F., "Proceeding of 6th European Symposium Inhibition of Corrosion", University of Ferrara, (Italie), (1985), 23.
31. Ismayilov, I.T., Abd El-Lateef, H.M., Abbasov, V.M., Mamedxanova, S. A. Yolchuyeva, U.C., Salmanova. C.K., "Anti-corrosion ability of some surfactants based on corn oil and monoethanolamine", *American Journal of Applied Chemistry*, V.5, n°1, (2013), 79-86.
32. Flores, E.A., Olivares, O., Likhanova, N.V., Domínguez-Aguilar, M.A., Nava, N., Guzman-Lucero, D., Corrales, M., "Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 3899–3913.
33. Vracar, L., Drazic, D.M., "Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid", *Corrosion Science*, V.44, (2002), 1669–1680.
34. Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M., «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives», *Corrosion Science*, V.45, (2003), 33–58.
35. Bard, A.J., Faulkner, L.R., "Electrochimie, principes, méthodes et applications", Edition Technique et Documentation, Masson, (1983).

36. Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G., "Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution", *Corrosion Science*, V.51, (2009), 620–634.
37. Quraishi, M.A., Rawat, J., "Influence of iodide ions on inhibitive performance of tetraphenyl-dithia-octaaza-cyclotetradeca-hexaene (PTAT) during pickling of mild steel in hot sulfuric acid", *Materials Chemistry and Physics*, V.70, (2001), 95–99.
38. Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F., "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3042–3051.
39. Li, X.H., Deng, S.D., Fu, H., "Benzyltrimethylammonium iodide as a corrosion inhibitor for steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 664–670.
40. Hegazy, M.A., Ahmed, H.M., El-Tabei, A.S., "Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidenebenzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium", *Corrosion Science*, V. 53, (2011), 671–678.
41. Khodyrev, Yu. P., Batyeva, E.S., Badeeva, E.K., Platova, E.V., Tiwari, L., Sinyashin, O.G., "The inhibition action of ammonium salts of O,O' dialkyldithiophosphoric acid on carbon dioxide corrosion of mild steel", *Corrosion Science*, V. 53, (2011), 976–983.
42. Radovici, O., "Proceedings of the 2nd European Symposium of corrosion inhibitors", University of Ferrara (Italie), (1965), 178.
43. O.L.Riggs, Jr., Hurd, R.M., "Temperature coefficient of corrosion inhibition", *Corrosion*, V. 23, n°8, (1967), 252–260.
44. Schmid, G.M., Huang, H.J., "Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel", *Corrosion Science*, V. 20, (1980), 1041–1057.
45. Li, X., Deng, S., Fu, H., "Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution", *Corrosion Science*, V.55, (2012), 280–288.
46. Abd El-Maksoud, S.A., "The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behaviour of iron and copper in acidic solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.565, (2004), 321–328.
47. Li, X., Deng, S., Fu, H., "Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 1529–1536.

48. El-Shafei, A.A., Moussa, M.N.H., El-Far, A.A., "The corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution", *Materials Chemistry and Physics*, V.70, (2001), 175–180.
49. Neto, A.O.W., Moura, E.F., Junior, H.S., Dantas, T.N.C., Neto, A.A.D., Gurgel, A., "Preparation and application of self-assembled systems containing dodecylammonium bromide and chloride as corrosion inhibitors of carbon steel", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.398, (2012), 76-83.
50. Branzoi, V., Branzoi, F., Baibarac, M., "The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of *N*-alkyl quaternary ammonium salts", *Materials Chemistry and Physics*, V.65, n°3, (2000), 288–297.
51. Soror, T.Y., El-Ziady, M.A., "Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids", *Materials Chemistry and Physics*, V.77, (2002), 697–703.
52. Ali, Sk.A., Saeed, M.T., Rahman, S.U., "The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium", *Corrosion Science*, V.45, (2003), 253–266.
53. Niu, L., Zhang, H., Wei, F., Wu, S., Cao, X., Liu, P., "Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure", *Applied Surface Science*, V.252, (2005), 1634–1642.
54. Badawi, A.M., Hegazy, M.A., El-Sawy, A.A., Ahmed, H.M., Kamel, W.M., "Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB)", *Materials Chemistry and Physics*, V.124, (2010), 458–465.
55. Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., Zwetanova, A., "Mono and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 679–686.
56. Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., "Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part II: Electrochemical impedance and polarization resistance results", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 1770–1777.
57. Li, X., Deng, S., Fu, H., "Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions", *Corrosion Science*, V.3, (2011), 302–309.

58. Li, X., Deng, S., Fu, H., "Blue tetrazolium as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, V. 52 ,(2010), 2786–2792.
59. Hamza, M.M., Abd El Rehim, S.S., Ibrahim, M. A.M., "Inhibition effect of hexadecyl pyridinium bromide on the corrosion behavior of some austenitic stainless steels in H₂SO₄ solutions", *Arabian Journal of Chemistry*, V.6, n°4, (2013), 413-422.
60. Negm, N.A., Elkholy, Y.M., Zahran, M.K., Tawfik, S.M., "Corrosion inhibition efficiency and surface activity of benzothiazol-3-ium cationic Schiff base derivatives in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3523–3536.
61. Fuchs-Godec, R., Pavlovic-Miomir, G., "Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid", *Corrosion Science*, V.58, (2012), 192–201.
62. Tu, S., Jiang, X., Zhou, L., Duan, M., Wang, H., Jiang, X., "Synthesis of N-alkyl-4-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromides and their corrosion inhibition activities on X70 steel in 5 M HCl", *Corrosion Science*, V.65, (2012), 13–25.
63. Tuken,T., Demir, F., Kıcır, N., Sığırcık, G., Erbil, M., "Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion", *Corrosion Science*, V.59, (2012) ,110–118.
64. Al-Sabagh, A.M., Abd-El-Bary, H.M., El-Ghazawy, R.A., Mishrif, M.R., Hussein, B.M., "Corrosion inhibition efficiency of heavy alkylbenzene derivatives for carbon steel pipelines in 1 M HCl" *Egyptian Journal of Petroleum*, V.21, n°2, (2012), 89-100.
65. Khamis, A., Saleh, M.M., Awad, M.I., "Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄", *Corrosion Science*, V.66, (2013), 343–349.
66. Noor, E.A., "The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form", *Corrosion Science*, V. 47 (2005) 33–55.
67. Keera, S.T., Deyab, M.A., "Effect of some organic surfactants on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 266 (2005) 129–140.
68. Hegazy, M.A., Badawi, A.M., Abd El Rehim, S.S., Kamel, W.M., "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2 mercaptoacetoxy)ethyl)- N,N-dimethyl dodecan-1-aminiium bromide during acid pickling", *Corrosion Science*, V.69, (2013), 110-122.

69. Pébère, N., Richard, C., Wery, M., "Prévention et lutte contre la corrosion", Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2004).
70. Beranger, G., Mazille, H., "Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes", Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris, (2002).
71. Bommersbach, P., Alemany-dumont, C., Millet, J.P., Normand, B., "Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods", *Electrochimica Acta*, V.51, n° 6, (2005), 1076-1084.
72. NorHashim, N.Z., Kassim, K., Mohd, Y., "(E)-N¹-(4-Chlorobenzylidene)-N⁴-Phenylbenzene-1,4-Diamine as Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1M HCl", (2nd International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2012) May 5-6, 2012) *Procedia*, V. 3, (2012), 239 – 244.
73. RossMacdonald, J., "Emphasizing solid materials and systems: Impedance spectroscopy", Wiley & Sons Edition, New York, (1987).
74. Solmaz, R., "Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3321–3330.
75. Ismail, Z.Z., Tezel, U., Pavlostathis, S. G., "Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge", *water research*, V. 44, (2010), 2303–2313.
76. Puisieux, F., Seiller, M., "Galénica 5, les systèmes dispersés, agents de surface et émulsions", Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (1983).
77. Mayot, E., "Monobactames et triazoles fluorocarbonés amphiphiles : vers des systèmes catanioniques à propriétés multiples", Thèse doctorat, Université Henri Poincaré, (2007).
78. Petit, S. *N*-(dialkylamino) alkyl glycosylamines and derivatives, processes for their preparation and uses, Brevet n° CA2243510, 1999, 12.
79. Zhu, M., Ge, F., Zhu, R., Wang, X., Zheng, X., "A DFT-based QSAR study of the toxicity of quaternary ammonium compounds on *Chlorella vulgaris*", *Chemosphere*, V.80, (2010), 46–52.
80. Song, Y., Li Q., Li, Y., "Self-aggregation and antimicrobial activity of alkylguanidium salts", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.393, (2012), 11– 16.
81. Busi, S., Lahtinen, M., Valkonen, J., Rissanen, K., "Synthesis, characterization and thermal behavior of nine new R₂R'₂N⁺A⁻ type quaternary ammonium tetrafluoroborate or hexafluorophosphate salts prepared by metathesis from analogous halide salts", *Journal of Molecular Structure*, V.875, (2008), 549–559.

82. Pellowska-Januszek, L., Dmochowska, B., Skorupa, E., Chojnacki, J., Wojnowski, W., Wisniewski, A., "New class of quaternary ammonium salts, derivatives of methyl D-glucopyranosides", *Carbohydrate Research*, V.339, (2004), 1537–1544.
83. Fang, Y., Deng, Y., Ren, Q., Huang, J., Zhang, S., Huang, B., Zhang, K., "Blanc Reaction of Aromatic Compounds Catalyzed by Ionic Liquids", *Chemical Engineering*, V.16, (2008), 357-360.
84. Xing, D., Zhang, S., Yin, C., Yan, C., Jian, X., "Preparation and characterization of chloromethylated/quaternized poly (phthalazinone ether sulfone) anion exchange membrane", *Materials Science and Engineering B*, V.157, (2009), 1–5.
85. Moulay, S., Daly, W.H., "Chemical reactions on redox polymer precursors-I. chloromethylation and lithiation", *European Polymer Journal*, V. 33, n° 6, (1997), 929-935.
86. Gao, B., Liu, Q., Jiang, L., "Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions", *Chemical Engineering and Processing*, V.47, (2008), 852–858.
87. Olah, G.A., Beal, D.A., Olah, J.A., "Aromatic Substitution. XXXVIII.Ia Chloromethylation of Benzene and Alkylbenzenes with Bis(chloromethyl) Ether, 1,4-Bis(chloromethoxy)butane, 1-Chloro-4-chloromethoxybutane, and Formaldehyde Derivatives", *Journal of Organic Chemistry*, V. 41, n° 9, (1976).
88. Li, J.J., "Name reactions for carbocyclic ring formations", John Wiley & sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2010), 590 p.
89. Merrifield, R.B., "Solid Phase Peptide Synthesis. The Synthesis of a Tetrapeptide", *Journal of the American Chemical Society*, V.85, n°14, (1963), 2149–2154.
90. Farrall, M.J., "Synthesis and applications of functional polymers", these doctorat, Université de Ottawa, Canada, (1978).
91. Kishida, T., Yamauchi, T., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., "The chloromethylation of biphenyls catalyzed by group 3 and 4 metal triflates", *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, V.246, (2006), 268-275.
92. Katritzky, A.R., Taylor, R., "Advances in heterocyclic chemistry, electrophilic substitution of heterocycles, quantitative aspects", Academic press, INC, San Diego, California, V.47, (1990), 103 p.
93. Tyagi, R., "organic reactions (mechanism with problems", Edition discovery publishing house, New Delhi, India, (2005), p95.

94. Mironov, G.S., Chein, V.B., Farberov, M.I., "Mécanisme réaction hétérolytiques", Edition Naufa, Moscou, (1976), 275 p.
95. Avram, E., Brebu, M.A., Warshawsky, A., Vasile, C., "Polymers with pendent functional groups. Thermooxidative and thermal behavior of chloromethylated polysulfones", *Polymer Degradation and Stability*, V. 69, (2000), 175-181.
96. Okada, Y., Kaneko, M., Nishimura, J., "Chloromethylation of *syn*-[2.*n*]metacyclophanes and application toward multi-bridged cyclophane synthesis", *Tetrahedron Letters*, V. 42, n°1, (2001), 25–27.
97. Hamada, F., Ito, S., Narita, M., Nashirozawa, N., "Selective chlorométhylation of cavitand at the upper rim and induce fit type complexation with metal cations by new cavitands: Aza-crown-modified cavitands", *Tetrahedron Letters*, V. 40, (1999), 1527-1530.
98. Jones, R. G., Benfield, R.E., Swain, A.C., Webb, S.J., Went, M. J., "Chloromethylation of poly(methylphenylsilane)", *Polymer*, V.36, (1995), 393-398.
99. Hodge, P., Sherington, D.C., "polymer- supported reactions inorganic synthesis, John Wiley & sons, Chichester, UK, (1980), 471p.
100. Liu, J-M., Zheng, Y-S., Zheng, Q-Y., Xie, J., Wang, M-X., Huang, Z-T., "Macrocyclic, linear and starlike assemblies of calyx[4]arenes covalently bridged by methylenes at the upper rims: simple route to novel receptors with defined polycavities", *Tetrahedron*, V. 58, (2002), 3729- 3736.
101. Mudryk, B., Rajaraman, S., Soundararajan, N., "A practical synthesis of chloromethyl esters from acid chlorides and trioxane or paraformaldehyde promoted by zirconium tetrachloride", *Tetrahedron Letters*, V. 43, (2002) ,6317–6318.
102. Davankov, A.B., Santo, I., Lilo, P.M., "High-molecular derivatives of α -Methylstyrene-II.Chloromethylation of copolymers of α -Methylstyrene and divinylbenzene", *Vysokomol, soyed*, V.5, (1963), 238-242.
103. Fernyhough, C.M., Young, R.N., Ryan, A.J., Hutchings, L.R., "Synthesis and characterisation of poly(sodium 4-styrenesulfonate) combs », *Polymer*, V.47, (2006), 3455-3463.
104. Fuson, R.C., McKeever, C. H., "Organic Reactions", V.1, John Wiley, New York, (1943), 63-90.
105. Hu, Y.L., Lu, M., Ge, Q., Wang, P.C., Zhang, S.B., Lu, T.T., "An inexpensive and convenient procedure for chloromethylation of aromatic hydrocarbons by phase transfer catalysis in aqueous media", *Journal of the Chilean Chemical Society*, V.55, n° 1 (2010), 97-102.

106. Arian, A.A, "Chlorométhylation des esters méthyliques des acides o-Alcoxyben-Ziique et l'utilisation des composées obtenus dans certaines synthèses", *Annales de l'académie de sciences de l'Arménie*, T.16, n°4, (1963), 373-373 p.
107. Fayet, C., Gelas, J., « Nouvelle méthode de préparation du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde par action de sels d'ammonium ou d'immonium sur les mono-, oligo- et poly-saccharides. Accès direct aux 5-halogénométhyl-2-furaldéhydes », *Carbohydrate Research*, V. 122, (1983), 59-68.
108. Pisanenko, D.A., Smirnov-Zamkov, Y.T., "Chlorométhylation of Benzyltoluenes with Chlorodimethyl Ether", *Institue National Technical, university of Ukraine*, (2003).
109. Liu, Q., Lu, M., Li, Y., Li, J., "Effect of organic electrolyte on chloromethylation of 2-bromoethylbenzene in micellar catalytic system", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.277, (2007), 113–118.
110. Liu, Q., Lu, M., Wei, W., "Chloromethylation of 2-chloroethylbensene catalyzed by micellar catalysis", *Science in China Series B: Chemistry*, V. 52, n° 7, (2009), 893-899.
111. Liu, Q., Wei, W., lu ,M., Sun ,F., Li ,J., Zhang ,Y., "Chloromethylation of aromatic compounds catalyzed by surfactant micelles in oil-water biphasic system", *Catalysis letters*, V. 131, (2009), 485-493.
112. Zhang, X., Jin, Q., Dai, L., Yuan, S., "Facile synthesis of hypercrosslinked resins via chloromethylation and continuous condensation of simple aryl molecules", *Bulletin of Materials Science*, V. 34, n° 4, (2011), 735–738.
113. Yan, X., He, G., Gu, S., Wua, X., Du, L., Zhang, H., "Quaternized poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes for fuel cells", *Journal of Membrane Science*, V. 375, (2011), 204–211.
114. Hu, Y.L., Lu, M., Ge, Q., Wang, P.C., Lu, T.T., "A novel and efficient procedure for the preparation of 4,4'-bis(chloromethyl)biphenyl by chloromethylation of biphenyl catalyzed by PEG₁₀₀₀-DAIL under homogeneous catalysis in aqueous media », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 16, (2010), 615-619.
115. Moulay, S., Mehdi, N., "Halomethylation of polystyrene and subsequent pyridination via a hemolytic pathway", *Chinese Journal of Polymer Science*, V. 24, (2006), 1-9.
116. Tongwen, X., Weihua, Y., "Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization", *Journal of Membrane Science*, V.190, (2001), 159–166.

117. Bacquet, M., Caze, C., Laureyns, J., Bremard, C., "Spatial distribution of pendent vinyl groups during chloromethylation of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers", *Reactive Polymers*, V.9, (1988), 147-153.
118. Kunio, T., Shuji, U., Noguchi, Y., Yoshida, H., Hata, T., Kita, T., "Decrease in muscarinic acetylcholine receptors in the small intestine of mice subjected to repeated cold stress », *Life Sciences*, V.22,(1978),2197-2203.
119. Benes, F.M. , Barnett, R.J., "Biochemical and morphometric studies of the relationship of acetylcholine synthesis and vesicle numbers after stimulation of frog neuromuscular junctions: The effect of acholine-O-acetyltransferase inhibitor », *Brain Research*, V. 150, (1978), 277-293.
120. Shrinivas, T., Farona, M.F., "A one-step synthesis of bis (cyclopentadienyl) zirconacyclopentadiene compounds", *Journal of Organometallic Chemistry*, V.235,(1982), 65-68.
121. Lu, W., Shao, Z-G., Zhang, G., Li, J., Zhao, Y., Yi, B., "Preparation of anion exchange membranes by an efficient chloromethylation method and homogeneous quaternization/crosslinking strategy", *Solid State Ionics*, V. 245-246, (2013) ,8–18.
122. Xiong, Y., Lin.Liu, Q., Zeng, Q.H., "Quaternized cardo polyetherketone anion exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources*, V. 193, (2009), 541–546.
123. Hu, Y-L., Lu, M., Liu, Q-F., Ge, Q., "Improved Preparation of 3,3',4,4'-tetramethyldiphenylethane by Self Coupling Reaciton in Aqueous Media", *Journal of the Chinese Chemical Societ*, V.56, (2009), 1056-1063.
124. Zongqing, L., Jianwu, L.,"research on elimination of chloromethylation in preparation on anion-exchange", *Desalination*, V. 56, (1985), 421-430.
125. Jasti, A., Prakash, S., Shahi, V.K., "Stable and hydroxide ion conductive membranes for fuel cell applications: Chloromethylation and amination of poly(ether ether ketone)", *Journal of Membrane Science* ,V.428, (2013), 470–479.
126. McKillop, A., Madjdabadi, F.A., Long, D.A., "A simple and inexpensive procedure for chloromethylation of certain aromatic compounds », *Tetrahedron Letters*, V. 24, (1983), 1933-1936.
127. Bootsma, J. P.C., Eling ,B., Challa ,G., "on the reaction of pendent vinyl groups during chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymers", *Reactive Polymers*, V. 3 ,(1984), 17-22.
128. Alami, S.W., Le maguer, D., Caze, C., "Influence of the preparation methods on the functional group distribution of chloromethylated styrene-divinyl benzene copolymers", *Reative Polymers*, V. 6, (1987), 213- 219.

129. Jian, X.G., Yan, C., Zhang, H.M., Zhang, S., Liu, C., Zhao, P., "Synthesis and characterization of quaternized poly(phthalazinone ether sulfone ketone) for anion-exchange membrane", *Chinese Chemical Letters*, V.18, (2007) 1269–1272.
130. Naik, H.A., McGrail, P.T., Mackenzie, P.D., Parsons, L.W., "On the chloromethylation of polyetherethersulphone/polyethersulphone copolymers. The use of triflic acid as catalyst", *Polymer*, V.33, n° 1, (1992), 166-169.
131. Gao, B., Qi, C., Liu, Q., "Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance », *Applied Surface Science*, V. 254, (2008), 4159-4165.
132. Mironov, J., Boudni, G.C., Farberov, M.I., Chein V.D., « Etude de la réaction de chlorométhylation », *Journal de Chimie et Technologie chimique*, V.5, (1970), 1224-1226.
133. Olah, G.A., Mo, Y. K., "Organometallic chemistry : V. Protonation of acylferrocenes under stable ion conditions in fso₃h-so₂c1f solution », *Journal of Organometallic Chemistry*, V.60, n°2, (1973), 311-321.
134. Rey, M.I., Ortiz, M. I., Irabien, A., "Kinetic analysis of homogeneous acid catalysis in the chloromethylation of toluene", *Journal of Molecular Catalysis*, V.39, (1987), 105 – 113.
135. Mironov, S., Cheinv, B., Farberv, M.I., Boudni, I.A., « Mécanisme reactions hétérolytiques », *Edition Naufa, Moscou*, (1976).
136. Utomo, S.B., Jumina, J., Siswanta, D., Mustofa, M., Kumar, N., "Synthesis of thiomethylated calix[4]resorcinarene based on fennel oil via chloromethylation", *Indonesian Journal of Chemistry*, V. 11, n°1, (2011), 1-8.
137. Hu, Y.L., Lu, M., Ge, Q., Wang, P.C., Lu, T.T., "A novel and efficient procedure for the preparation of 4,4'-bis(chloromethyl)biphenyl by chloromethylation of biphenyl catalyzed by PEG₁₀₀₀-DAIL under homogeneous catalysis in aqueous media", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, (2010), 615-619.
138. Carey, F.A., Sundberg, R.J., "Chimie Organique Avancée: réactions et synthèse", 3^{ème} édition, DeBoeck université, Paris, Bruxelles, T.2, (1997), 583 p.
139. Arnaud, P., "Chimie Organique". 16^{ème} édition Dunod Paris, (1997).
140. Streitwieser, A., Heathcock, C.H., "Introduction à la chimie organique", Ed. Marketing, (1986), 80- 93.

141. Loupy, A., "Microwaves in organic synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, P.R. Deshmukh, (2002).
142. Pusawale, S.N., Jamadade, V.S., Patil, U.M., Lokhande, C.D., "Microwave assisted chemical bath deposited polyaniline films for supercapacitor application", *Journal of Alloys and Compounds*, V.509, (2011), 5064–5069.
143. Jones, R. A., "Quaternary ammonium salts, Their Use in Phase-Transfer Catalysis", Elsevier, (2001).
144. Robert, L., "La méthode n.d.P.A. d'analyse des huiles II. Le dosage des noyaux naphthéniques", *Rev. I.F.P.*, 8 (1953) 586-590.
145. Zerarka T.C., "Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques", Office des publications Universitaires Alger, (1994).
146. Zeng, Q.H, Liu, Q. L., Broadwell, I., Zhu, A.M., Xiong, Y., Tu, X.P., " Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells ", *Journal of Membrane Science*, V.349, (2010), 237-243.
147. Neagu, V., Avram, E., Lisa, G., "N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchanger: Synthesis, chemical and thermal stability", *Reactive & Functional Polymers*, V.70, (2010), 88–97.
148. Wu, L., Li, A., "Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 269, (2007) , 183–189.
149. Gao, B., Zhang, X., Sheng ,Y., " Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulfuric acid " ,*Materials Chemistry and Physics*, V.108, (2008), 375-381.
150. Cao, C., "On electrochemical techniques for interface inhibitor research", *Corrosion Science*, V. 38, (1996), 2073–2082.
151. Khaled, K.F., Abdel-Rehim,S.S., Sakr, G.B.,"On the corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions, Part I: Electrochemical DC and AC studies", *Arabian Journal of Chemistry*, V. 5 ,(2012), 213–218
152. Musa, A.Y., Jalgham, R.T.T., Mohamad ,A.B., "Molecular dynamic and quantum chemical calculations for phthalazine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl", *Corrosion Science*,V. 56 ,(2012) ,176–183.
153. Ghanbari, A., Attar, M.M., Mahdavian, M., "Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1M phosphoric acid", *Materials Chemistry and Physics*, V. 124, (2010), 1205–1209.

154. Quraishi, M.A., Singh, A., Singh, V.K., Yadav, Di.K., Singh, As.K., "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves", *Materials Chemistry and Physics*, V.122, n°1, ,(2010), 114–122.
155. Fekry, A.M., Ameer, M.A., "Electrochemical investigation on the corrosion and hydrogen evolution rate of mild steel in sulphuric acid solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, V.36, (2011), 1207-1215.
156. Bentiss, F., Traisnelb, M., Lagrenee M., "The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media", *Corrosion Science*, V.42, (2000), 127-146.
157. Hong, S., Chen, W., Luo ,H.Q., Li, N.B.," Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3 wt.% NaCl solution", *Corrosion Science*, V.57, (2012), 270–278.
158. Deng, Q., Shi ,H-W., Ding, N-N., Chen, B-Q., He, X-P., Liu, G., Tang, Y., Long, Y-T., Chen, G-R., " Novel triazolyl bis-amino acid derivatives readily synthesized via click chemistry as potential corrosion inhibitors for mild steel in HCl", *Corrosion Science* ,V. 57, (2012), 220–227.
159. Popova, A., Christov, M., "Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds", *Corrosion Science*, (2006), 3208–3221.
- 160 .Bommersbach, P., "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 l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005)
161. Khaled, K.F.,"An electrochemical study for corrosion inhibition of iron by some organic phosphonium chloride derivatives in acid media", *Applied Surface Science*, V. 230, (2004), 307–318.
162. Singh, D.D.N., Chaudhary, R.S., Prakash, B., Agarwal, C.V., "Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid", *British Corrosion Journal*, V. 14, n°4, (1979), 235–240.
163. Ivanov, E.S., "Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media", *Metallurgy*, Moscow, (1986).
164. Elayyachy, M., Hammouti, B., El Idrissi, A.," New telechellic compounds as corrosion inhibitors for steel in 1 M HCl", *Applied Surface Science*, V. 249, (2005), 176–182.

165. Foad El Sherbini, E.E., " Sulphamethoxazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl solution", *Materials Chemistry and Physics*, V. 61, (1999), 223-228.
166. Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., Gandomi, A., "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, V. 50, (2008), 2172–2181.
167. Abd El Rehim, S.S., Sayyah, S.M., El-Deeb, M.M., Kamal, S.M., Azooz, R.E., "Poly(o-phenylenediamine) as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution", *Materials Chemistry and Physics*, V. 123, (2010), 20–27.
168. Cheng, S., Chen, S., Liu, T., Chang, X., Yin, Y., "Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl", *Materials Letters*, V.61, (2007), 3276–3280.
169. Villamil, R.F.V., Corio, P., Rubin, J.C., Agostinho, S.M.L., "Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 535, (2002), 75-83.
170. Gopiraman, M., Selvakumaran, N., Kesavan, D., Karvembu, R., "Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium", *Progress in Organic Coatings*, V. 73, (2012), 104– 111.
171. Hegazy, M.A., Zaky, M.F., "Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 1333–1341.
172. Aljourani, J., Raeissi, K., Golozar, M.A., "Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution", *Corrosion Science*, V. 51, (2009) 1836–1843.
173. Solmaz, R., Kardas, G., Culha, M., Yazıcı, B., Erbil, M., "Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media", *Electrochimica Acta*, V. 53, (2008), 5941–5952
174. Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., "Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media", *V. 252, n°18*, (2006), 6162–6172.
175. Okafor, P.C., Ikpi, M.E., Uwaha, I.E., Ebenso, E.E., Ekpe, U.J., Umoren, S.A., "Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media", *Corrosion Science*, V. 50 (2008) 2310–2317.

176. Vracar, L., Drazic, D.M., "Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid", *Corrosion Science*, V. 44, (2002), 1669–1680.
177. Ansari, K.R., Quraishi, M.A., Singh A., "Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *V.79*, (2014), 5–15
178. Rafiquee, M.Z.A., Saxena, N., Khana, S., Quraishi, M.A., "Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel", *Materials Chemistry and Physics*, V. 107, (2008) ,528–533.
179. Migahed, M.A., Faraga, A.A., Elsaeda, S.M., Kamala, R., Mostfab, M., Abd El-Bary ,H., "Synthesis of a new family of Schiff base nonionic surfactants and evaluation of their corrosion inhibition effect on X65 type tubing steel in deep oil wells formation water", *Materials Chemistry and Physics*, V. 125, (2011), 125–135.
180. Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A., "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 933–942.