

UNIVERSITE DE BLIDA I

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

**TENSIOACTIFS CATIONIQUES A BASE DE PRODUITS PETROLIERS :
SYNTHESE ET PROPRIETES INHIBITRICES VIS- A-VIS DE LA CORROSION
ACIDE DES ACIERS.**

Par

FARSI CHERIFA

Devant le jury composé de :

KHALAF.H	Professeur	U Blida I	Président
KHODJA.M	Professeur	U Blida I	Examineur
ZAID.B	Directeur de recherche	CRND Alger	Examineur
HAMITOUCHE.H	Maître Assistant (A)	U Blida I	Invitée
KHELIFA.A	Professeur	U Blida I	Directeur de thèse

Blida, le 13 Novembre 2013

RESUME

Le but de cette étude consiste à synthétiser des tensioactifs cationiques (sels d'ammonium quaternaire) à partir de produits pétroliers Algériens; et des produits pétroliers à des pourcentages d'aromatisation différents: platformat (PF), Kérosène (KE) et Solvant léger (SL). La synthèse a été réalisée par le biais de deux réactions successives, une chlorométhylation et une quaternisation, avec de nouvelles techniques telles que la synthèse sous irradiation micro-onde et la catalyse par transfert de phase.

La caractérisation a été réalisée par des analyses chimiques et spectroscopiques (UV et IR). L'influence de certains paramètres de réactions a été étudiée pour les deux techniques : catalyse par transfert de phase (temps, quantité de catalyseur et température) et l'irradiation par micro-onde (temps, puissance). Les produits synthétisés (TCPF, TCKE et TCSL) ont été caractérisés par UV, IR et par la détermination des propriétés chimiques telles que : CMC et solubilité. Une évaluation par des tests gravimétriques et électrochimiques, a été effectuée afin d'apprécier l'efficacité maximale de nos inhibiteurs contre la corrosion d'un acier au carbone de type X60 dans HCl (1 M). Les effets, de température et de temps, sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution molaire de HCl, en absence et présence des inhibiteurs ont été étudiés. Les résultats indiquent que l'efficacité de chaque inhibiteur augmente avec la concentration en inhibiteur. Les efficacités de TCPF, TCKE et TCSL atteintes sont 75.84%, 80.86% et 87.43% respectivement.

ABSTRACT

The purpose of this study consists in synthesizing cationic surfactants (salts of quaternary ammonium) from Algerian petroleum products, of different percentages of flavouring: platformat (PF), Kerosene (KE) and light Solvent (SL). The synthesis was realized by two successive reactions, a chlorométhylation and a quaternisation, with new techniques such as the synthesis under microwave irradiation and the catalysis by transfer of phase. The characterization was realized by chemical analyses and spectroscopic techniques (UV and IR). The influence of certain parameters of reactions was studied for both techniques: catalysis by transfer of phase (time, quantity of catalyst and temperature) and the irradiation by microwave (time, power). Synthesized products (TCPF, TCKE and TCSL) were characterized by UV, IR and by determination of physico-chemical properties such as: CMC and solubility. An evaluation by gravimetric tests and electrochemical methods was made to appreciate the maximal efficiency of our inhibitors against the corrosion of X60 carbon steel in HCl (1 M). Effects of temperature and of time on the corrosion of carbon steel in a HCl solution, in absence and presence of the inhibitors were studied. The results indicate that the efficiency of every inhibitor increases with the concentration of inhibitor. The efficiencies of TCPF, TCKE and TCSL are 75.84 %, 80.86 % and 87.43 % respectively.

م ا ل خ ص

الهدف من هذا العمل هو تركيب مواد ذات النشاط السطحي الموجبة، من عائلة الأملاح الأمونيوم الرباعي وذلك باستعمال مواد نفطية جزائرية، ذات نسب عطرية مختلفة المتمثلة في: Platformat (PF), (KE) Solvant Léger (SL), Kérosène

تم التركيب الكيميائي للمواد ذات النشاط السطحي على مرحلتين متتابعتين، تثبيت جزئي للكور المثلي و التربيع. و ذلك باستعمال تقنيتين : التنشيط بتحويل الطور و بإشعاع ميكرو الموجات، و قد تم أيضا تحديد الخواص المميزة للمواد ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال المطيافية (فوق البنفسجية و تحت الحمراء) و تعيين خواصها . تأثير بعض العوامل على التفاعلين ،لتقنيتين السابقتين :التنشيط بتحويل الطور (الزمن كمية المنشط ،الحرارة) بالنسبة إلى الإشعاع ميكرو الموجات(الزمن،الاستطاعة) ، و قد تم أيضا تحديد الخواص المميزة للمواد ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال المطيافية (فوق البنفسجية و تحت الحمراء) و تعيين خواصها الفيزيوكيميائية مثل تركيز الغرور الحرج و الذوبانية. لقد قمت بدراسة قوة أو قدرة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني (X60) في وسط حامضي بحمض الكلوريد المولاري بوجود المواد ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال مختلف التقنيات (الكهروكيميائية، فقدان الكتلي). طريقة فقدان الكتلي و طريقة الكهروكيميائية استعملتا من اجل دراسة تأثير الحرارة و الزمن لتآكل الفولاذ الكربوني (X60) في وسط حامضي بحمض الكلوريد المولاري, في وجود و انعدام المثبط . النتائج المحصل عليها تؤكد القدرة العالية للمواد ذات النشاط السطحي في تثبيط التآكل هي كالتالي:

(87.43%) TCSL , (80.86%) TCKE , (75.8%) TCPF

REMERCIEMENTS

En terminant ce travail, il m'est un agréable devoir : celui de remercier sincèrement tous ceux qui, de près ou de loin, ont permis sa réalisation en apportant une contribution sous une forme ou une autre. Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ma première pensée va tout naturellement à Monsieur Khelifa Abdallah, Professeur à l'Université Saad Dahlab à Blida, je remercie vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son équipe au laboratoire "électrochimique" mais également pour ses compétences scientifiques, je veux lui exprimer ici tout mon estime et ma profonde gratitude.

Je ne saurai remercier assez M. Khalaf Hussein, Professeur au département de chimie industrielle d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Egalement, je remercie M. Khoudja Mohamed Professeur au département de chimie industrielle ainsi que M. Zaid Bachir Directeur de recherche au CRN Alger de l'honneur qu'ils me font pour accepter de juger ce travail.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à Madame Hamitouche Houria, Enseignante à l'Université Saad Dahlab à Blida, qui a largement contribué au bon déroulement de cette étude en m'apportant toute l'aide dont j'avais besoin. Je la remercie vivement pour sa grande ouverture d'esprit, son écoute, sa disponibilité, son extrême bienveillance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Touafri Lasnoui docteur à université de Khemis –Miliana pour son aide et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Ouchabene Safia de m’avoir accepté au laboratoire de génie des procédés à l’Université Khemis -Miliana.

Je remercie les enseignants et les techniciens du département chimie industrielle de l’Université Saad Dahlab à Blida pour leurs gentilleses, et leurs conseils.

Enfin, je remercie tendrement mes parents, surtout ma chère mère, mon époux Daoudi Attef et mon fils Mouatassim Billah, ainsi que mon frère Abd- El -Hadi et son fils Abd- El- Mouniem pour leur fort soutien moral.

TABLE DES MATIERES

RESUME	01
REMERCIEMENTS	04
TABLE DES MATIERES	06
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	08
INTRODUCTION	14

PARTIE FONDAMENTALE

1. LA CORROSION DES ACIERS ET LES INHIBITEURS DE CORROSION

1.1. La corrosion de l'acier	16
1.2. La corrosion de l'acier en milieu acide	18
1.3. Protection contre la corrosion en utilisant les inhibiteurs	19
1.3.1. Fonctions essentielles	20
1.3.2. Utilisation des inhibiteurs	20
1.3.3. Classes d'inhibiteurs	21
1.4. Comportement des inhibiteurs en milieu acide	26
1.5. Isotherme d'adsorption	29
1.6. Energie libre d'adsorption	32
1.7. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	33

2. SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES PAR MICRO-ONDE ET PAR LA CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

2.1.1. Les tensioactifs	37
2.1.2. Classification des tensioactifs	37
2.1.3. Les propriétés fondamentales	38
2.1.4. Les tensioactifs cationiques	42

2.1.5. L'inhibition de corrosion de nature tensioactive	42
2.1.6. Sels d'ammonium quaternaire utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.	44
2.2. Synthèse assistée par la micro-onde	47
2.2.1. Présentation générale du chauffage micro-ondes	47
2.2.2. Appareillage	50
2.2.3. Domaine d'application	52
2.2.4. Avantages spécifique des micro-ondes	53
2.3. La catalyse par transfert de phase	53
2.3.1. Principe et mécanisme de catalyse par transfert de phase	54
2.3.2. Applications	55
2.3.3. Synthèse bibliographique sur la micro-onde et la catalyse par transfert de phase	55

PARTIE EXPERIMENTALE

3. SYNTHÈSE DES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRE À PARTIR DE COUPES PETROLIERES ET LEUR CARACTERISATION	
3.1. Matières premières et réactifs	58
3.2. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire sous irradiation micro-onde	60
3.2.1. Réaction de chlorométhylation	61
3.2.2. Réaction de quaternation	62
3.3. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire assistée par la catalyse par transfert de phase (CTP).	63
3.3.1. Réaction de chlorométhylation	64
3.3.2. Réaction de quaternation	64
3.4. Synthèse des tensio-actifs cationiques par combinaison des deux méthodes	65
3.4.1. Réaction de chlorométhylation	65
3.4.2. Réaction de quaternation	65
3.5. Caractérisation des tensioactifs synthétisés	66

3.6. Etude de l'inhibition de la corrosion des produits synthétisés	68
4. RESULTATS ET DISCUSSION	74
4.1. Caractérisation des produits pétroliers	74
4.2. Synthèse des tensioactifs cationiques	75
4.2.1. Synthèse par la méthode classique	75
4.2.2. Synthèse assistée par la catalyse par transfert de phase	78
4.2.3. Synthèse sous irradiation micro-onde	86
4.2.4. Synthèse par combinaison des deux méthodes	90
4.2.5. Analyse spectroscopique	93
4.2.6. Analyse physico-chimique	96
4.3. Etude de l'inhibition de la corrosion des produits synthétisés	99
4.3.1. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par gravimétrie	99
4.3.2. Comportement électrochimique et efficacité inhibitrice	112
4.3.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques	122
4.3.4. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamiques	125
CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES	132
APPENDICES	
A. Liste des symboles et abréviations	
B. Tableaux des différents groupements fonctionnels.	
C. Les Spectres IR des produits de synthèse des deux réactions de chlorométhylation et de quaternisation par la micro-onde et la catalyse par transfert de phase.	
D. Courbes pour la détermination des concentrations micellaires critiques et les solubilités	

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Schéma du processus de corrosion

Figure 1.2. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal.

Figure 1.3. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques, interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Figure 1.4. Classement des inhibiteurs.

Figure 1.5. Mode d'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique

Figure 1.6. Courbe de polarisation.

Figure 1.7. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_0; I_0)$

Figure 1.8. Schéma d'une fonction de transfert.

Figure 1.9. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

Figure. 1.10. Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle.

Figure 1.11. Dispositif expérimental de la gravimétrie.

Figure 2.1. Représentation schématique d'un tensioactif

Figure 2.2. Adsorption d'une molécule de surfactif sur une surface solide

Figure 2.3. Solubilisation d'huile dans une solution de surfactif, montrant le changement qui se produit lors de la formation des premières micelles.

Figure 2.4. Différentes structures d'association de surfactifs.

Figure 2.5. Le spectre électromagnétique.

Figure 2.6. Représentation de l'énergie d'activation

Figure 2.7. Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes

Figure. 2.8. Schéma d'un four micro ondes monomode (A) et multimode (B)

Figure 2.9. Mécanisme réactionnel de la catalyse par transfert de phase

Figure 3.1. Réaction de chlorométhylation sous irradiation micro-onde

Figure 3.2. Test de pyridine.

Figure 3.3. Mécanisme de la réaction de quaternation.

Figure 3.4. Dispositif proposé pour la chlorométhylation et quaternation

Figure 3.5. Dispositif expérimental de chlorométhylation et quaternation

Figure 3.6. Photo du dispositif expérimental de la synthèse par micro-onde.

Figure 3.7. Les électrodes utilisées dans l'étude électrochimique

Figure 3.8. Schéma de la cellule électrochimique

Figure 3.9. Photo du montage électrochimique

Figure 3.10. Schéma de l'éprouvette utilisée

Figure 3.11. Dispositif utilisé pour la gravimétrie.

Figure 4.1. Spectres UV des produits pétroliers.

Figure 4.2. Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde et de l'acide chlorydrique.

Figure 4.3. Mécanisme réactionnel de synthèse des sels d'ammonium quaternaire.

Figure 4.4. Schéma représentant les deux phases de la chlorométhylation pour une quantité de catalyseur, de 0.04g.

Figure 4.5. Schéma représentant les trois phases de la chlorométhylation pour une quantité de catalyseur, de 0.01g.

Figure 4.6. Spectre IR du produit chlorométhylé catalysé par CTAB pour 0.04g.

Figure 4.7. Spectre IR de produit chlorométhylé catalysé par CTAC /commercial pour 0.04g.

Figure 4.8. Spectre IR de chlorométhylation catalysé par CTAC/syn pour 0.04g.

Figure 4.9. Spectre IR de chlorométhylation de 30mn catalysé par CTAB à 0.04g.

Figure 4.10. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAB pour un temps 1h.

Figure 4.11. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAC com. pour un temps 1h.

Figure 4.12. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAC syn. pour un temps 1h.

Figure 4.13. Produits finaux obtenus après la réaction de quaternisation

Figure 4.14. Spectre IR de produit chlorométhylé avec CTAB produit par irradiation micro-onde de puissance 300W et un temps de 3min.

Figure. 4.15. Les étapes de préparation du produit final utilisant irradiation de micro-onde.

Figure 4.16. Produit final obtenu par combinaison des deux méthodes.

Figure 4.17. Spectre IR du produit de chlorométhylation obtenu par combinaison des deux méthodes.

Figure 4.18. Aspects des tensioactifs cationiques, à base de : a) Platformat, b) Solvant Léger c) Kérosène

Figure 4.19. Spectres UV des produits chlorométhylés.

Figure 4.20. Spectres UV des produits quaternisés.

Figure 4.21. Spectre IR des produits chlorométhylés à base : Platformat, Kérosène et Solvant léger.

Figure 4.22. Spectre IR des produits quaternisés à base : Platformat, Kérosène et Solvant léger.

Figure 4.23. Variation des conductivités en fonction des concentrations des tensioactifs synthétisés, à base de : Platformat, Kérosène et Solvant léger.

Figure 4.24. Courbes d'étalonnages des produits synthétisés dans l'eau distillée à 25°C.

Figure 4.25. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de la concentration pour l'acier X60 dans HCl (1M) déterminée par gravimétrie après 24h et 25°C.

Figure 4.26. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence des concentrations optimales d'inhibiteurs.

Figure 4.27. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction du temps d'immersion à 25°C, pour (TCPF : 320mg/L, TCKE : 480mg/L, TCSL : 560mg/L)

Figure 4.28. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs après 24h.

Figure 4.29. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de la température.

Figure 4.30. Variation de $\ln(V_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température.

Figure 4.31. Variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

Figure. 4.32. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCPF.

Figure. 4.33. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCKE.

Figure. 4.34. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCSL.

Figure. 4.35. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone, en présence et en absence de différentes concentrations de TCPF.

Figure. 4.36. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone, en présence et en absence de différentes concentrations de TCKE.

Figure. 4.37. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone, en présence et en absence de différentes concentrations de TCSL.

Figure. 4.38. Courbes relatives à résistance de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCPF.

Figure. 4.39. Courbes relatives à résistance de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCKE.

Figure. 4.40. Courbes relatives à résistance de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCSL.

Figure 4.41. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCPF.

Figure 4.42. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCKE.

Figure 4.43. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCSL.

Figure 4.44. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1 M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion.

Figure 4.45. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion.

Figure 4.46. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion

Figure 4.47. Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.

Tableau 3.1. Réactifs utilisés et leur origine.

Tableau 3.2. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.

Tableau .4.1. Observations enregistrées pour les différentes quantités de catalyseurs.

Tableau .4.2. Observations constatées durant la chlorométhylation.

Tableau .4.3. Variation de la puissance et du temps sur la réaction de quaternation.

Tableau 4. 4. Valeurs des CMC et des Solubilités des produits synthétisés.

Tableau 4.5. La vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X60 en HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF, TCKE, TCSL à (25°C, 24 h).

Tableau 4.6. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différent temps d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur.

Tableau 4.7. Vitesse de corrosion mesurée à différentes températures, en absence et en présence de la quantité optimale d'inhibiteur.

Tableau 4.8. Energies d'activation de dissolution de l'acier dans HCl (1M) seul et en présence des inhibiteurs.

Tableau 4.9. Enthalpie ΔH°_a et entropie ΔS°_a d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.

Tableau 4.10. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCPF.

Tableau 4.11. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCKE.

Tableau 4.12. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCSL.

Tableau. 4.13. Efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCPF, évaluée par la méthode de R_p .

Tableau. 4.14. Efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCKE, évaluée par la méthode de R_p .

Tableau. 4.15. Efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCSL, évaluée par la méthode de R_p .

Tableau. 4.16. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCPF, à $T=25^\circ\text{C}$.

Tableau. 4.17. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCKE, à $T=25^\circ\text{C}$.

Tableau. 4.18. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCSL, à $T=25^\circ\text{C}$.

Tableau 4.19. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier dans HCl 1M.

INTRODUCTION

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. D'autre part les milieux acides étant employés dans des usages aussi divers que le décapage, le nettoyage acide, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés (tarte non uniformément repartie, rouille, dépôts bactériens, etc), ainsi que de nombreux procédés de synthèse et du fait de leur agressivité vis-à-vis de l'acier, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques [1]. Ainsi l'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides [2].

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau a tendance, sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate etc. Elle représente, avec la dégradation des matériaux, un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporels. La corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vies humaines puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple) [1]. Récemment, le coût annuel de la corrosion des infrastructures critiques dans le monde a été retrouvé à plus de 1,8 T \$ par l'organisation mondiale de la corrosion [3].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact par adjonction d'inhibiteurs de corrosion. Ce procédé, facile à réaliser, est souvent souhaitable sur le plan coût de revient [4]. En effet un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en faible quantité à un milieu donné, réduit la vitesse de corrosion du matériau mis en contact avec ce milieu. Par ailleurs, il est établi que les composés contenant dans leurs structures un atome d'azote tels que les tensioactifs cationiques possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.

Notre travail a pour objectif de mettre au point des produits tensioactifs cationiques azotés tels que les sels d'ammonium quaternaire qui sont le résultat de deux réactions chimiques successives : la chlorométhylation et la quaternisation [5,6]. Par l'emploi de la technique classique, le montage est plus compliqué, la synthèse dure plus longtemps et le rendement est médiocre. Toutefois l'utilisation de réacteur micro-onde et de la catalyse par transfert de phase [7,8], semble donner des résultats nettement meilleurs et des rendements plus satisfaisants.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à mettre au point des produits tensioactifs de synthèse pouvant être employés comme inhibiteurs de corrosion. Cette étude avait donc un double objectif ; dans un premier temps synthétiser des produits tensioactifs cationiques, à partir de produits pétroliers à savoir platformat, kérosène et solvant léger par la catalyse par transfert de phase et micro-onde et de les caractériser ; dans un deuxième temps, tenter d'évaluer leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide.

Le présent mémoire se subdivise en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique où sont exposées les données relatives à la corrosion des aciers d'une façon générale et un aperçu sur les inhibiteurs de la corrosion des aciers.

Le deuxième chapitre traite l'essentiel de la synthèse assistée par les irradiations micro-ondes et par la catalyse par transfert de phase.

Le troisième chapitre décrit l'aspect expérimental de la synthèse des sels d'ammonium quaternaire et l'étude de leurs efficacités inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des aciers, par les techniques électrochimiques, et la technique de perte de poids.

Le quatrième chapitre résume les résultats et discussion de notre travail.

Enfin nous achèverons notre travail par une conclusion générale où sont exposés les résultats importants auxquels cette étude a abouti et suivie par des recommandations et des perspectives pour la continuité des recherches.

CHAPITRE 1

LA CORROSION DES ACIERS ET LES INHIBITEURS DE CORROSION

Dans l'industrie chimique, pétrolière ou minière, de nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion [9]. On estime que le quart de la production annuelle d'acier serait détruit par la corrosion (soit 150 millions de tonnes par an ou 5 tonnes par seconde) [10]. Selon les estimations relevées dans la littérature, le coût annuel de la corrosion se situe à 4 % du produit national brut (PNB) en France, soit plusieurs milliards d'Euro par an [11]. La corrosion est un problème économique, de l'exécution réduite, de fiabilité mais aussi de sécurité et de protection environnementale [12]. La corrosion représente la perte de 100 millions de tonne d'acier par an, 5 fois la production totale française, soit 15 % de la production mondiale [13].

1.1. Corrosion de l'acier

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue [14]. La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

« La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement 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 ».

La corrosion des métaux est un processus électrochimique caractérisé par la dissolution d'un métal de valence zéro (M). La réaction électrochimique impliquée est une réaction d'oxydation où le métal perd des électrons et passe de son état de valence zéro à une forme ionique M^{n+} :



Pour que cette réaction puisse se produire sur le matériau, il faut qu'une réaction de réduction se déroule simultanément : les électrons issus de l'oxydation sont utilisés pour transformer des espèces présentes dans le milieu (figure 1.1).

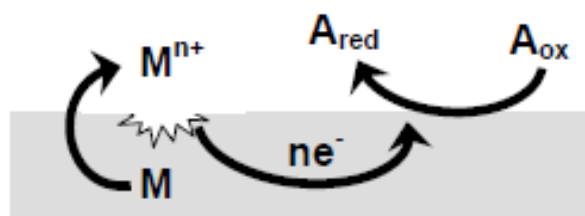


Figure 1.1. Schéma du processus de corrosion. Le métal M s'oxyde en perdant des électrons pour former des ions M^{n+} . Les électrons sont utilisés pour réduire l'espèce A_{ox} qui se trouve dans le milieu, en contact avec le métal [15].

La corrosion se produit dans un grand nombre de conditions et apparaît dans une variété étonnante de formes. Les deux grandes classes des phénomènes de corrosion sont la corrosion généralisée et localisée. Un éclaircissement uniforme du métal sans attaque localisée appréciable domine la première, des taux élevés de pénétration en métal aux emplacements spécifiques, pour la seconde. En raison de leurs différences intrinsèques de nature et d'évolution, les corrosions généralisée et localisée, ont été toujours considérées et étudiées en tant que deux matières distinctes [16].

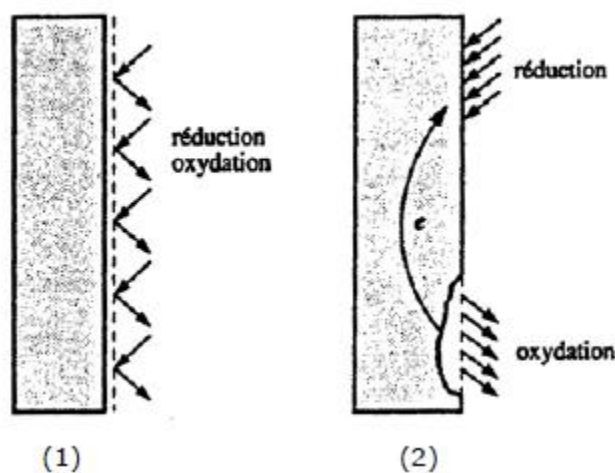


Figure 1.2. Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal [16].

1.2. La corrosion d'acier en milieu acide

L'acier est l'un des principaux matériaux de construction, largement utilisé dans l'industrie chimique et industries annexes et dans la manipulation des solutions acides, alcalines et des sels [17].

Parmi les acides, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques [2]. Ces acides constituent un milieu agressif pour l'acier.

1.3. Protection contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan économique. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses [18].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la norme (ISO 8044) est la suivante : un inhibiteur est une « *substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité. Celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif* » [19].

1.3.1. Fonctions essentielles

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Un inhibiteur doit être

stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non-toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, et biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [20].

1.3.2. Utilisation des inhibiteurs

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

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [21].

1.3.3. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [22] : la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application.

1.3.3.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

1.3.3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [23].

Ces inhibiteurs 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 (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [24]. Les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique, tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés et les aminoacides sont efficaces en milieux chlorhydriques [17].

1.3.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates.... Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent une côte néfaste pour l'environnement. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [25].

1.3.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [26,27]:

- ✓ Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- ✓ Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [28,29].

En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne [30,31].

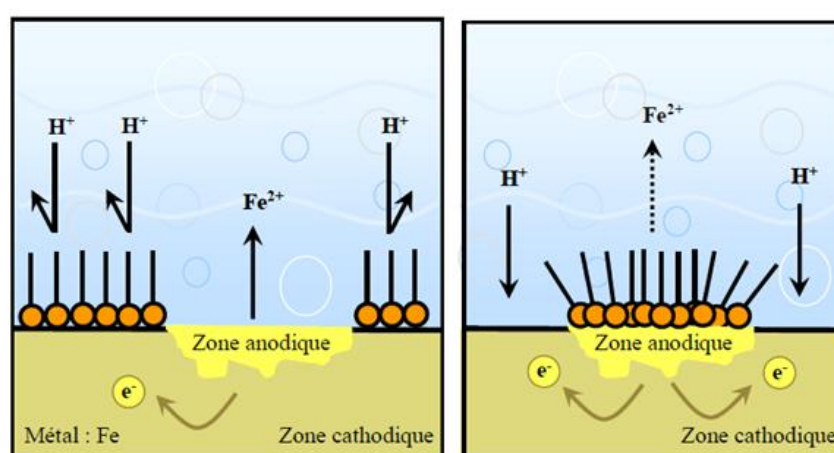


Figure 1.3. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs [29].

1.3.3.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application [32] :

- ✓ En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage, et dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.
- ✓ En milieu neutres, Les inhibiteurs servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- ✓ En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

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

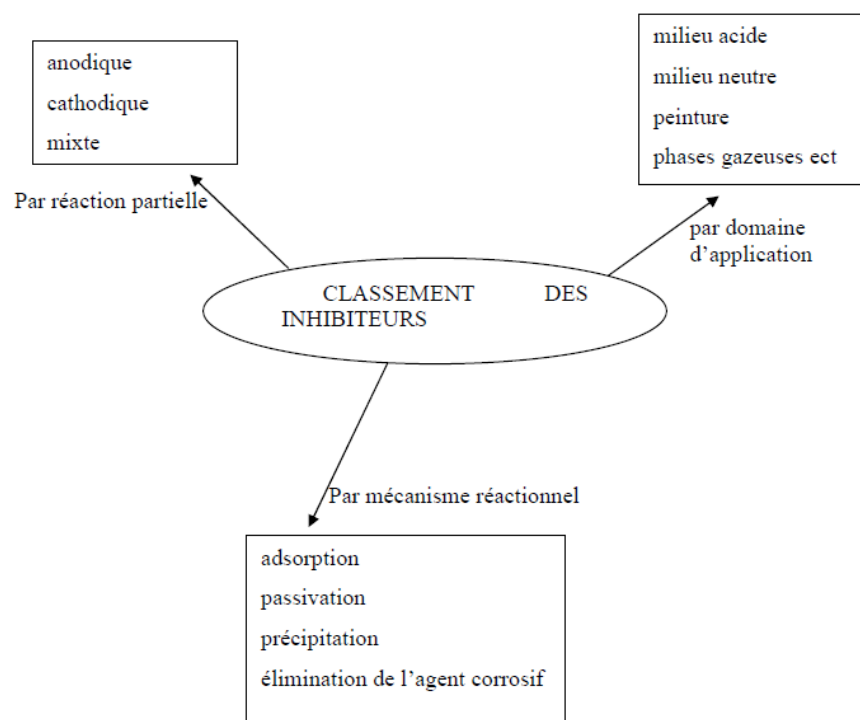


Figure 1.4. Classement des inhibiteurs [1].

1.4. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [33].

1.4.1. Adsorption des inhibiteurs organiques

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 atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types

d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

L'adsorption physique ou physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer [34,35] :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal ;
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine ;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).

Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal E_{zc}) et de celle de l'inhibiteur. Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. Rosenfeld [36] a ainsi montré dans une étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par des cations ammoniums quaternaires, que l'adsorption de ces derniers était facilitée par celle d'ions Cl^- . Une caractéristique importante de l'adsorption physique est son quasi réversibilité. En effet, les espèces adsorbées physiquement, se condensent rapidement sur le métal mais sont facilement enlevées de la surface (désorption), par exemple par élévation de la température ou par lavage énergétique de la surface.

La chimisorption : ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet

donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Une représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique est donnée par la figure 1.5.

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).

Les complexes de surface se forment eux à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage sur la figure 1.5) [37,38].

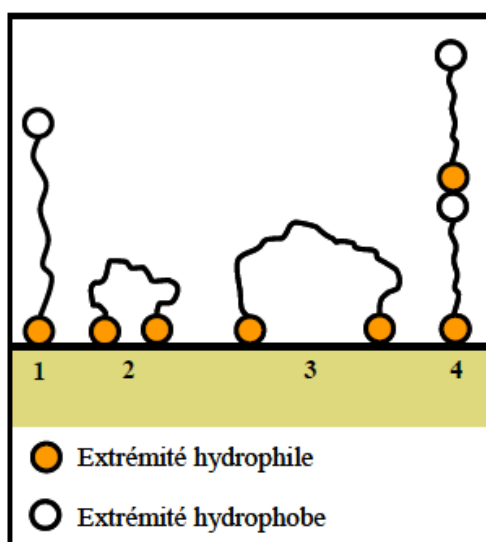


Figure 1.5. Mode d'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique [38].

1.5. Isotherme d'adsorption [13]

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de sa concentration, à température constante. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans

la détermination des mécanismes d'adsorption. Les plus connus sont les isothermes de: Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

1.5.1 Isotherme de Langmuir

○ Hypothèses de base

Les hypothèses de ce modèle sont:

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

○ Test de l'équation de Langmuir

Lors de l'adsorption chimique, le taux de recouvrement (θ) varie en fonction de temps et la réaction mise en jeu est la suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction :

$$K = \frac{C_{\text{adsorbât}}^s}{C_{\text{sl}}^s \times C_{\text{adsorbât}}^s} \quad (1.2)$$

s : Phase superficielle

sl : Sites libres

Or la fraction des sites superficiels occupés (θ) est égale à la quantité adsorbée rapportée à la quantité maximale :

$$\theta = \frac{n_{\text{adsorbée}}}{n_m} = \frac{n_{\text{adsorbât}}}{n_{\text{sl}}^s + n_{\text{adsorbât}}^s} \quad (1.3)$$

Où n_m est le nombre de mole maximal qu'on peut adsorber sur la surface (monocouche au maximum).

De (1.2) et (1.3) :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{C^s_{\text{adsorbât}}}{C^s_{\text{sl}}} \Rightarrow K = \frac{\theta}{(1 - \theta) C^s_{\text{adsorbât}}}$$

$$\Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = K C^s_{\text{adsorbât}} \quad (1.4)$$

Et d'après la loi d'Arrhenius : $K = A \exp(-E_a/RT)$ ou A est une constante indépendante de la température et E_a est l'énergie d'activation du processus d'adsorption.

$$\Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = A C^s_{\text{adsorbât}} \exp(-E_a / RT) \quad (1.5)$$

I.5.2. Isotherme de Temkin

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour d'écrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement (θ) varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur, selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption est inversement proportionnelle à θ et on a :

$$\Rightarrow \theta = \frac{1}{f} \text{Ln} \frac{1 + b C}{1 + \exp(-f)} \quad (1.6)$$

Où b est une constante et f un paramètre d'énergie défini par :

$$f = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G)}{d\theta} \quad (1.7)$$

I.5.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante : [39]

$$\ln [\Theta / C (1 - \Theta)] = \ln K + 2 \Theta a \quad (1.8)$$

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.

I.6. Energie libre d'adsorption

La variation de l'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (1.13).

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R T \ln (55.5K) \quad (1.9)$$

Les paramètres thermodynamiques $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [40] :

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

ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

1.7. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur. Dans la mesure où ils sont correctement interprétés, ces essais permettent l'étude de la vitesse des processus de corrosion, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes [41,42]:

1.7.1. Méthodes Stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

1.7.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion. Il correspond à la différence de potentiel entre la solution et le métal. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution.

1.7.1.2. Méthode de Tafel

Cette méthode 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. Elle utilise les portions de la courbe [$\text{Log } |i| = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique).

1.7.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (R_p)

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice des molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. Si les mesures sont faites au voisinage du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary [43] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3 \times I_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (1.11)$$

b_a et b_c étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique. La pente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} peut être déterminée expérimentalement. Elle a les dimensions d'une résistance, d'où le nom donné à la méthode. Plus la valeur de $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ est élevée, et plus la valeur de I_{corr} est faible.

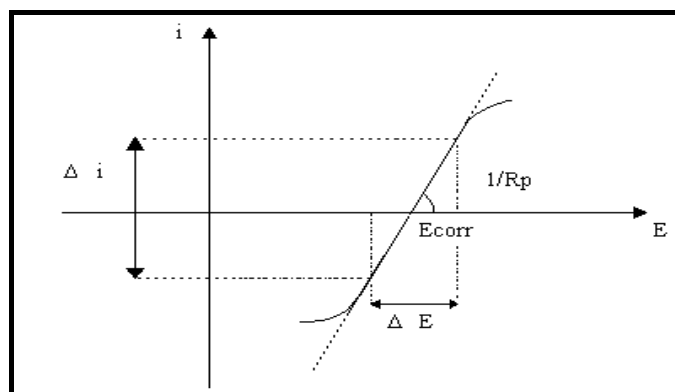


Figure 1.6. Courbe de polarisation.

1.7.2. Méthodes transitoires :

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique

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 [41].

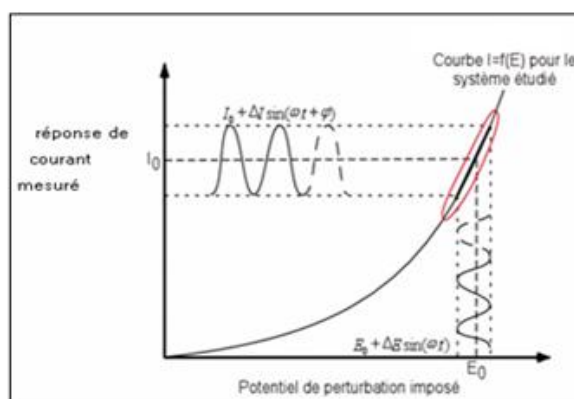


Figure 1.7. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_0, I_0)$ [44].

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 1.8).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) ;$$

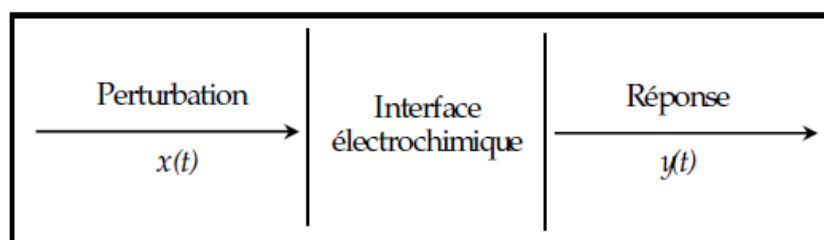


Figure 1.8. Schéma d'une fonction de transfert.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique :

- Les diagrammes de Bode.
- Le diagramme de Nyquist, (le graphe de Nyquist correspondant au circuit de Randles est représenté dans la figure 1.9).

Chapman et Stern [41,45], le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 1.9, appelé circuit de Randles généralisé.

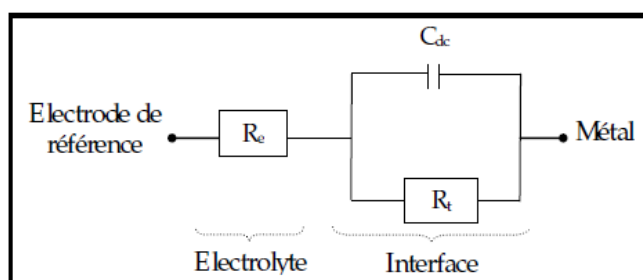


Figure 1.9. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple
(Cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

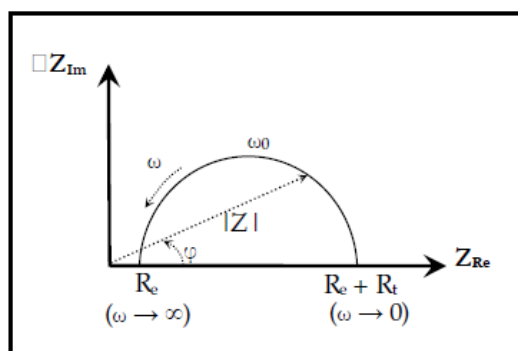


Figure. 1.10. Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

1.7.3. 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 ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. D'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS) peuvent être utilisées.



Figure 1.11. Dispositif expérimental de la gravimétrie.

CHAPITRE 2

SYNTHESE DES TENSIOACTIFS CATIONIQUES ET CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

2.1. Les tensioactifs

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules organiques, amphiphiles [46] d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) [47].

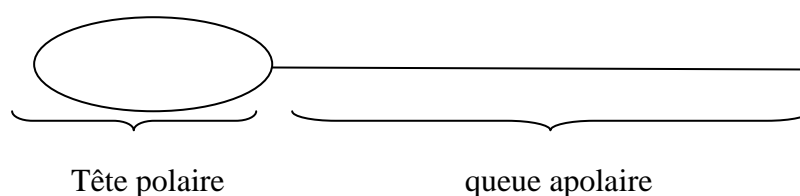


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un tensioactif [47].

2.1.1. Classification des tensioactifs [48]

On a pris l'habitude de classer les surfactifs d'après le comportement ionique de leurs molécules dissoutes dans l'eau. Cette classification conventionnelle considère les surfactifs:

- ✓ Anioniques ;
- ✓ Cationiques ;
- ✓ Amphotères ;
- ✓ Non ioniques.

2.1.2. Les propriétés fondamentales [46]

Les surfactifs sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe polaire et un groupe apolaire. C'est leur dualité polaire-apolaire qui confère aux surfactifs leur caractère amphiphile. Ce terme a été fabriqué par Winsor à partir des racines "amphi" et "philos" et signifie textuellement : qui possède une affinité des deux côtés, c'est-à-dire vis à vis des substances polaires et apolaires. Cette structure particulière des surfactifs leur confère deux propriétés fondamentales qui sont responsables de pratiquement toutes les propriétés des

systèmes qui contiennent ces substances : leur adsorption aux surfaces ou aux interfaces, et leur association poly moléculaire sous forme de micelles ou autres structures.

2.1.2.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène spontané qui produit une diminution d'énergie libre du système. L'adsorption est un phénomène dynamique auquel s'oppose la désorption. L'équilibre adsorption-désorption s'établit en quelques minutes ou quelques heures suivant les cas, et crée la surface ou l'interface de moindre énergie.

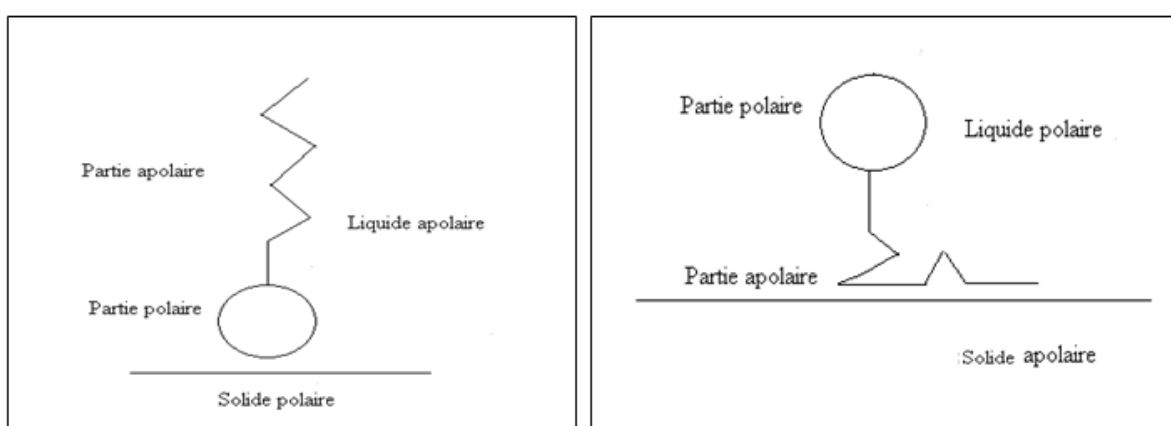


Figure 2.2 : Adsorption d'une molécule de surfactif sur une surface solide [46].

2.1.2.2. Association

La deuxième propriété fondamentale des surfactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, en abrégé CMC. La micelle est une structure de type polymère, dans laquelle les molécules de surfactifs possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. En solution aqueuse la force motrice de la micellisation est l'effet hydrophobe, c'est-à-dire la soustraction de la queue lipophile du milieu aqueux. Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de surfactifs : leur pouvoir solubilisant.

La figure 2.3 montre la variation de la concentration d'hydrocarbure solubilisé dans une solution de surfactif en fonction de la concentration de ce dernier. On constate qu'à partir de la CMC, la solubilisation augmente considérablement grâce à la migration d'hydrocarbure au centre apolaire des micelles.

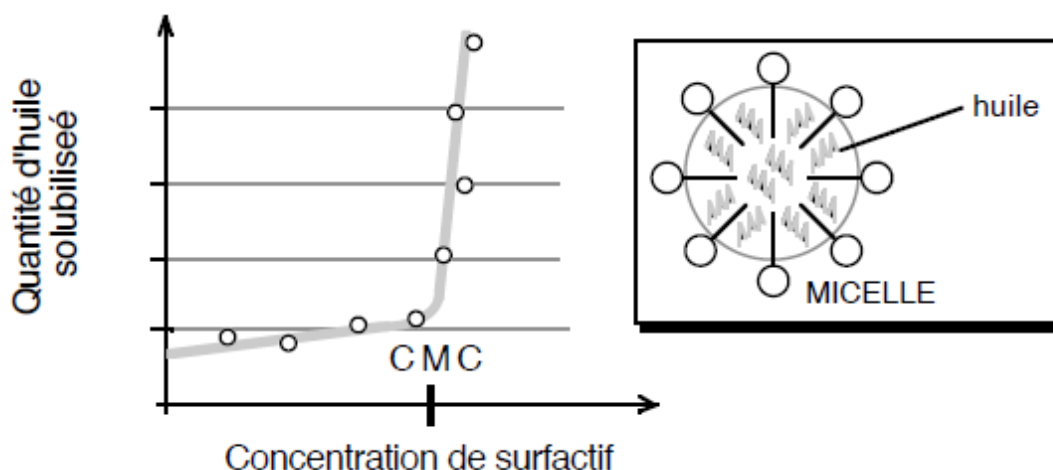


Figure 2.3 : Solubilisation d'huile dans une solution de surfactif, montrant le changement qui se produit lors de la formation des premières micelles [46].

2.1.3. Les tensioactifs cationiques

Les surfactifs cationiques représentent, en ce qui concerne la production, seulement 6% du total, loin derrière les surfactifs anioniques et non ioniques. Toutefois, ils sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières. Ils ne sont ni bons détergents, ni bons agents moussants, et ne peuvent pas s'employer dans des formulations qui contiennent des surfactifs anioniques, sauf exception des surfactifs azotés non quaternisés. Par contre ils possèdent deux propriétés tout à fait exceptionnelles. D'une part leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait 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 et des inhibiteurs de corrosion [46]. La charge positive qu'ils confèrent à la surface sur laquelle ils s'adsorbent en fait également de bons dispersants de particules solides. On les utilise comme émulsifiants-dispersants de bitume, de peintures asphaltiques, d'encres, de pigments, de pâtes à papier, etc. D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. On les utilise dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants-antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage stérilisant dans l'industrie alimentaire, en particulier l'industrie laitière. On pulvérise des solutions diluées (0,5 %) de surfactifs cationiques pour stériliser les instruments et emballages pharmaceutiques et alimentaires.

Les surfactifs cationiques de chaîne linéaire les plus utilisées sont des amines grasses, leurs sels et leurs dérivés quaternaires. En fait, les amines ne sont pas des cationiques, mais des non ioniques. Toutefois on les range dans la catégorie des cationiques parce qu'à leur pH d'utilisation (acide), elles forment des sels qui sont des ammoniums cationiques. On parle d'amine primaire, secondaire ou tertiaire selon les liaisons atomiques d'azote à 1, 2 ou 3 groupes alkyles. Si l'azote possède 4 liaisons, on a un ammonium, si ces 4 liaisons sont avec des atomes de carbone, on a un ammonium quaternaire [46].

Parfois le type de surfactif ou l'insuffisance d'action labilisante à l'interface, favorisent la formation de structures lamellaires stratifiées (voir figure 2.4) souvent appelées cristaux liquides. D'autres structures plus au moins organisées produisent des solutions gélifiées.

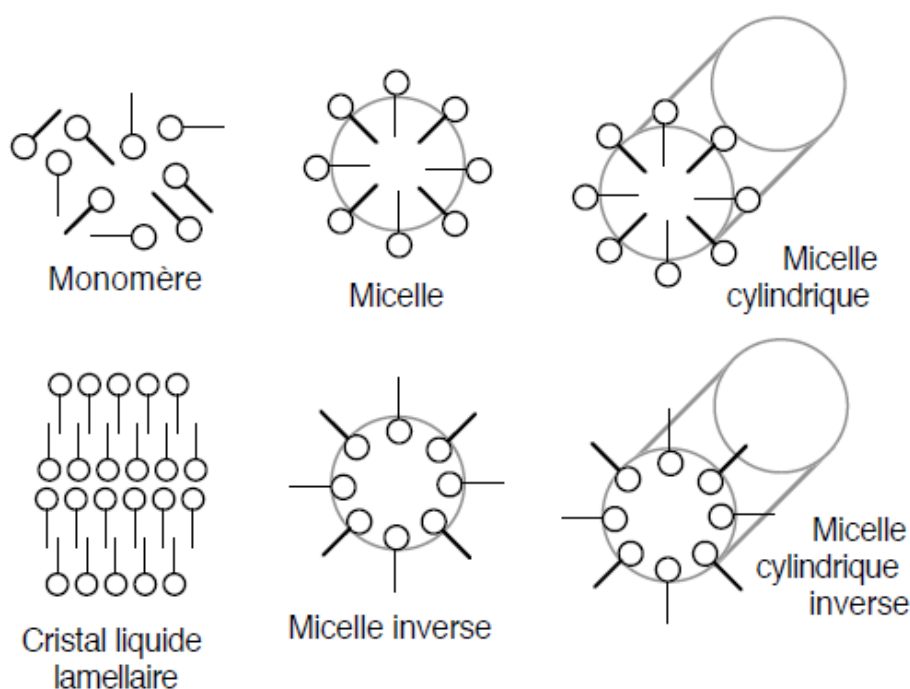


Figure 2.4 : Différentes structures d'association de surfactifs [46].

2.1.4. L'inhibition de corrosion de nature tensioactive

L'application des tensioactifs cationiques comme inhibiteurs de corrosion de métal a été largement étudiée en acide chlorhydrique plus que dans un acide sulfurique, en raison de meilleure inhibition des tensio-actifs en HCl que dans les solutions acides sulfuriques [49]. Des agents tensioactifs sont employés comme inhibiteurs de corrosion, ces agents peuvent

être employés seuls ou dans les mélanges avec d'autres composés pour améliorer leur exécution comme inhibiteurs.

✓ Des agents tensioactifs peuvent être employés seuls :

N Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB), un tensioactif cationique, a été employé comme un inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans une solution contenant les ions chlorures [50].

Ortho phenylenediamine (OPD), un tensioactif non ionique, a été employé comme un inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu chlorhydrique [51]. Plusieurs études des mélanges d'agents tensioactifs se sont concentrées sur le synergisme dans la micelle et la formation de couche unitaire à l'interface (air- l'eau).

✓ Des agents tensioactifs peuvent être employés dans les mélanges :

Abdel Fatah et Ahmed [52], montrent que des tensioactifs peuvent être employés comme inhibiteurs de corrosion, en combinaison avec d'autres composés, tels que les tans-cinnamaldehyde ou 1-phényle-2-propyne, pour améliorer leur exécution comme inhibiteurs.

Des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés pour empêcher la dissolution du métal pendant son nettoyage des oxydes et d'autres matériaux adhérents. En outre, les inhibiteurs de corrosion peuvent être des liquides ou sous forme de poudre qui réduit effectivement le taux de corrosion par l'adsorption sur la surface du métal [53].

Osman [54], a observé une augmentation d'action inhibitrice quand la concentration de l'agent tensioactif de la solution corrosive approche à la concentration critique en micelle (CMC).

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les tensioactifs non ionique, cationique et anionique en eau de mer a été évaluée par la méthode de perte de poids, corrélée avec des mesures d'adsorption et l'analyse des rayons X. À la concentration très basse en agent tensioactif anionique, la corrosion est inhibée dans une certaine mesure par l'adsorption des molécules d'agent tensioactif sur la surface en acier [50,55].

2.1.5. Sel d'ammonium quaternaire utilisé comme inhibiteur de corrosion en milieu acide

Les sels d'ammonium quaternaire (SAQ) sont largement utilisés dans beaucoup d'industries, par exemple, dans la conservation du bois, et dans les produits antibactériens. Du point de vue technologique, il y a un besoin fort de concevoir et synthétiser des (SAQ) avec des propriétés bien choisies. On estime que le nombre de combinaisons potentielles de cation/anion en sel d'ammonium quaternaire est de 1018. Actuellement, seulement 500 composés sont disponibles dans le commerce. Par conséquent, les rapports entre la structure chimique des sels et leurs propriétés semblent avoir un intérêt de points de vue technologique et scientifique [56].

Quelques auteurs [57], ont rapporté que les composés d'ammonium quaternaire de N-N-alkyl empêchent la corrosion de l'acier en milieu acide. Ils ont attribué l'effet de ces composés à l'augmentation de la portée alkylique ou à l'influence des groupes actifs. La même observation a été rapportée par Arab et Noor [58], qui ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier par un certain iodure de S-alkylisothiouranium.

Les sels d'ammonium quaternaires sont des tensioactifs cationiques de grandes performances inhibitrices de corrosion acide de l'acier [59], tels que : iodure de benzyltriméthylammonium, hydroxyde d'ammonium quaternaire, bromure de mono et dicationique benzothiazolammonium quaternaire, chlorure de nitrotétrazolium, Bromure de triazolyltétrazolium, bis(p-(bromure de N,N,N-octyldiméthylammonium) benzylidène) benzène-1,4-diamine, bis(p-(bromure de N,N,N-décyldiméthylammonium)-benzylidène) benzène-1,4-diamine, bis(bromure de p-(N,N,N-décyldiméthylammonium) benzylidène) benzène-1,4-diamine. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ce phénomène est assuré par les ions d'ammonium chargés positivement en regard de la surface du métal chargée négativement [60].

Les sels d'ammonium quaternaires sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières :

✓ Leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement, ainsi que leur grande solubilité dans l'eau. On les utilise dans de nombreux domaines : catalyse organique, traitement des eaux, protection de l'environnement, etc [61]. Les composés N-alkyl ammonium quaternaire sont considérés comme de bons inhibiteurs de corrosion acide de l'acier. Ceci est attribué à la formation de la couche absorbée des ions d'ammonium chargés positivement sur la surface du métal chargée négativement.

✓ Leur pouvoir bactéricide : Ces sels se caractérisent par une affinité importante vis-à-vis des tissus, et contrairement aux antiseptiques habituels ils n'ont pas d'action destructive et mortifiante sur les tissus normaux. Les ammoniums quaternaires peuvent être utilisés selon la dose soit comme agents bactériostatiques, soit comme agent bactéricides. A faible dose, le cation de l'ammonium quaternaire se fixe sur les groupements acides de la membrane de la bactérie, il y a alors formation d'un complexe électriquement neutre. Certains groupements chimiques indispensables à la vie de la cellule sont neutralisés, l'action est bactériostatique. Pour de plus fortes concentrations, la membrane de la bactérie se disloque et éclate, l'action devient bactéricide [61].

2.2. Synthèse assistée par micro-ondes

La technologie des micro-ondes est une méthodologie très commode, sûre et rapide. La synthèse assistée par micro-ondes (MAOS) est très utilisée dans la recherche chimique aujourd'hui. Le chauffage par micro-ondes est une méthode qui ramène les temps de réaction de jours ou d'heures aux minutes ou aux secondes.

L'irradiation par micro-ondes a été de plus en plus employée comme un outil synthétique dans un grand nombre d'études [62].

2.2.1. Présentation générale du chauffage par micro-ondes

La région micro-ondes dans le spectre électromagnétique se situe entre 1 cm et 1 m. La fréquence admise par la législation internationale pour les utilisations courantes est de 2,45 GHz (longueur d'onde de 12,2 cm) ce qui correspond à la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de puissance de 600 à 800 W. Cette fréquence permet d'éviter les interférences avec les radars et les télécommunications [63].

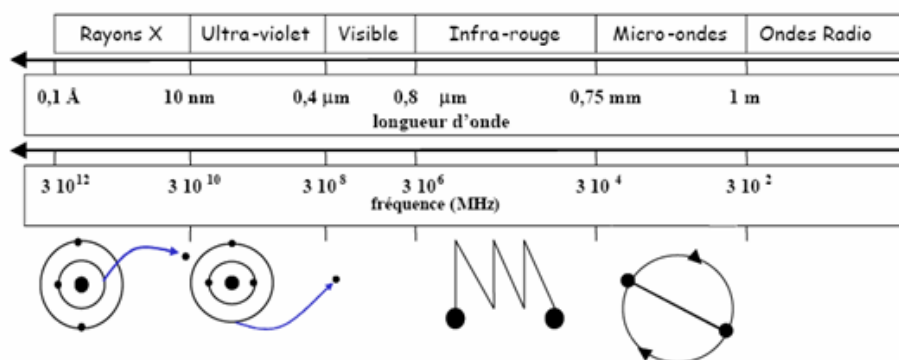


Figure 2.5 : Le spectre électromagnétique [64].

L'énergie quantique mise en jeu peut être quantifiée par la loi de Planck [65] :

$$E = h.c \leq 1,25 \text{ J.mol}^{-1}$$

E : énergie d'activation des molécules.

h : constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière.

Dans une réaction chimique, l'étape intermédiaire a une énergie supérieure à l'énergie des réactifs de départ. Pour que la réaction ait lieu, il faut donc fournir l'énergie nécessaire pour que le système passe cette barrière énergétique, et cette activation résulte de deux contributions. L'une purement thermique par l'agitation moléculaire causée par l'inversion des dipôles, et l'autre d'origine électrostatique résultant d'interaction de type dipôle-dipôle entre les molécules polaires et le champ électrique.

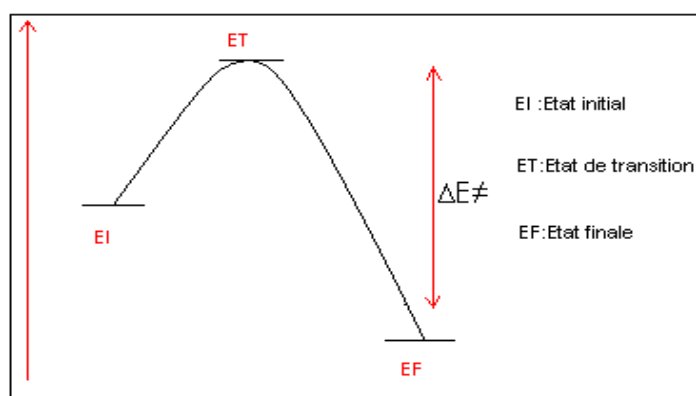


Figure .2.6 : Représentation de l'énergie d'activation [65].

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique, tend à désorganiser l'alignement.

Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-

ondes ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent comme le montre la figure 2.7 [65].

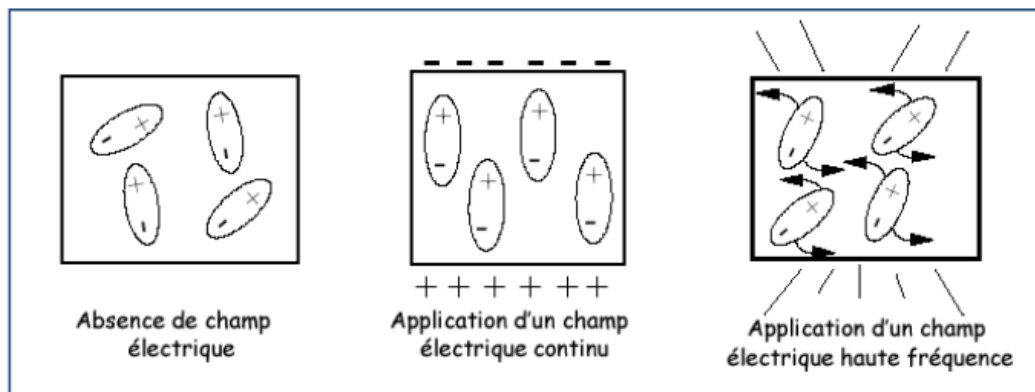


Figure 2.7 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes.

2.2.2. Appareillage [66,67]

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : les génératrices micro-ondes, le guide d'onde et la cavité micro-ondes.

- ✓ Génératrices (le magnétron) : c'est une diode thermoïonique composé d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu E_0 .
- ✓ Le guide d'onde : permet convoyeur et de guider les ondes émises par le magnétron.
- ✓ L'applicateur : est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode.

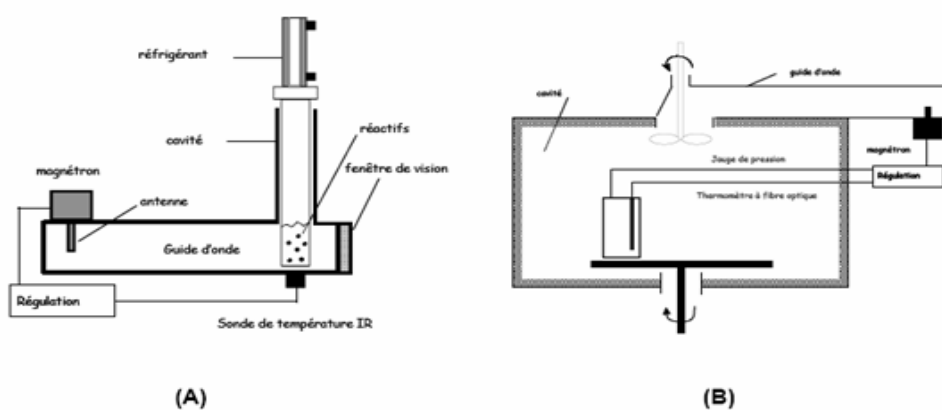


Figure 2.8 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B) [66].

2.2.3. Domaine d'application

Le domaine d'application du chauffage micro-ondes en chimie est à l'heure actuelle très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique, synthèse de composés d'intercalation, synthèse de composés de coordination, synthèse à l'état solide.

Actuellement, l'application du chauffage micro-ondes dans les synthèses chimiques s'oriente vers deux voies de recherche :

- La première est la réalisation des réactions chimiques difficiles ou impossibles avec d'autres méthodes permettant d'accéder à des niveaux thermiques et/ou des temps de réactions considérablement réduits.
- La seconde voie est la mise en évidence d'une activation spécifique par les micro-ondes. Les effets observés par rapport à un chauffage classique posent la question de savoir si ce sont les gradients de températures enregistrés qui sont à l'origine de ces différences ou si une activation au niveau moléculaire est possible.

2.2.4. Avantages spécifiques des micro-ondes

L'activation des réactions chimiques par micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolets et visibles [66].

Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation de réactions chimiques sont :

- Les temps de réactions sont le plus souvent de quelques minutes.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces, notamment avec les mauvais conducteurs de chaleur.
- Un chauffage à cœur sans gradient de température (homogène) avec un transfert rapide de l'énergie dans toute la masse sans surchauffe superficielle.
- La pureté de produit est accrue, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale, par exemple, la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argile) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Facilité d'utilisation : régulation de puissance aisée, arrêt et mise en route instantanés.

2.3. La catalyse par transfert de phase

La catalyse par transfert de phase (CPT) est appliquée largement dans la synthèse des produits chimiques organiques dans les systèmes (liquide-liquide) et dans les systèmes (solide-liquide). Il existe des agents de transfert de phase qui ajoutés au système à des quantités catalytiques appréciables, facilitent le transfert interphase des espèces, faisant des réactions entre les réactifs dans l'un des deux phases miscibles [67].

La catalyse par transfert de phase est maintenant établie comme technique synthétique souple et importante dans la chimie organique. Les méthodes synthétiques utilisant des catalyseurs par transfert de phase ont été décrites par Brak, Dehmlow, Weber et Gokel en 1977, Freedman en 1986 et Starks en 1994. L'un des soucis principaux en employant un catalyseur par transfert de phase (CPT) en forme soluble est que sa séparation du mélange de la réaction doit être facile.

Il y a beaucoup de types de catalyseurs par transfert de phase, tels que des sels d'ammonium quaternaire et de phosphonium, des éthers de couronne, des cryptant, etc. Parmi ces derniers, les sels d'ammonium quaternaire sont les meilleurs et les plus employés couramment dans l'industrie. Des catalyseurs par transfert de phase sont chimiquement liés par la réaction de chlorométhylation, suivie de la réaction avec de l'amine ou la phosphine de tri alkyl [68,69].

2.3.1. Principe et mécanisme de catalyse par transfert de phase

Un catalyseur par transfert de phase est un catalyseur servant à transférer une espèce chimique d'une phase à une autre. Habituellement il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase organique afin de faciliter une réaction chimique [70]. Les composés chimiques utilisés sont le plus souvent des sels d'ammonium quaternaire, comme les sels de tétra butyle ammonium[71]. Certaines réactions se déroulent en système biphasique, avec deux solvants, généralement l'eau et un solvant organique. Soit une réaction qui se déroule en phase organique mais qui nécessite un réactif n'étant pas soluble en milieu organique, ainsi il est nécessaire de l'amener dans la phase organique. On utilise pour ceci un agent de transfert de phase, généralement des amines quaternaires solubles à la fois en milieu aqueux car polaire mais aussi en milieu organique puisque possédant des chaînes aliphatiques : (R_4N^+, X^-) . Cet agent va transférer l'agent réactif de la solution aqueuse vers la solution organique (1). La réaction se déroule (2), puis l'agent de transfert de phase retourne en solution aqueuse afin de se régénérer (3).

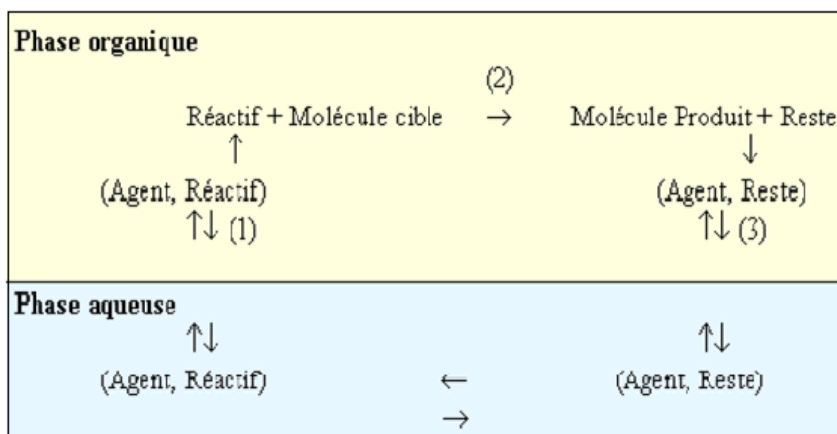


Figure 2.9 : Mécanisme réactionnel de la catalyse par transfert de phase [72].

2.3.2. Applications

Il existe des avantages et des inconvénients :

- ✓ Les avantages de ces réactions sont une sélectivité accrue dans certains cas.
- ✓ L'inconvénient principal du (CPT), particulièrement dans des applications commerciales, est la nécessité de séparer le catalyseur de la phase organique de son produit [72].

2.4. Synthèse bibliographique

L'utilisation des micro-ondes dans la synthèse organique est récente. Un certain nombre d'études ont récemment rapportées l'utilisation du chauffage par micro-onde dans les systèmes de catalyse par transfert de phase.

March [73], montre que l'activation par micro-ondes est possible, même lorsqu'on utilise les micro-ondes dont la longueur d'onde est très fortement limitée par les règlements. En outre cette activation est plus efficace lorsque les micro-ondes sont utilisées concomitamment avec un catalyseur par transfert de phases, surtout s'il est de nature cationique. Il est également souhaitable que la puissance dégagée par les micro-ondes est entre 2 et 100 W par gramme de mélange réactionnel. Les meilleurs catalyseurs par transfert de phases utilisables sont en général des oniums, c'est-à-dire ce sont des cations organiques dont la charge est supportée par un métalloïde. Parmi les oniums, il convient de citer les ammoniums, les phosphoniums, les sulfoniums.

D'autres catalyseurs par transfert de phases que ceux évoqués précédemment peuvent être utilisés dès lors que ces catalyseurs sont chargés positivement.

March a montré encore que l'action des micro-ondes sur les oniums en présence d'une forte quantité de fluorures était extrêmement néfaste à la survie de ce catalyseur de transfert de phases, donc la présence d'anions moins agressifs vis-à-vis des oniums tels que, par exemple, le chlorure, permettait la stabilisation dudit oniums. Les oniums représentent en général 1 à 10 %, de préférence de 2 à 5% en moles du fluorure, les réactifs préférés sont les tétraalcoylammoniums de 4 à 28 atomes de carbone, de préférence de 4 à 16 atomes de carbone. Il convient aussi de mentionner les phosphoniums et notamment les phénylphosphoniums qui présentent l'intérêt d'être stables et relativement peu hygroscopiques, toutefois ces derniers sont relativement coûteux [73].

CHAPITRE 3

DEMARCHE EXPERIMENTALE

3.1. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir de coupes pétrolières et leur caractérisation

3.1.1. Matière première et réactifs

3.1.1.1. Matière première

Les coupes pétrolières connues par : platformat (PF), kérosène (KE) et solvant léger (SL), utilisées comme matières première de synthèse, ont été récupérées de la raffinerie d'Alger. Ces coupes ont été caractérisées par UV et IR.

3.1.1.1.2. Réactifs chimiques

Quelques propriétés des réactifs chimiques que nous avons utilisés dans notre travail et leurs origines.

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés et leurs origines.

Produit	Masse molaire (g/mole)	Densité	Origine
Paraformaldéhyde	30.03(monomère)	0.88	Fluka
HCl (37.5%)	36.47	1.19	Cheminova
Pyridine	79.40	0.981	Fluka
Triméthylamine ((C ₂ H ₅) ₃ -N)	101.19	0.725	BDH
Acétone	58.08	0.789	Panreac Quimica
Ethanol (96%)	46.07	0.805	Panreac Quimica
triméthylammonium Bromide (CTAB) C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.46	1.62	Panreac Quimica
Triméthylammonium chloride (CTAC) C ₁₉ H ₄₂ BrN /commercial	320.01	1.10	Alfa Aesar
Triméthylammonium chloride (CTAC) synthétique	320.01	1.10	Panreac Quimica
Diméthylformamide (DMF) C ₃ H ₇ NO	73.10	0.95	Prolabo

3.1.2. Synthèse des tensioactifs cationiques

3.1.2.1. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire sous irradiation micro-onde

3.1.2.1.1. 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 simple peut être réalisée en présence de para formaldéhyde et l'acide chlorhydrique (figure 3.1)

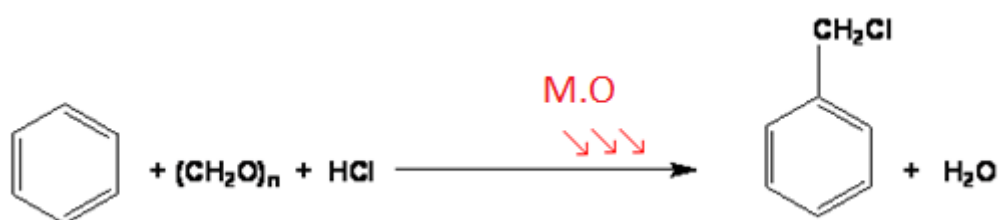


Figure 3.1 : Réaction de chlorométhylation sous irradiation micro-onde.

- Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, on mélange 4g de paraformaldéhyde, 15 mL de HCl et 50 mL de Platformat. On place ce mélange dans le réacteur micro-onde. On suit la réaction de chlorométhylation en fonction du temps et de la puissance de chauffe. Le produit final de chlorométhylation est analysé par spectroscopie FTIR.

3.1.2.1.2. Test de pyridine

La présence de groupe chlorométhylé (-CH₂-Cl) peut être confirmée par le test de pyridine, en suivant les étapes données sur la figure.3.2.

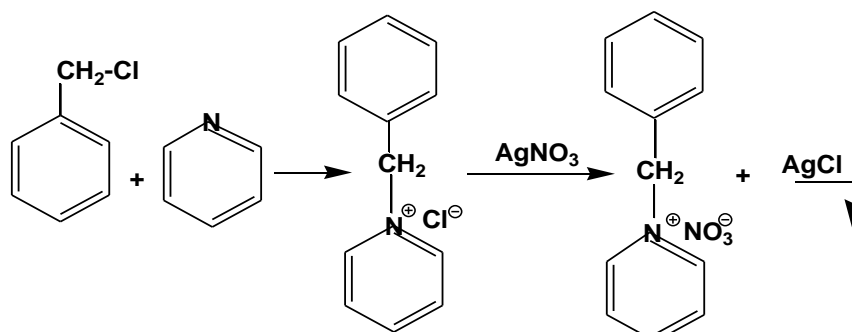


Figure 3.2 : Test de pyridine.

L'apparition d'un précipité de couleur blanche d'AgCl témoigne de l'existence de groupement chlorométhylé.

- Mode opératoire

Dans un ballon de 50 mL, on mélange 10 mL d'une solution du produit à tester à une concentration arbitraire, 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 le sel dans l'eau. On sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation. On ajoute par goutte à goutte le AgNO₃ à la solution aqueuse jusqu'à apparition d'un précipité blanc de AgCl, d'où la présence du groupement chlorométhylé.

3.1.2.1.3. Réaction de quaternation

La quaternation est une réaction de substitution biomoléculaire (S_N2) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire. Elle se déroule selon le mécanisme suivant :

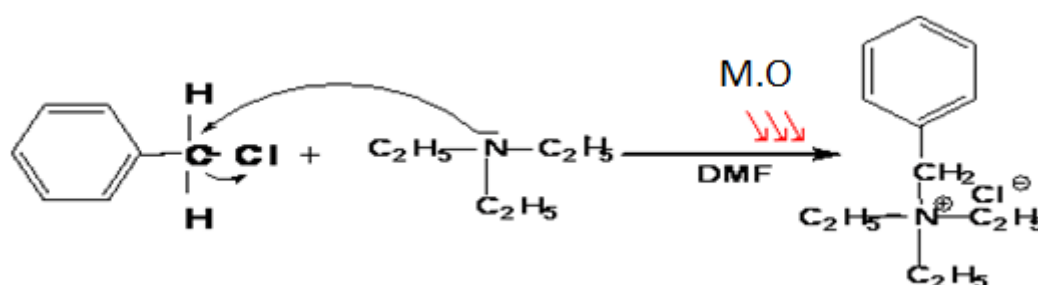


Figure 3.3 : Mécanisme de la réaction de quaternation.

- Mode opératoire

On dissout une quantité de produit obtenu par la réaction de chlorométhylation dans le N-diméthylformamide et une quantité de triméthylamine. Le produit est placé dans le réacteur micro-onde pour nous permettre de suivre la réaction en fonction du temps et de la puissance.

La figure 3.4, représente le dispositif expérimental employé dans la synthèse sous irradiation micro-onde.

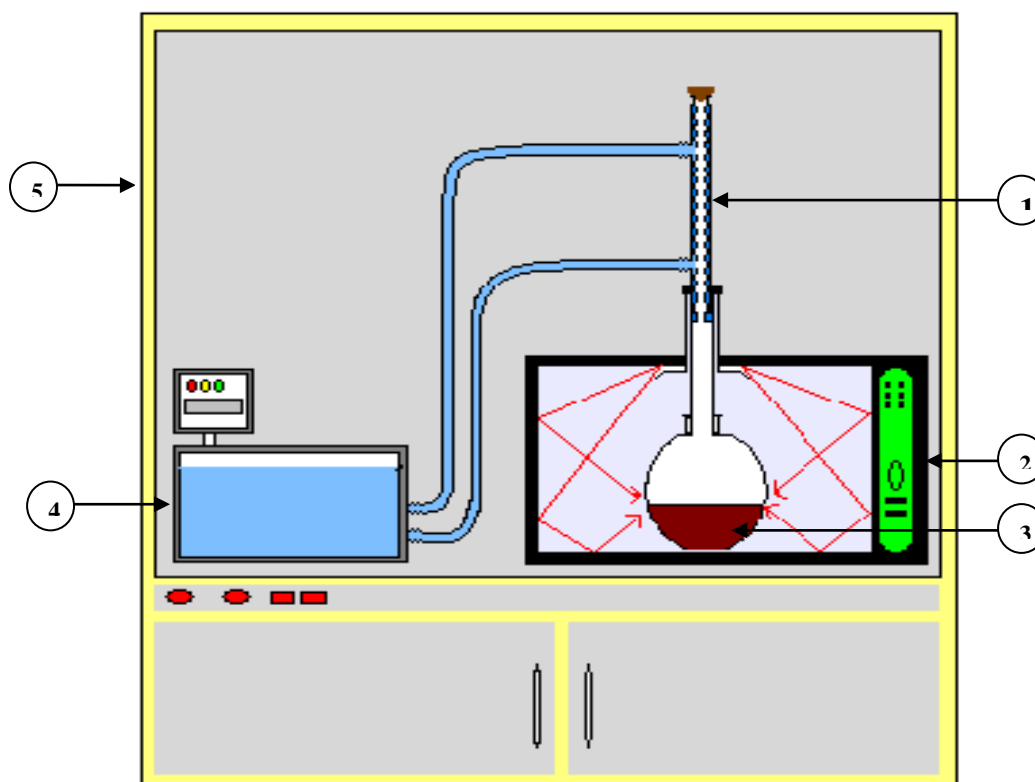


Figure 3.4 : Dispositif proposé pour la chlorométhylation et quaternation.

- 1) Réacteur micro-onde. 2) Ballon et réactif. 3) Réfrigérant.
 4) Bain marie. 5) La hotte.

3.1.2.2. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire assistée par la catalyse par transfert de phase (CTP)

Cette partie s'intéresse à l'influence de :

- La quantité de CTAB, CTAC commerciaux et CTAC synthétisé sur la chlorométhylation.
- Le temps de la réaction de chlorométhylation.

3.1.2.2.1. Réaction de Chlorométhylation

- Mode opératoire

Dans un ballon à fond rond, on introduit 4g de paraformaldéhyde et 15 mL HCl, sous agitation pour homogénéiser le mélange. On ajoute une quantité de catalyseur qui varie de

(0,01 à 0,06g) et 50mL de platformat. La température est fixée à 50 °C, pour une durée de 2 heures. A la fin, on obtient deux phases, l'une organique qui contient le chlorométhylé et l'autre aqueuse.

3.1.2.2.2. Réaction de quaternation

- Mode opératoire

Dans un ballon à fond rond, on mélange le chlorométhylé, le diméthylformamide et le triméthylamine, sous chauffage et agitation pendant 1 heure. On récupère le produit final par distillation sous vide afin d'éliminer le solvant et une recristallisation dans un solvant approprié pour purifier le produit de synthèse.

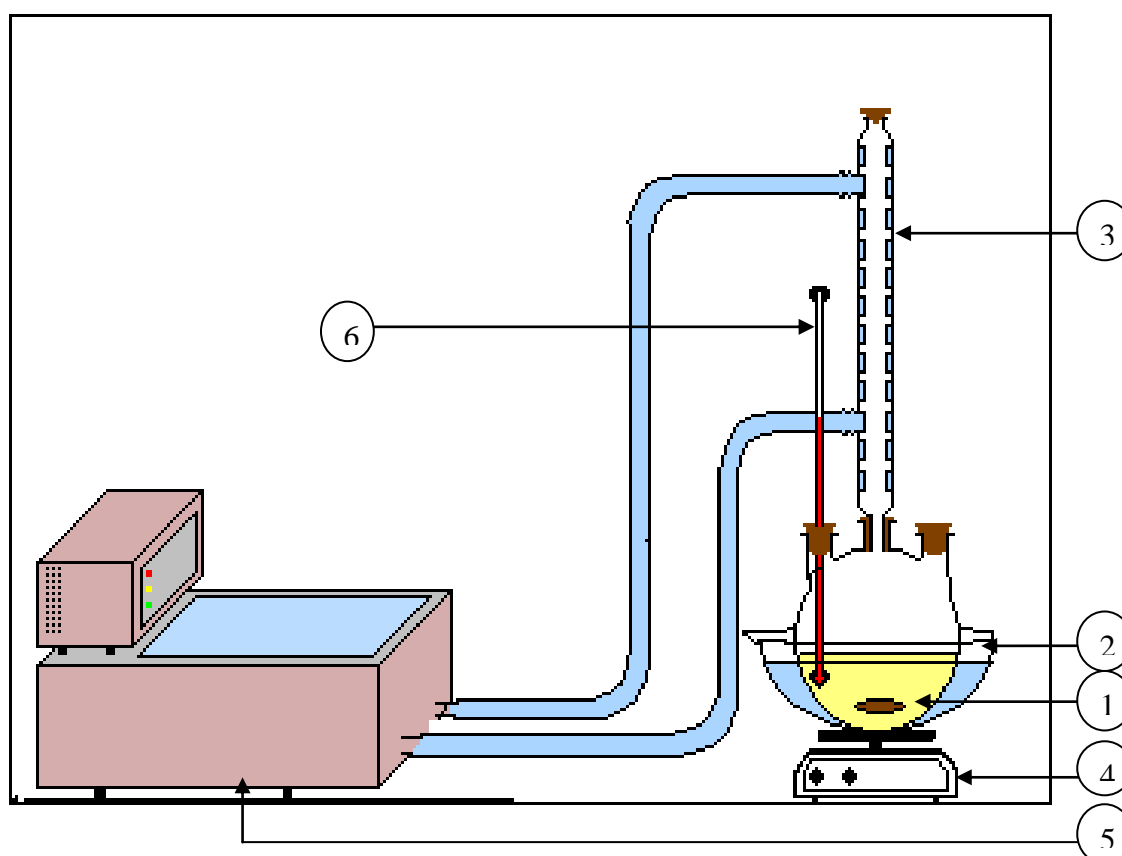


Figure 3.5 : Dispositif expérimental de chlorométhylation et quaternation

- | | | |
|----------------------|------------------|-----------------|
| 1) Ballon tricol | 2) Cristalliseur | 3) Réfrigérant. |
| 4) Plaque chauffante | 5) Bain marie | 6) Thermomètre. |

3.1.2.3. Synthèse des tensio-actifs cationiques par combinaison des deux techniques

Dans cette partie, on a combiné les deux techniques (catalyse par transfert de phase et chauffage par irradiation micro-onde) en vue d'améliorer le rendement de la synthèse.

3.1.2.3.1. Réaction de Chlorométhylation

- Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, on dissout 4g de paraformaldéhyde dans 15mL de HCl, on ajoute 0.03g de Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) et 50 mL de platformat. On fixe la puissance à 300W et la réaction dure 3 min.

3.1.2.3.2. Réaction de quaternation

- Mode opératoire

On ajoute, à 10mL de la phase organique, 20mL de diméthylformamide (DMF) et 10mL de triméthylamine. On met le mélange dans le réacteur micro-onde en réglant la puissance à 300W. Après 3min de réaction, on constate l'apparition d'un dépôt blanc. Après, une purification par l'acétone, on filtre et on sèche dans une étuve sous $T \approx (50-60^{\circ}\text{C})$

Le produit synthétisé est analysé ensuite par spectroscopie infrarouge.

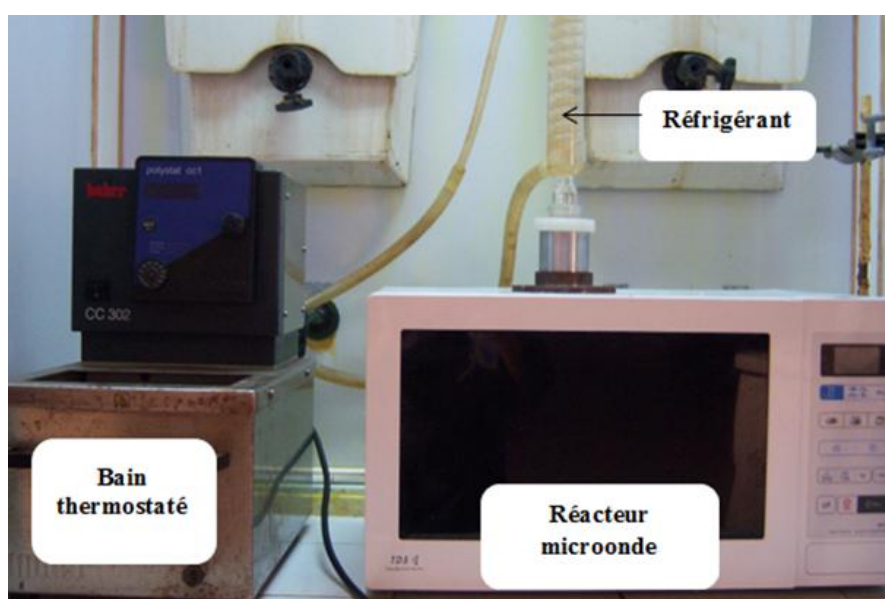


Figure 3.6 : Photo du dispositif expérimental de la synthèse par micro-onde.

3.1.3. Caractérisation des tensioactifs synthétisés

3.1.3.1. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

3.1.3.1.1. Spectroscopie UV

La spectroscopie UV-Visible est indispensable pour une identification de la nature des liaisons et de la détermination de la concentration de composés en solution, mais elle est pauvre en information structurale. La détermination de l'absorption maximale a été réalisée en faisant un balayage des longueurs d'onde. L'appareil utilisé est du type Shimadzu 1700. Des cellules de 1cm^3 ont été remplies de solutions à analyser, très diluées. Etant donné que les solutions sont incolores, le balayage a été effectué dans le domaine de l'UV proche.

3.1.3.1.2. Spectroscopie FTIR

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes appropriées pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Le pastillage de nos produits dans du bromure de potassium nous a permis de caractériser nos tensioactifs synthétisés en utilisant un spectrophotomètre type Shimadzu type FTIR 8900. On a aussi analysé les produits pétroliers par FTIR dans des pastilles de KBr.

3.1.3.2. Caractérisation par des méthodes physico-chimiques

3.1.3.2.1. Détermination de la concentration micellaire critique

La détermination de la concentration micellaire critique peut se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils. Parmi les méthodes les plus rapides et précises, la méthode conductimétrique est la plus appropriée. La concentration micellaire critique a été déterminée en mesurant les conductivités des différentes concentrations. La conductivité est fonction de la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour la mesure est un conductimètre de type CM 35 crison instruments.

3.1.3.2.2. 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 du tensioactif dans la phase aqueuse.

3.2. Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion des produits synthétisés

3.2.1. Matériau

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone type X60 largement utilisé dans l'industrie pétrolière [74]. 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 3.2.

Tableau 3.2 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.

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

3.2.2. Electrolyte

L'électrolyte est une solution acide molaire et de l'eau distillée préparée à partir d'une solution commerciale, acide chlorhydrique (36%), de densité 1.16.

3.2.3. Inhibiteur

Les inhibiteurs étudiés au cours de cette étude sont des tensioactifs cationiques (TCPF, TCSL et TCK) synthétisés.

3.2.4. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique classique en verre pyrex de 300 mL. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique. La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (figure 3.8).

- La contre-électrode est une électrode auxiliaire en platine placée vis-à-vis de l'électrode de travail.

- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.
- L'électrode de travail est un disque en acier au carbone de 0.5 cm^2 de section.

3.2.5. Préparation de la surface de l'électrode de travail

Pour assurer le contact électrique entre l'interface métal/solution et la chaîne de mesure, un fil est soudé au centre de la pièce métallique de forme circulaire. L'ensemble est enrobé d'une résine thermodurcissable (Araldite) à base de méthacrylate de méthyle, de manière à ne laisser exposer à l'électrolyte que la section droite de l'échantillon.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode qui est réalisé à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (280, 400, 600 et 1200 mesh). Après le polissage, l'électrode subit un dégraissage avec de l'éthanol, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. L'échantillon est alors fixé sur le couvercle de la cellule puis immergé rapidement dans l'électrolyte.

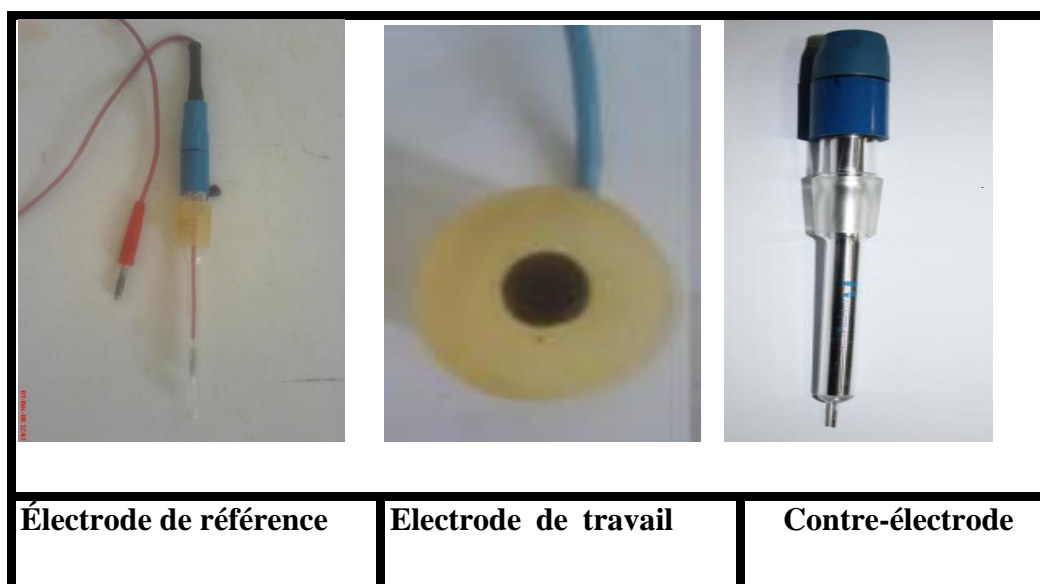


Figure 3.7 : Les électrodes utilisées dans l'étude électrochimique.

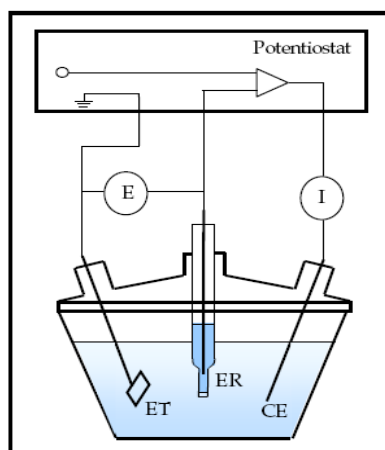


Figure 3.8 : Schéma de la cellule électrochimique.

3.2.7. Chaîne de mesure électrochimique

- Un potentiostat /Galvanostat type : VoltaLab21, PGP201 compact, piloté par logiciel Volta Master 4.
- Un micro-ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données.
- Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes.

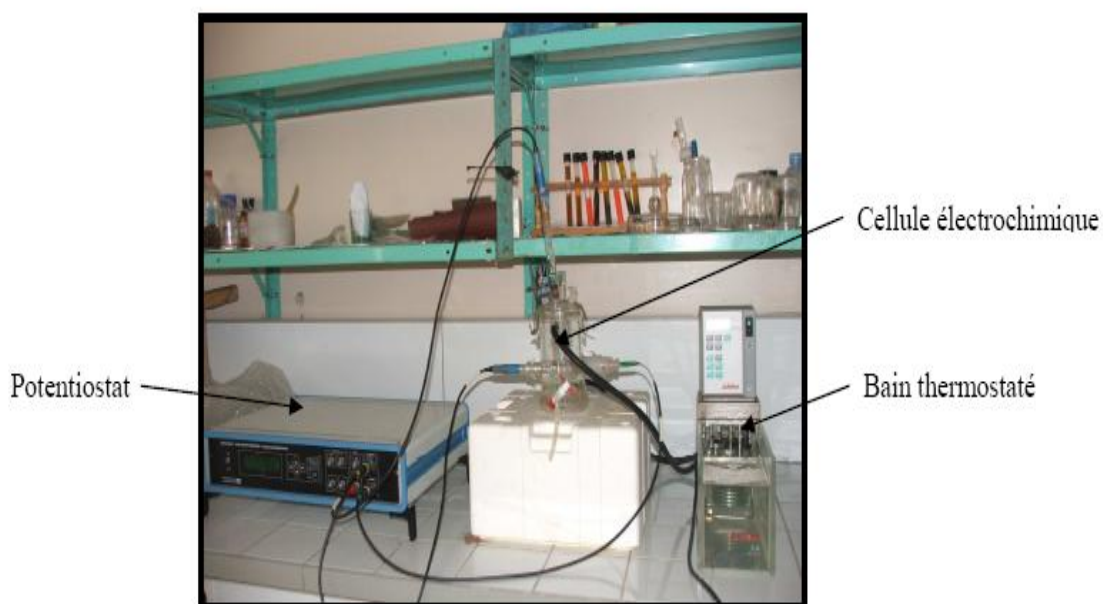


Figure 3.9 : Photo du montage électrochimique.

3.2.8. Etude électrochimique

Pour l'étude du comportement électrochimique de l'acier vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisées.

- ❖ Évolution du potentiel de repos en fonction du temps.
- ❖ Courbes de polarisation (intensité-potentiel) et détermination des droites de Tafel.
- ❖ Courbes de polarisation (densité de courant-potentiel) et détermination de la résistance de polarisation.

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont :

- La mesure du potentiel libre :

Le temps de la stabilisation du potentiel libre de l'acier est 30 minutes.

- La technique de Tafel :

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique de (-150 mV jusqu'à +150 mV), avec une vitesse de balayage égale à $0,5\text{mVs}^{-1}$.

- Méthode de la résistance de polarisation R_p (loi de Stern et Geary) :

Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique de (-20 mV jusqu'à +20 mV), avec une vitesse de balayage égale à $0,2\text{mVs}^{-1}$.

3.2.9. Etude gravimétrique

La méthode gravimétrique a été employée pour étudier les effets de température et de temps sur la corrosion d'acier au carbone dans la solution molaire de HCl, en l'absence et en présence des inhibiteurs. Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesurer la masse ainsi que les dimensions du substrat métallique avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Voir la figure (3.10).



Figure 3.10 : Schéma de l'éprouvette utilisée.

Les éprouvettes sont soumises à un polissage mécanique, à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante (220, 280, 400, 600 et 1200). Les éprouvettes sont dégraissées avec l'acétone avant l'emploi. Les essais sont réalisés dans des béchers de 60 mL, dans chacun on introduit une pince en plastique pour fixer l'éprouvette de telle façon que la surface de l'éprouvette soit en contact avec la solution. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après un certain temps 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.

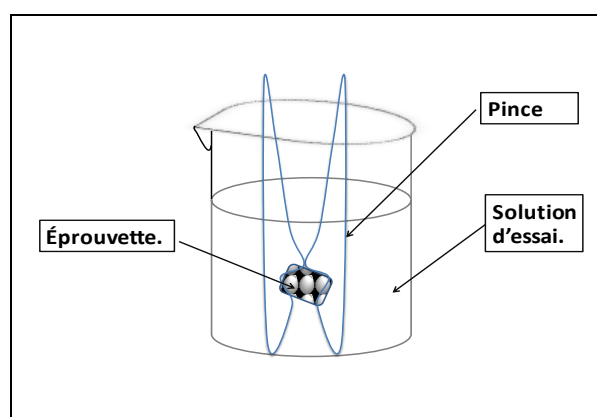


Figure 3.11 : Dispositif utilisé pour la gravimétrie.

L'influence de certains paramètres sur l'efficacité d'inhibition :

- Etude l'effet de concentrations de l'inhibiteur.
- Etude l'effet du temps d'immersion (2, 4, 6 et 24 heures).
- Etude l'effet de la température (20-60°C).

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Synthèse et caractérisation

4.1.1 Caractérisation des produits pétroliers

Analyse des produits pétroliers par spectroscopie

4.1.1.1. Par UV Visible

La figure 4.1 représente les spectres UV qui montrent que le platformat, kérosène et solvant léger, présentent des bandes d'absorption situées dans le domaine (260-280nm), ce qui confirme la présence de noyau aromatiques.

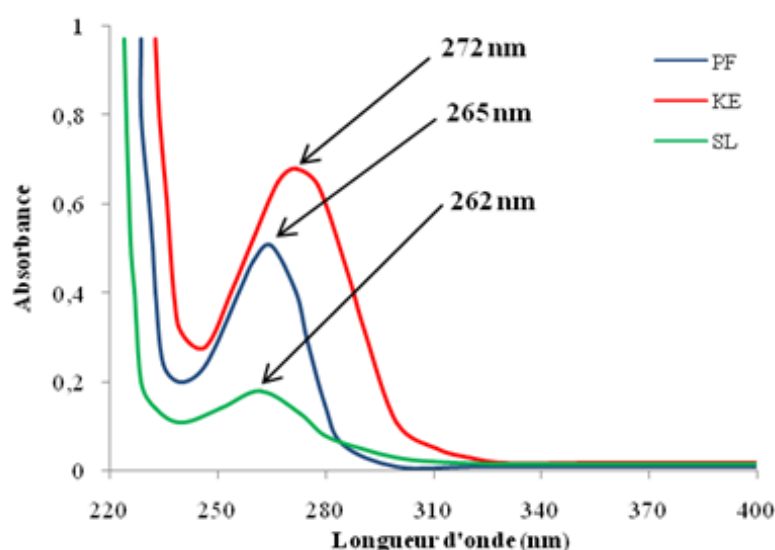


Figure 4.1. Spectres UV des produits pétroliers.

4.1.1.2. Par infrarouge (IR)

Les spectres FTIR des produits pétroliers utilisés comme matière première pour la synthèse obtenus sont reproduits sur les tableaux (B.1 et B.2), données en annexe, où sont mentionnés les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité correspondante aux différentes vibrations des molécules des produits pétroliers. L'existence de ces différentes bandes d'adsorption témoigne de la présence des trois familles d'hydrocarbures (aromatiques, naphéniques et paraffiniques) dans les produits pétroliers utilisés. Les résultats obtenus confirment surtout la tendance paraffinique.

4.1.2. Synthèse du tensioactif cationique

4.1.2 .1. Synthèse par la méthode classique

La synthèse nécessite deux réactions chimiques successives une chlorométhylation et une quaternation.

✓ Réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation est réalisée en présence de paraformaldéhyde et l'acide chlorhydrique (figure 4.2)

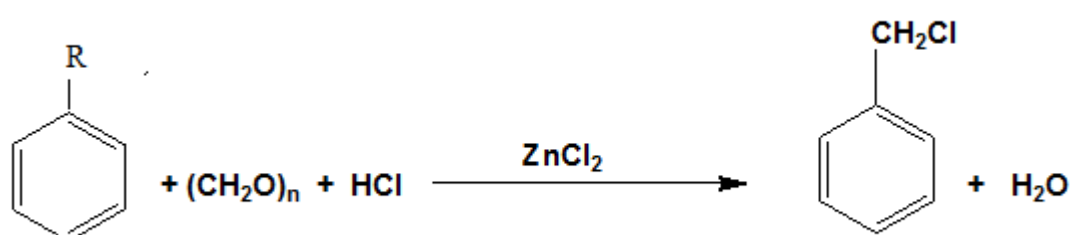


Figure 4.2. Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique.

✓ Réaction de quaternation.

La quaternation est une réaction de substitution bi moléculaire (SN₂) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire, elle se déroule selon le mécanisme suivant :

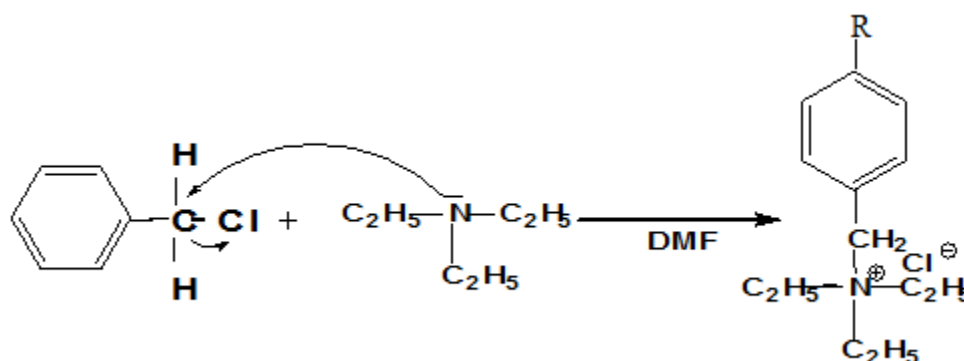


Figure 4.3. Mécanisme réactionnel de synthèse des sels d'ammonium quaternaire.

Les conditions optimales obtenues pour la réaction de chlorométhylation et pour la quaternation, avec le montage classique et barbotage de HCl gazeux sont :

✓ Réaction de chlorométhylation

- Barbotage de HCl gazeux ;
- 5g de ZnCl₂ ;
- t=2h ;
- T=50°C ;
- 1mL de CH₃COOH, 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde et 50mL de platformat.

✓ Réaction de quaternation.

- 10 mL de produit chlorométhylé
- 10 mL de diméthylformamide
- 20 mL triéthylamine
- T = 55 °C
- t = 1h

4.1.2.2. Synthèse assistée par la catalyse par transfert de phase

Une fois le temps de réaction est écoulé, nous avons laissé notre produit de chlorométhylation décanter, deux phases apparaissent, une phase inférieure aqueuse de couleur orange claire et l'autre phase organique transparente, les deux phases obtenues ont été analysées par IR. L'apparition d'un pic situé au voisinage de 1262 cm⁻¹ caractérise le groupement chlorométhylé (-CH₂-Cl). 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 cm⁻¹]. Le tableau B.2, donné en annexe, résume les différents groupements fonctionnels pouvant être obtenus par chlorométhylation dans les différentes expériences.

4.1.2.2.1. Réaction de chlorométhylation

4.1.2.2.1.1. Influence de la quantité de différents catalyseurs sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence de la quantité de différents catalyseurs sur la réaction de chlorométhylation a été faite dans les conditions suivantes :

- Le temps de la réaction : 2h.
- La température de la réaction : 55°C.

- 50mL de platformat, 15mL de HCl, 4g de para formaldéhyde et (0.01-0.06g) des différents catalyseurs.

Tableau .4.1. Observations constatées pour les différentes quantités de catalyseurs.

Type de catalyseur	Quantité (g)	Observations
CTAB commercial	0.01	Trois phases, phase supérieure orange claire, phase inférieure orange foncée et une phase intermédiaire fine de couleur blanche (voir la figure, 4.5).
	0.02-0.06	Deux phases, phase supérieure orange claire, phase inférieure orange foncée.
CTAC commercial	0.01-0.06	Deux phases, phase supérieure jaune clair, phase inférieure jaune foncée.
CTAC synthétique	0.01-0.06	Deux phases, phase supérieure jaune claire, phase inférieure jaune foncée.

L'importance de l'utilisation du catalyseur pour effectuer la réaction de chlorométhylation est prouvée par les résultats justifiés par les spectres IR représentés dans les figures (4.6 ; 4.7 ; 4.8) des différents catalyseurs de quantité (0.04g). Les autres spectres IR montrant l'influence de la quantité du catalyseur sont représentés en annexe.

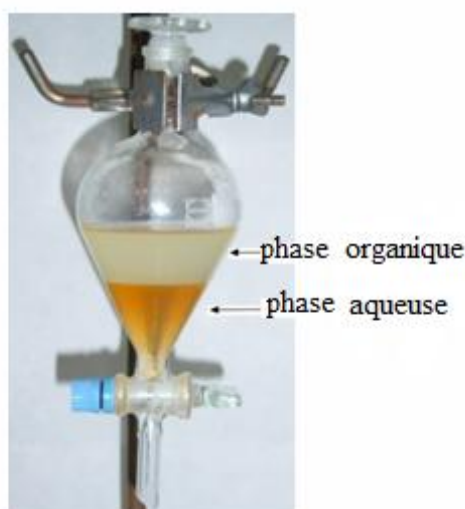


Figure 4.4. Photo montrant les deux phases de la chlorométhylation pour une quantité de catalyseur 0.04g.

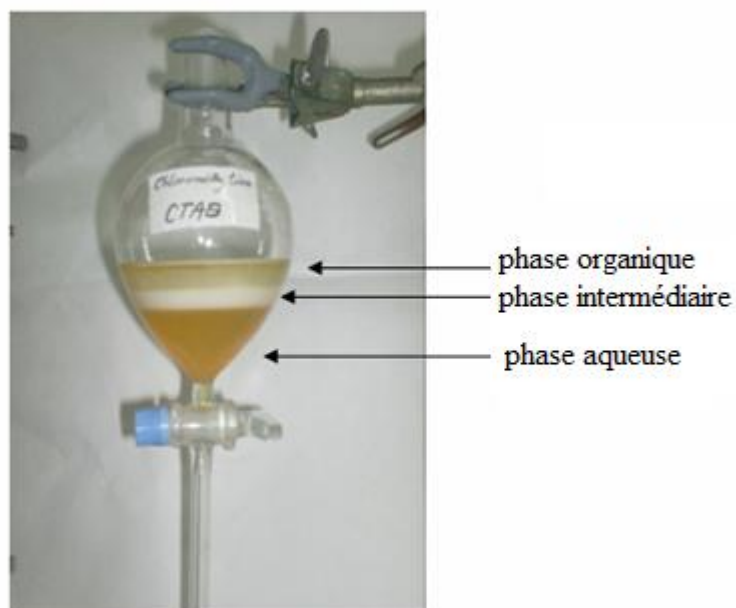


Figure 4.5. Photo montrant les trois phases de la chlorométhylation pour une quantité de catalyseur 0.01g.

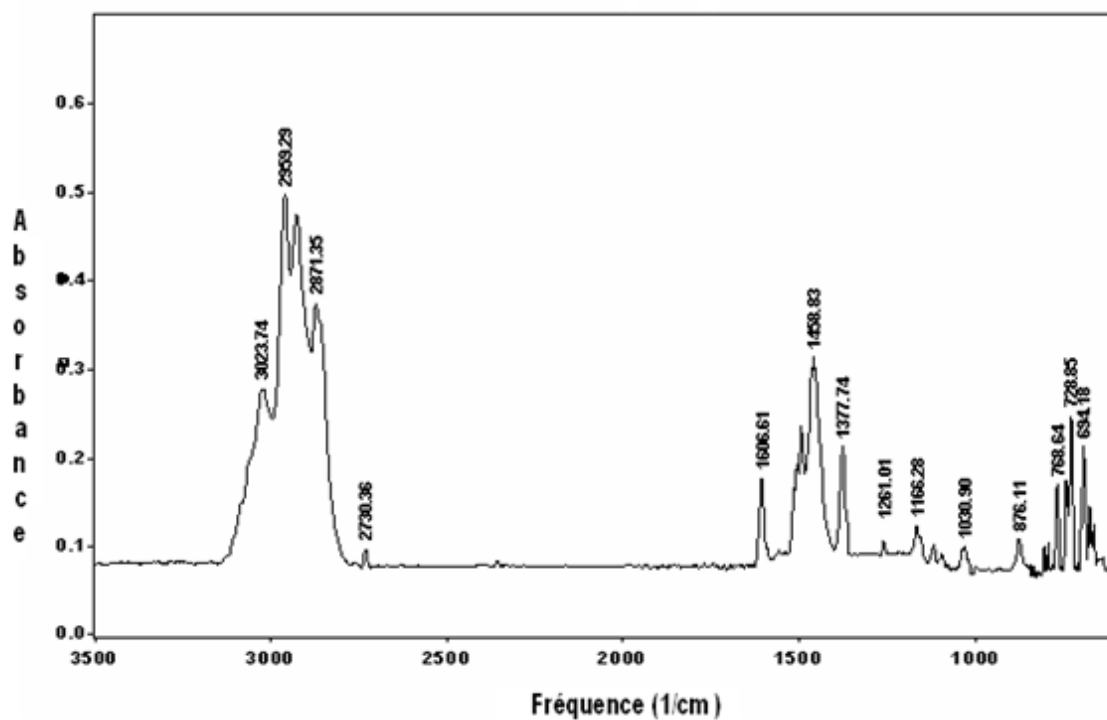


Figure 4.6. Spectre IR du produit chlorométhylé catalysé par CTAB pour 0.04g.

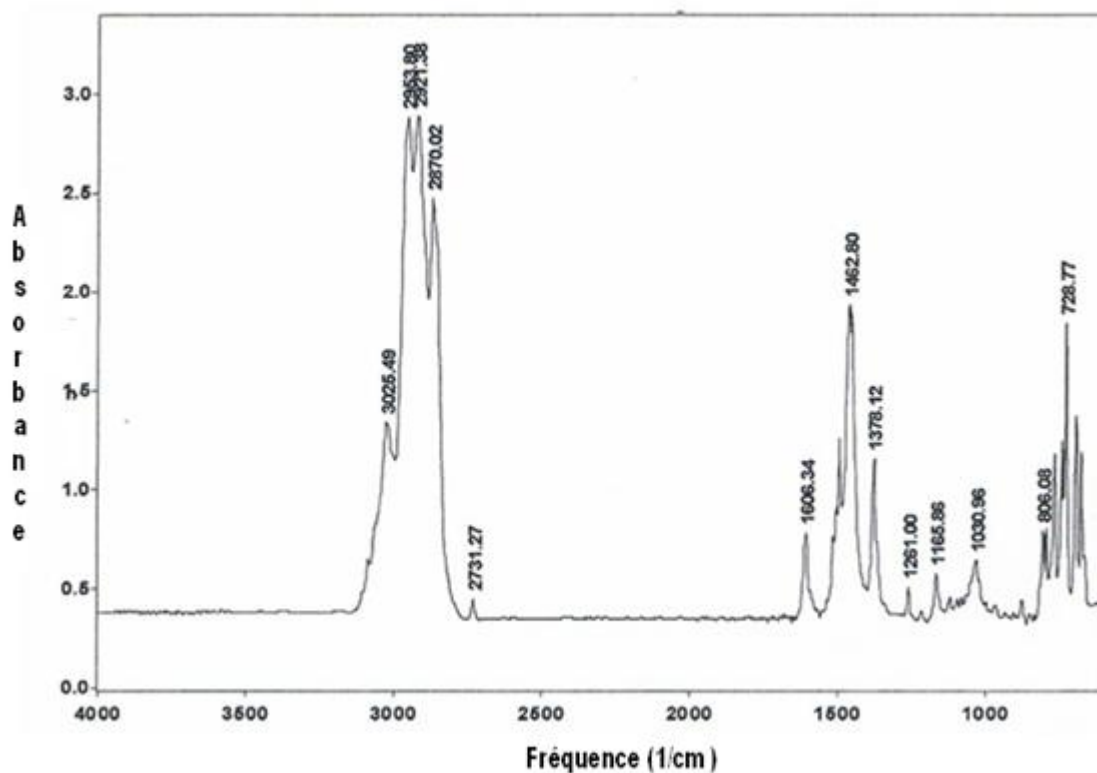


Figure .4.7. Spectre IR de produit chlorométhylé catalysé par CTAC /commercial pour 0.04g.

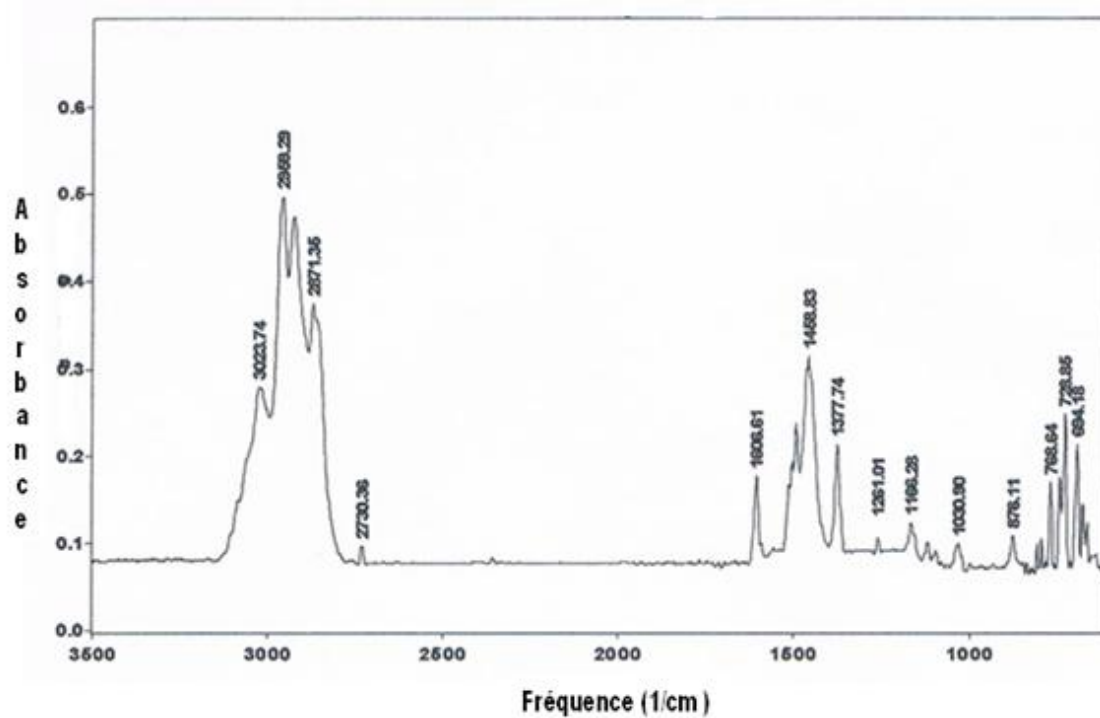


Figure 4.8. Spectre IR de chlorométhylation catalysé par CTAC/syn pour 0.04g.

L'analyse de la phase supérieure de chaque produit de chlorométhylation obtenu par spectroscopie infrarouge montre l'existence d'un pic dans l'intervalle $[1260-1265 \text{ cm}^{-1}]$ témoignant la présence de groupement chlorométhylé (voir les figures 4.6 ; 4.7 et 4.8).

4.1.2.2.1.2. Influence du temps réactionnel sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence du temps réactionnel sur la chlorométhylation a eu lieu dans les conditions opératoires suivantes :

- Le temps de réaction : 30min-2h.
- La température de réaction : 55°C .
- 50mL de platformat, 15mL de HCl, 4g de para formaldéhyde et 0.04g de CTAB.

Les résultats obtenus par l'analyse spectroscopique IR avec différents temps réactionnels de réaction de chlorométhylation (30 min, 1h et 1h30) pour une quantité de 0.04g de CTAB, indiquent qu'une demi-heure peut être suffisante pour réaliser la réaction. Les spectres des autres temps de chlorométhylation sont donnés en annexe.

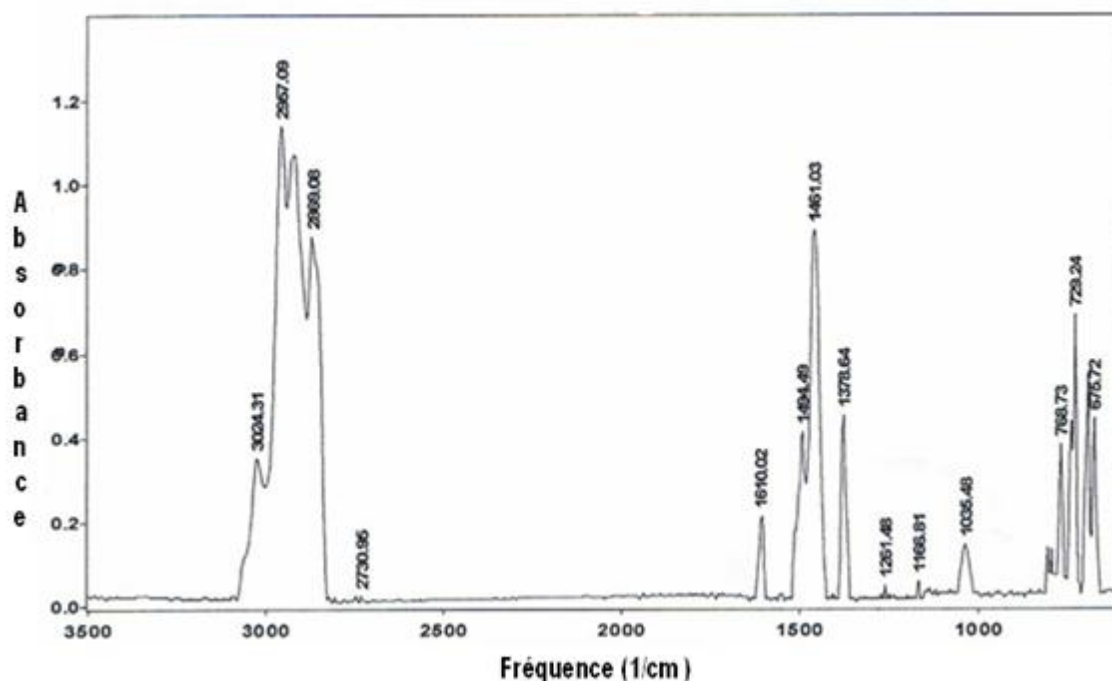


Figure.4.9. Spectre IR de chlorométhylation de 30min catalysé par CTAB 0.04g.

Dans toutes les manipulations de chlorométhylation, l'analyse de la phase aqueuse par spectroscopie IR montre l'absence de groupement chlorométhylé caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine $[1260-1265\text{cm}^{-1}]$ [75].

4.1.2.2.2. Réaction de quaternation

Après quaternation, le mélange réactionnel récupéré subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé. Un dépôt du produit obtenu est ensuite cristallisé à l'aide d'un solvant approprié. Le produit final est sous forme de poudre de couleur blanche, le même aspect est observé pour différents temps de réaction. La figure 4.10 montre le spectre IR du produit de quaternation pour un temps de 1h. Les spectres des autres temps de quaternation sont donnés en annexe. On a choisi un temps réactionnel de quaternation de 1h. L'analyse des produits de synthèse par IR, nous permet d'identifier l'absence des pics caractérisant les groupement chlorométhylés et la fixation de nouveaux groupements fonctionnels caractérisant le sel d'ammonium quaternaire, par l'apparition de trois bandes d'absorption 1036.55 , 1075.12 et 1176.36 cm^{-1} situées dans l'intervalle $(900-1300\text{ cm}^{-1})$ [76].

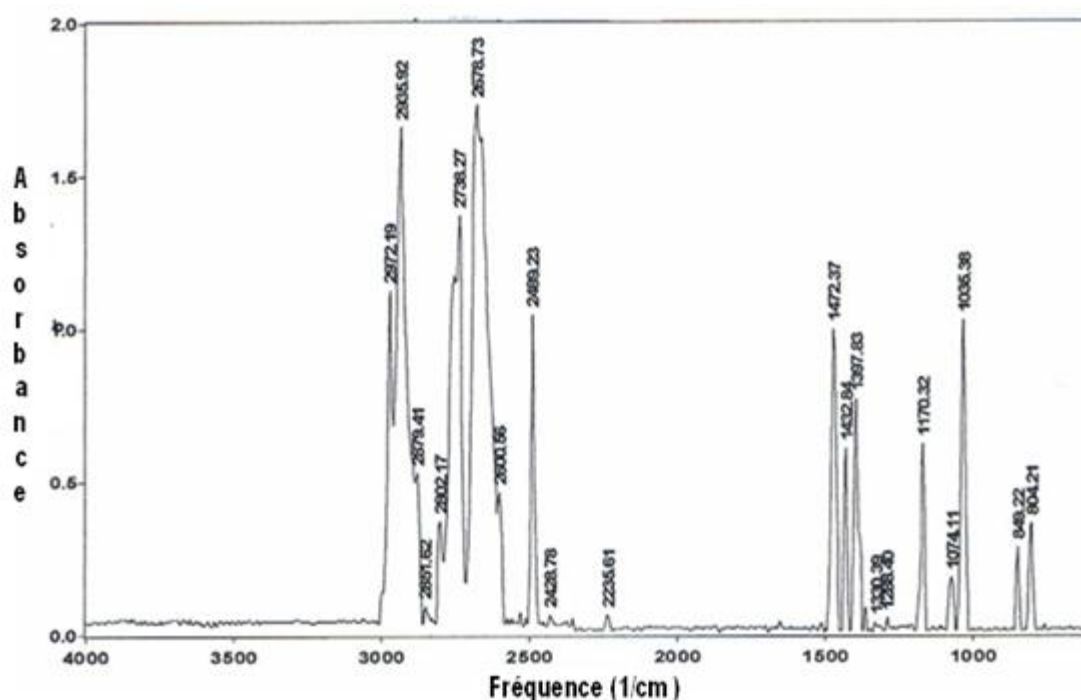


Figure .4.10. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAB pour un temps 1h.

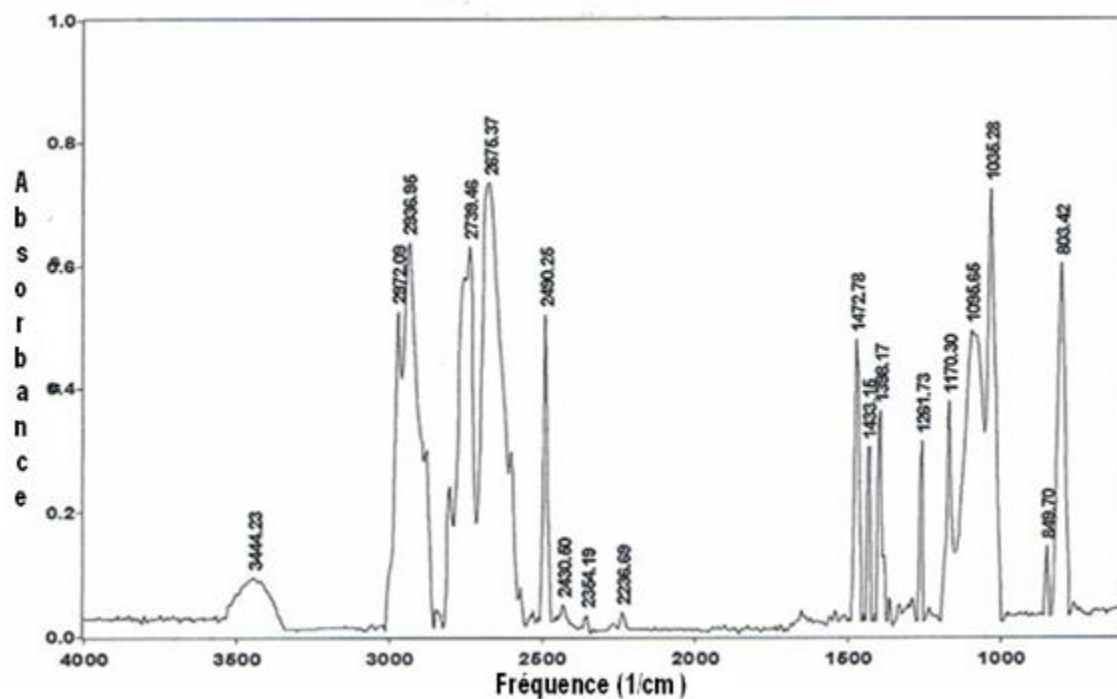


Figure 4.11. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAC_{com.} pour un temps 1h.

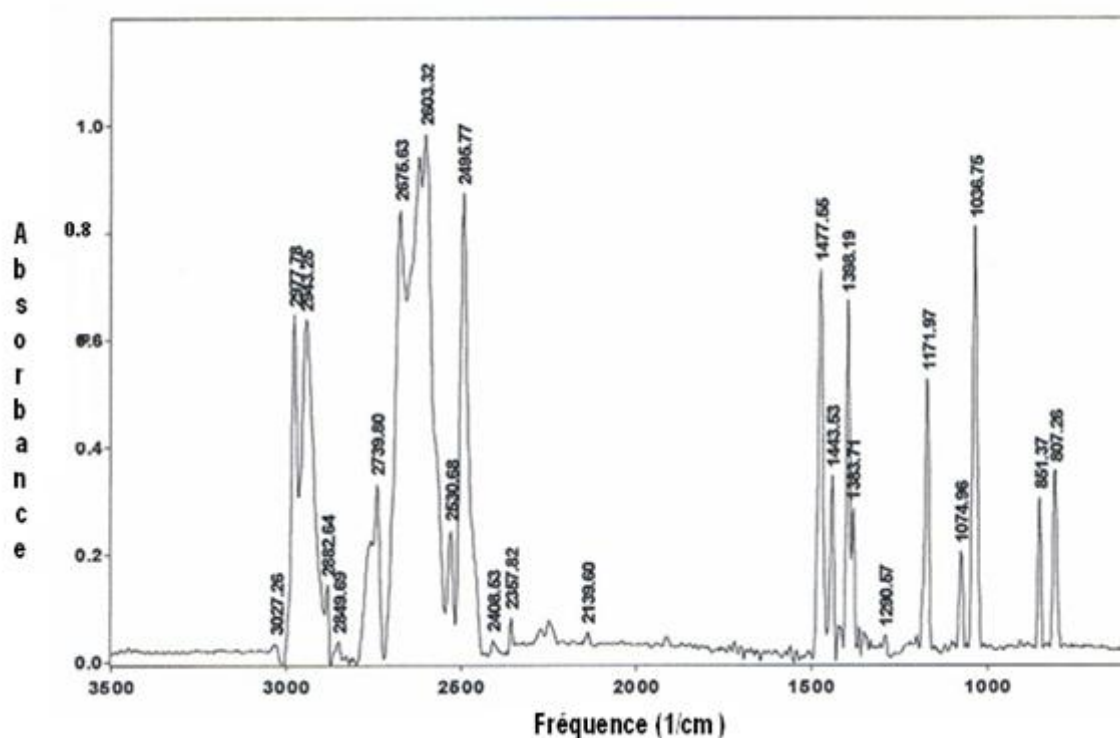


Figure 4.12. Spectre IR de produit de quaternation après une chlorométhylation catalysée avec CTAC_{syn.} pour un temps 1h.

La quaternation du produit chlorométhylé conduit à l'apparition des cristaux blancs. Afin d'éliminer le solvant, une distillation sous vide est nécessaire. Le produit préparé est recristallisé avec l'acétone et séché à l'étuve. La figure 4.13 résume les étapes suivies pour obtenir les ammoniums quaternaires.

Les spectres d'IR des produits de quaternation obtenus avec des différents agents de chlorométhylation sont illustrés en annexe.

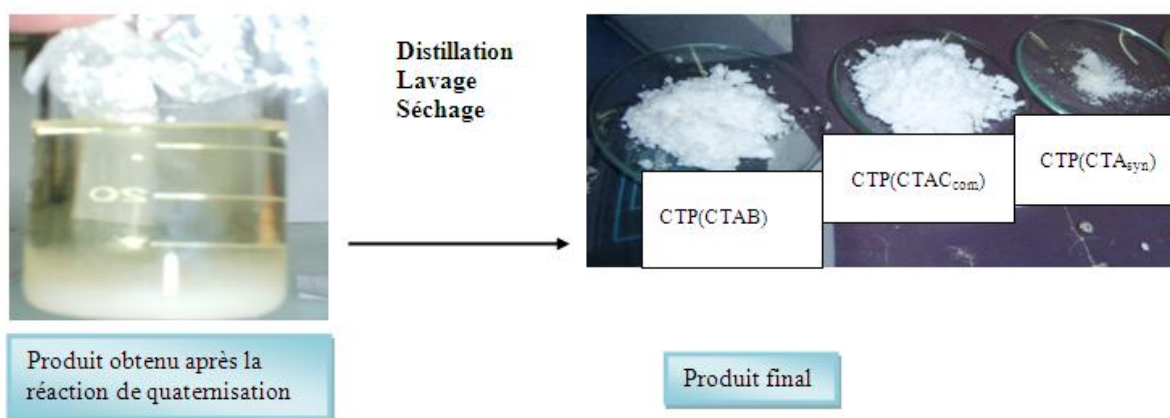


Figure 4.13. Produits finaux obtenus après la réaction de quaternisation.

Les conditions optimales des réactions de chlorométhylation et quaternisation par transfert de phase sont résumées comme suit :

✓ Réaction de chlorométhylation :

- 0.04g de CTAB.
- $t = 2\text{h}$.
- $T = 55^\circ\text{C}$.
- 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde et 50mL de platformat.

✓ Réaction de quaternisation :

- 10mL de triéthylamine.
- 10mL produit chlorométhylé.
- 20mL de diméthylformamide.
- $t=1\text{h}$.
- $T=55^\circ\text{C}$.

4.1.2.3. Synthèse sous irradiation micro-onde

4.1.2.3.1. Réaction de chlorométhylation

Au cours de cette réaction en variant le temps pour différentes puissances (voir le tableau.4.4). L'analyse du spectre de la figure 4.14 met en évidence la présence de groupement chlorométhylé, désigné par l'apparition d'une bande d'adsorption d'environ 1261 cm^{-1} .

Tableau .4.2. Observations constatées durant la chlorométhylation.

Puissance (W)	Temps (min)	Remarques
100	1-5	Apparition de deux phases immiscibles.
	6-31	Paraformaldéhyde reste sous forme un dépôt.
180	1-5	Solubilité partielle de paraformaldéhyde
	6	
	13	
	16	
300	2-6	Solubilité totale de paraformaldéhyde.
450	1-6	
600	1-5	
900	1	Evaporation presque de tout le mélange.

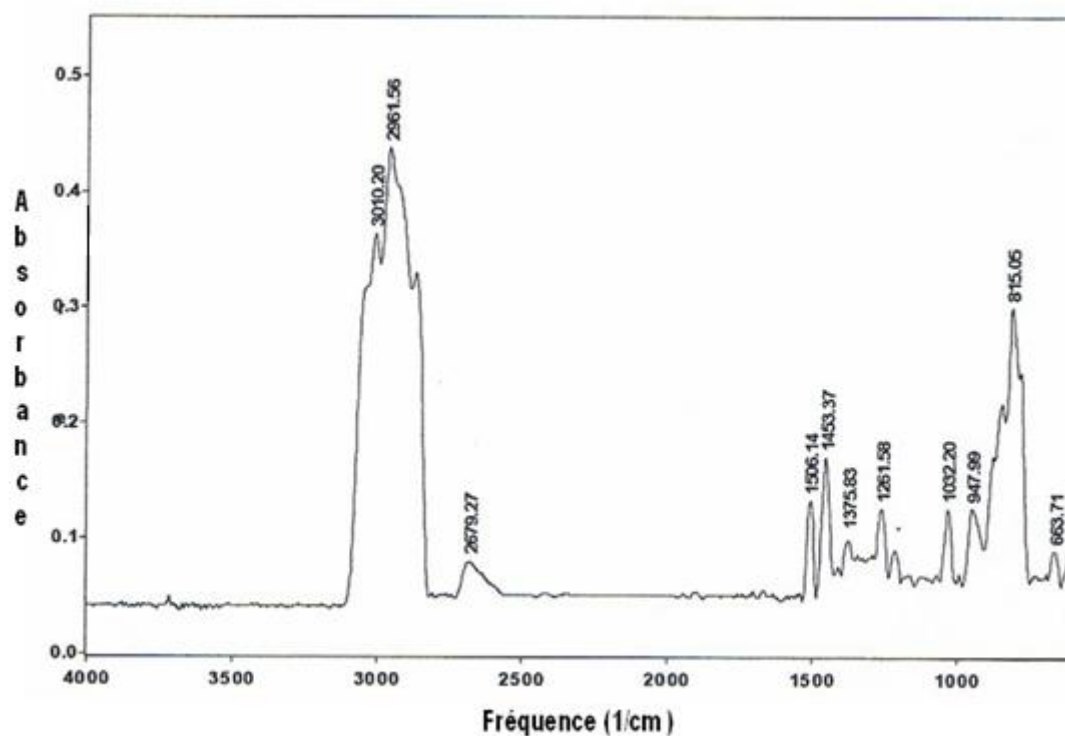


Figure .4.14. Spectre IR de produit chlorométhylé avec CTAB produit par irradiation micro-onde de puissance 300W et un temps de 3min.

4.1.2.3.2. Réaction de quaternisation

Au cours de l'étude de l'influence des différents paramètres (puissance et temps) sur la réaction de quaternisation, on a suivi la formation des cristaux.

Tableau 4.3. Variation de la puissance et du temps sur la réaction de quaternation.

Puissance (W)	Temps (min)	Remarques
300	1	Solution trouble.
300	2-14	Début de formation des cristaux.
450	1-5	
450	7-13	Formation des cristaux
600	1-2	
600	3-5	Augmentation de la quantité des cristaux.
600	7-16	Le surchauffage de produit.
900	1-14	

La figure 4.15, représente les étapes de préparation du produit final par l'irradiation micro-onde. La quaternation du produit chlorométhylé conduit à l'apparition de cristaux blancs. Le produit préparé est recristallisé avec de l'acétone et séché à l'étuve.



Figure 4.15. Les étapes de préparation du produit final par l'irradiation de micro-onde.

- ✓ Les conditions optimales d'une chlorométhylation par irradiation de microonde sont résumées comme suit :
 - 0.04g CTAB.
 - $t = 3\text{min}$.
 - $P=300\text{W}$.

- 15mL de HCl, 4g de para formaldéhyde et 50mL de platformat.
- ✓ Les conditions optimales d'une quaternisation par irradiation de microonde sont résumées comme suit :
 - 10mL de triéthylamine.
 - 10mL produit chlorométhylé.
 - 20mL de diméthylformamide
 - P=300W
 - T=3min.

4.1.2.4. Synthèse par combinaison des deux méthodes

Pour l'utilisation des méthodes de synthèse, permettant de réduire le temps de réaction avec un bon rendement et peu de produits secondaires, on a pensé à combiner la catalyse par transfert de phase et l'irradiation par microonde pour répondre à notre objectif ; synthétiser des sels d'ammonium quaternaire avec une courte durée et une installation simple.

Les résultats d'IR représentés par le spectre donné par la figure 4.17, indiquent que la formation des sels d'ammonium quaternaire a eu lieu avec cette combinaison et en plus elle est exécutée en 3min de réaction au maximum.



Figure. 4.16. Produit final par combinaison des deux méthodes.

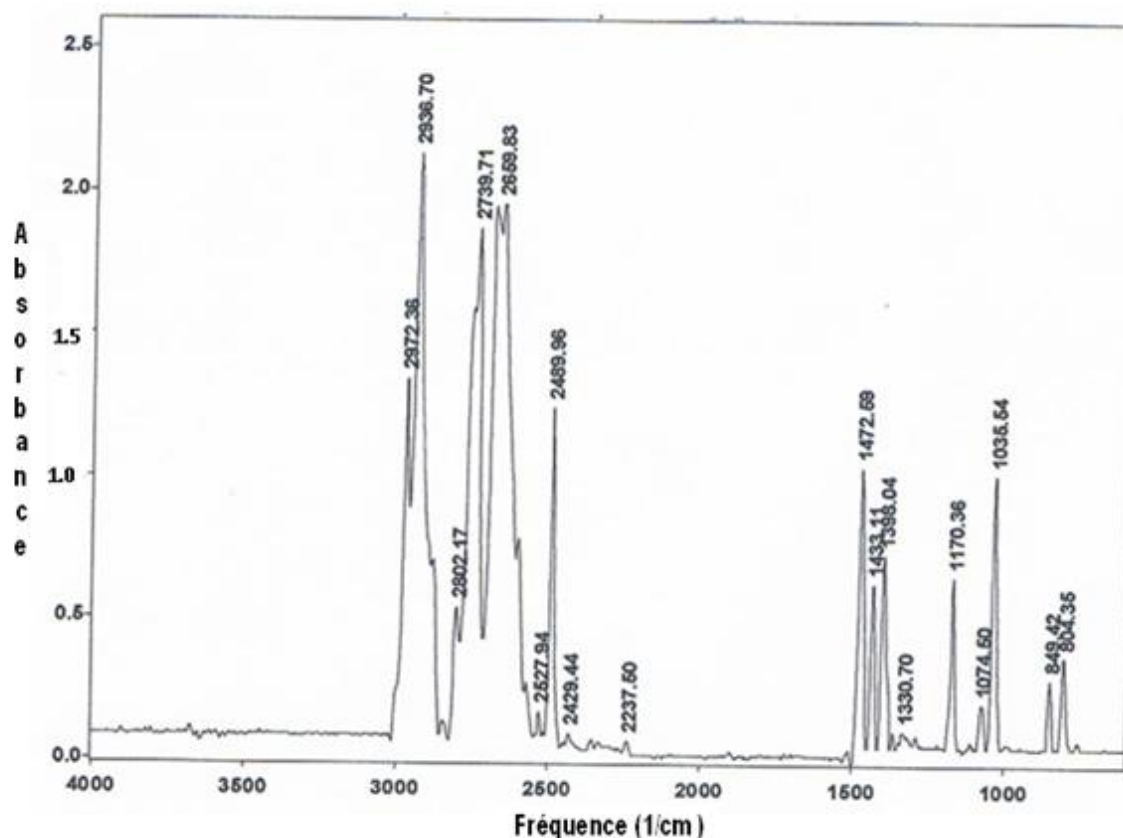


Figure .4.17. Spectre IR du produit de chlorométhylation obtenu par combinaison des deux méthodes.

La synthèse des tensioactifs cationiques à base des produits pétroliers (kérosène, Solvant Léger et Platformat) est réalisée dans les conditions opératoires optimisées par la technique de la catalyse par transfert de phase sous irradiation micro-onde sont:

❖ Réaction de chlorométhylation

- 4g paraformaldéhyde ;
- 15mL HCl ;
- 50mL (kérosène, Solvant Léger et Platformat);
- 0.04g CTAB ;
- Temps 3min ;
- Puissance 300 W.

❖ Réaction de quaternisation

- 10 mL produit chlorométhylé ;
- 10 mL triméthylamine ;
- 20 mL N-diméthylformamide ;
- Temps 3min ;
- Puissance 300 W.

Les produits obtenus par synthèse à partir de nos produits pétroliers sont sous forme de poudre de couleur transparente à blanchâtre.

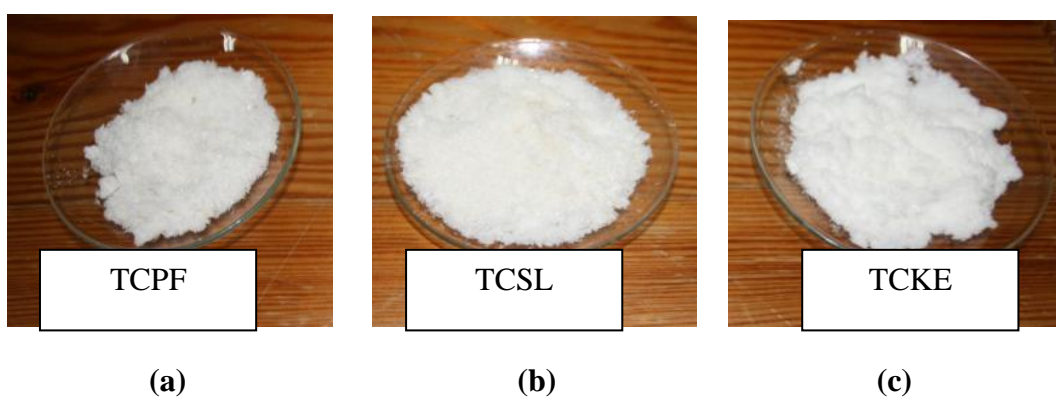


Figure 4.18. Aspects tensioactifs cationiques, à base de : a) Platformat, b) Solvant Léger
c) Kérosène,

4.1.3. Analyse spectroscopique

4.1.3.1 Analyse par spectroscopie ultraviolette

Afin de vérifier la présence des composés aromatiques dans les produits synthétisés, le spectre d'adsorption de ce dernier dans le domaine de l'UV (220-400 nm) a été réalisé. Ce spectre est illustré par la figure. 4.19.

L'analyse de ces spectres montre que les tensioactifs cationiques ont des bandes d'adsorption dans le domaine 260-274 nm. En se référant à la littérature la présence des composés aromatiques est confirmée. La différence entre les valeurs des longueurs d'onde d'adsorption maximale obtenues est justifiée par la présence de différents substituant attachés

aux noyaux aromatiques. L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif [75].

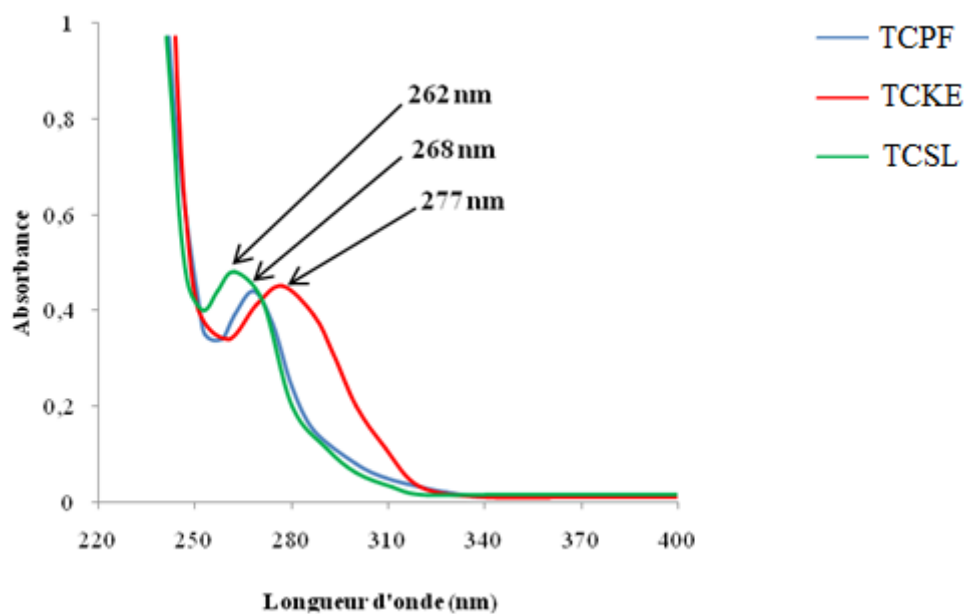


Figure 4.19. Spectres UV des produits chlorométhylés.

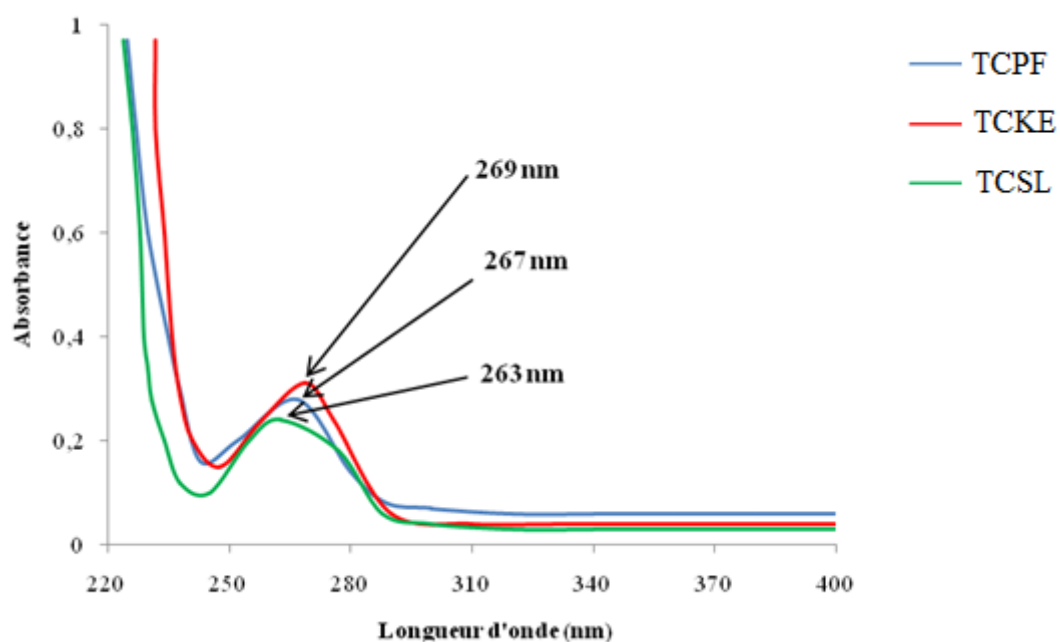


Figure 4.20. Spectres UV des produits quaternisés.

4.1.3.2 Analyse par spectroscopie FTIR

Les spectres IR des différents tensioactifs synthétisés sont illustrés par les figures 4.21, et 4.22. En annexe dans le tableau B.1 sont indiqués les nombres d'ondes, les types de liaisons et les intensités des différentes vibrations des molécules.

A partir de l'analyse des spectres on a :

- Apparition, après quaternisation, des bandes d'adsorption confirmant la présence de composés paraffinique, naphthéniques, aromatiques caractéristiques des produits pétroliers.
- Apparition de nouvelles bandes caractéristiques des groupements chlorométhylés. Les pics correspondant sont comme suit [77].
 - * pour le platformat chlorométhylé : 808.02 cm^{-1} (C-Cl) et 1263.14 cm^{-1} (-CH₂Cl)
 - * pour le kérosène chlorométhylé : 813.98 cm^{-1} (C-Cl) et 1261.48 cm^{-1} (-CH₂Cl)
 - * pour le solvant léger chlorométhylé : 809.66 cm^{-1} (C-Cl) et 1262.45 cm^{-1} (-CH₂Cl)
- La présence des sels d'ammonium quaternaire est caractérisée par l'apparition de trois bandes [78].
 - * pour le platformat quaternisé : $1036.55, 1075.12, 1176.36 \text{ cm}^{-1}$
 - * pour le kérosène quaternisé : $1035.57, 1073.91, 1171.08 \text{ cm}^{-1}$
 - * pour le solvant léger quaternisé : $1033.87, 1068.59, 1168.90 \text{ cm}^{-1}$
- Il apparaît que les nombres d'ondes des différentes vibrations des agents tensioactifs synthétisés sont proches, ce qui semble traduire vraisemblablement une ressemblance entre leurs différentes structures.

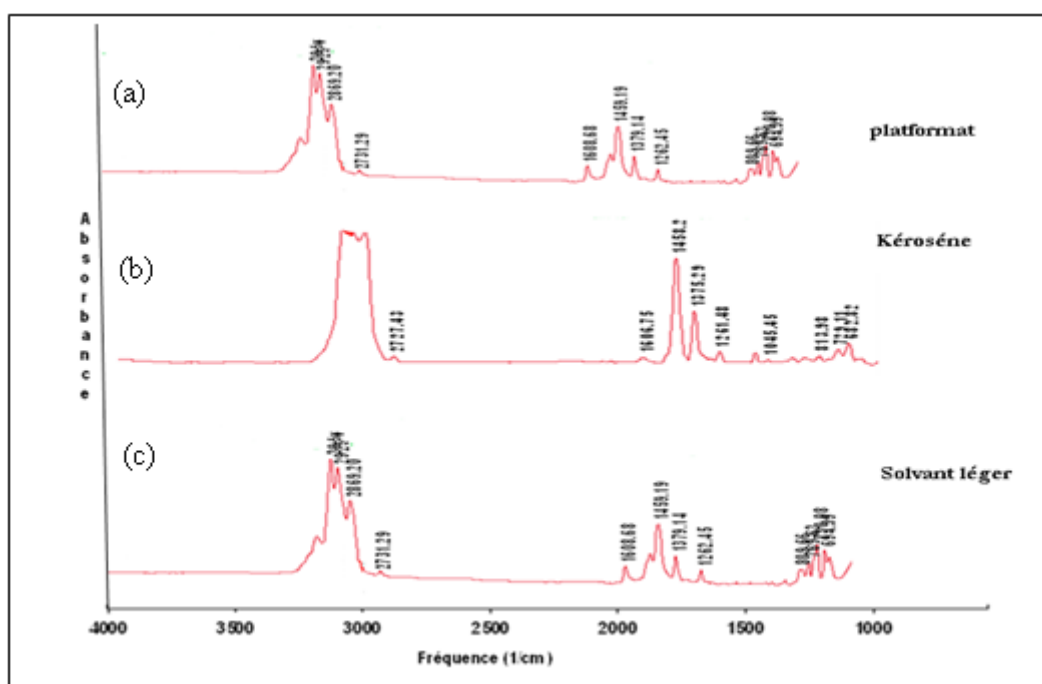


Figure .4.21. Spectre IR des produits chlorométhylés à base : (a)Platformat, (b) Kérosène et (c) Solvant léger.

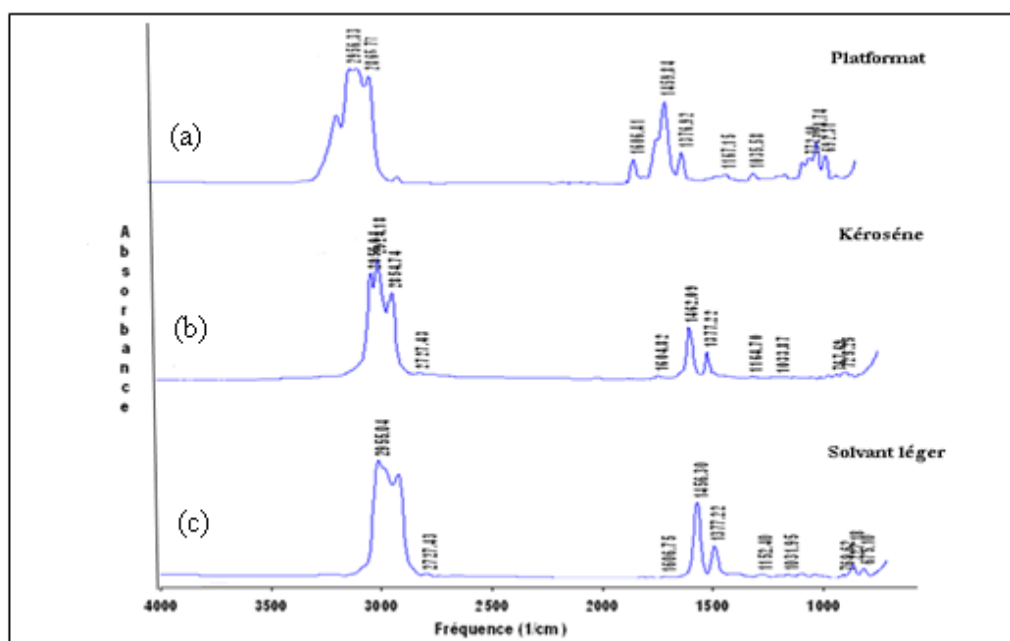


Figure .4.22. Spectre IR des produits quaternisés à base : (a) Platformat, (b) Kérosène et (c) Solvant léger.

4.1.4. Caractérisation physico-chimique

4.1.4.1 Détermination de la concentration micellaire critique, CMC

La détermination en phase aqueuse de la CMC se fait en mesurant la conductivité en fonction de différentes concentrations de tensioactifs à une température de 25 °C. Ces mesures sont représentées par les courbes regroupées dans la figure 4.23.

Le tableau 4. 4, donne les valeurs des premières CMC pour chaque tensioactif.

- On remarque que la $CMC_{TCSL} > CMC_{TCKE} > CMC_{TCPF}$. Cette dernière dépend du nombre de carbones dans la chaîne alkyl (la longueur de la chaîne alkyl) [79].
- La conductivité des solutions d'inhibiteurs augmente légèrement jusqu'à une concentration, où l'on observe une stabilité de la conductivité, Cela est dû à la formation de micelles qui se forment spontanément à partir d'une certaine concentration : la concentration micellaire critique (CMC).
- La CMC est directement liée au caractère hydrophile-lipophile du surfactif, quand la partie lipophile ou hydrophobe est plus importante, la tendance à former des micelles est plus forte et la CMC est donc plus basse [80].
- En milieu aqueux, la CMC décroît quand le nombre d'atomes de carbone du lipophile du surfactif augmente.

Tableau 4. 4. Valeurs des CMC et des Solubilités des produits synthétisés.

Produits synthétisés	TCPF	TCKE	TCSL
CMC (g/L)	0,318	0,460	0,550
Solubilité (g/L)	100,0	150,0	175,0

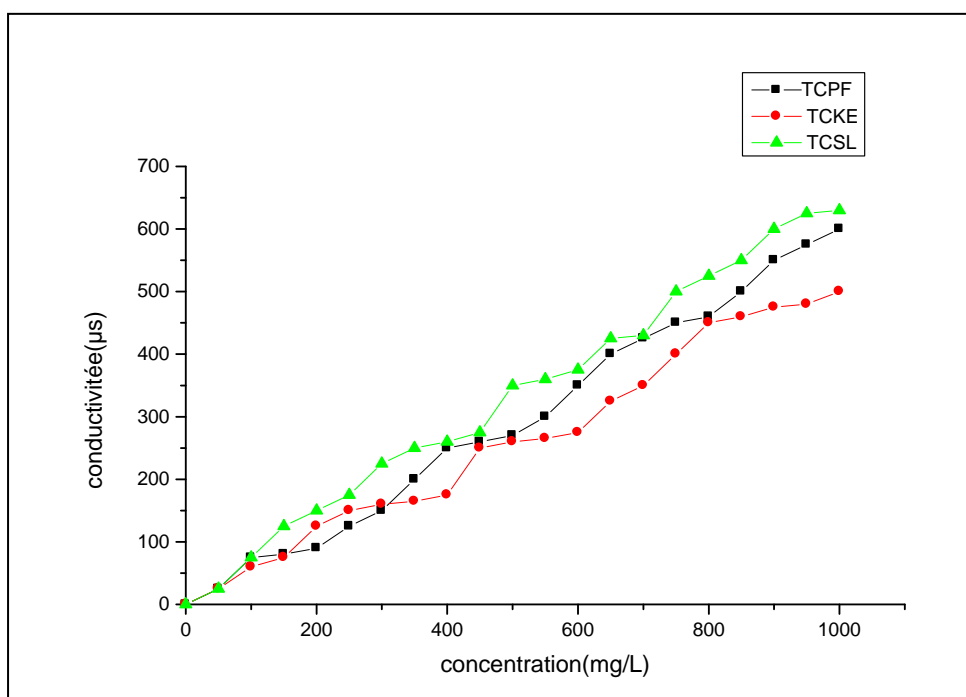


Figure 4.23. Variation des conductivités en fonction des concentrations des tensioactifs synthétisés, à base de : Platformat, Kérosène et Solvant léger.

4.1.4.2. 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 4.24. Les valeurs des solubilités sont reportées dans le tableau 4.4 précédent.

- Le produit synthétisé à base de solvant léger représente une grande solubilité par rapport aux produits synthétisés à base de kérosène et de platformat.
- La solubilité dépend de la nature hydrophile- hydrophobe des tensioactifs, et de la température du milieu [80].
- On remarque que la solubilité croît avec la CMC.

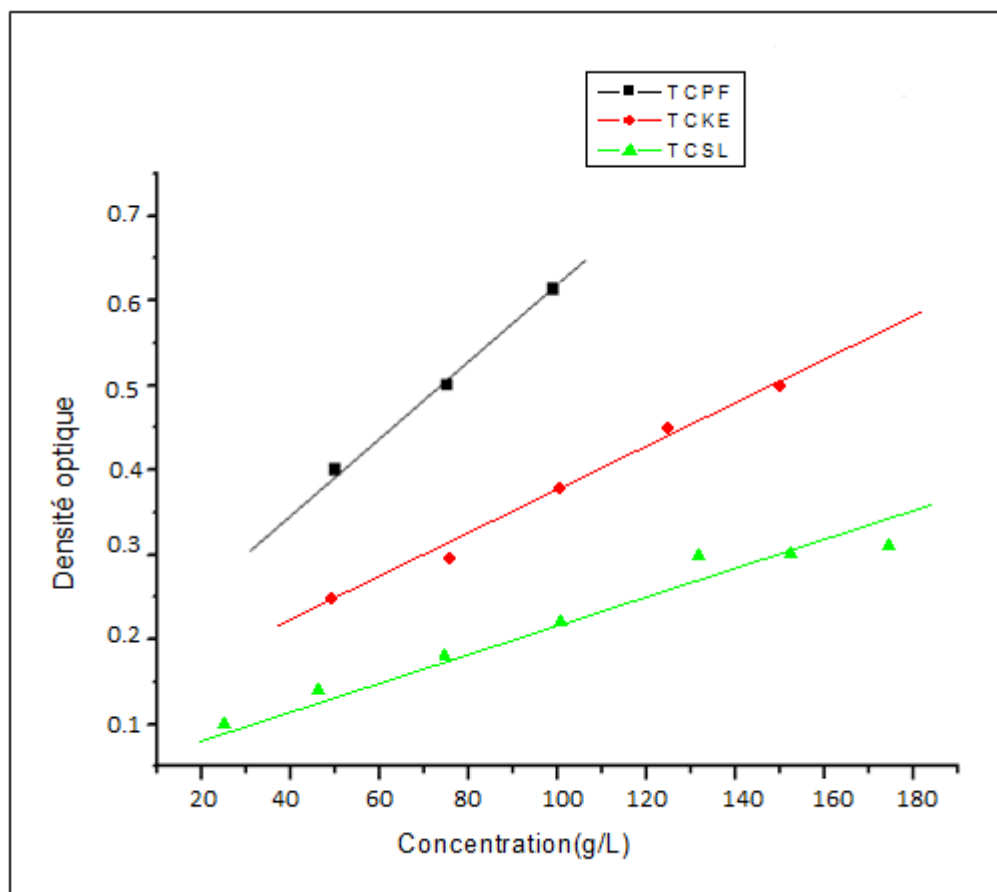


Figure .4.24. Courbes d'étalonnages des produits synthétisés dans l'eau distillée à 25°C

4.2. Etude de l'inhibition de corrosion des produits synthétisés

Les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60, immergé dans une solution agressive HCl (1M), en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (TCPF, TCKE et TCSL), ont été obtenus par des méthodes expérimentales : perte de poids et courbes potentiodynamiques .Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

4.2.1. Mesures gravimétriques

La vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs est évaluée à partir de la détermination de perte de masse en milligramme par unité de surface (cm^2) et par unité de temps (heure) selon la formule suivante:

$$V_{\text{corr}} = (m_0 - m) / S t \quad (4.1)$$

m_0 : masse initiale

m : la masse finale

S : surface totale exposée

t : temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice E (%) des composés synthétisés est calculée en utilisant l'expression (4.2):

$$E\% = \left[1 - \frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.1.1. Influence de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité d'inhibition

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 heures d'immersion, à la température ambiante. Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) déterminées pour différentes concentrations d'inhibiteurs, sont reportées dans le tableau 4.5

Tableau 4.5. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X60 en HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF, TCKE, TCSL à 25°C, déterminée par gravimétrie après 24h.

Quantité (mg/L)	TCPF		TCKE		TCSL	
	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Efficacité E (%)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Efficacité E (%)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Efficacité E (%)
0	2,07	/	2,07	/	2,07	/
80	0,666	67,82	0,596	71,20	0,510	75,36
160	0,550	73,43	0,540	73,90	0,502	75,74
240	0,514	75,17	0,519	74,88	0,486	76,52
320	0,500	75,84	0,498	75,94	0,443	78,59
400	0,501	75,79	0,399	80,72	0,372	82,02
480	0,502	75,75	0,396	80,86	0,351	83,04
560	0,5023	75,73	0,397	80,32	0,260	87,43
640	0,511	75,31	0,398	8,77	0,264	87,25
720	/	/	/	/	0,266	87,15

- ❖ La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à une interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et former des liaisons entre eux [81,82].
- ❖ Les sels d'ammoniums quaternaires synthétisés par la catalyse par transfert de phase et micro-onde possèdent une bonne propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier étudié en milieu HCl 1 M car l'efficacité inhibitrice atteinte 80%.

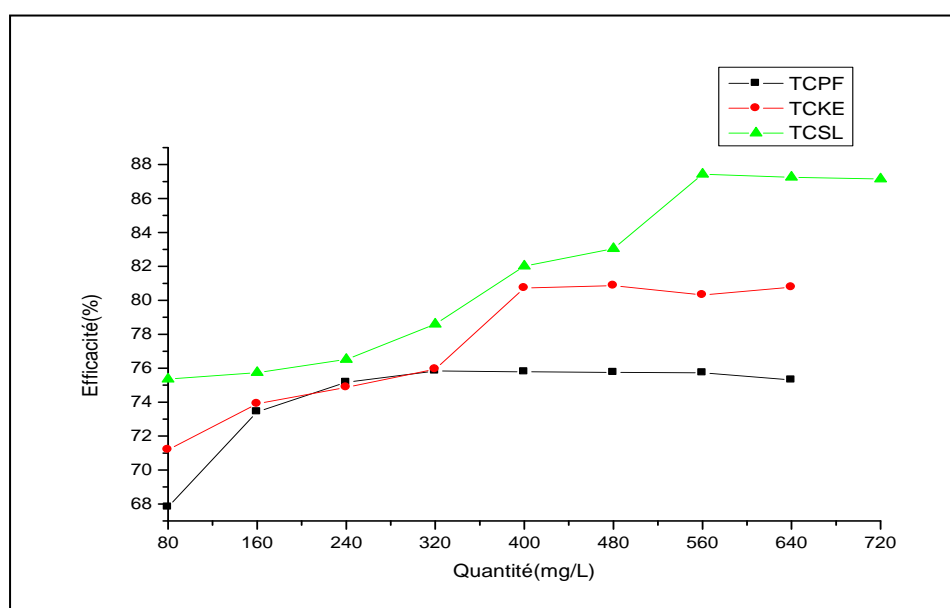


Figure 4.25. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de la concentration pour l'acier X60 dans HCl (1M) déterminée par gravimétrie après 24h à 25°C.

4.2.1.2 Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir : 2h, 4h, 6h et 24h.

Tableau .4.6. L'efficacité et la vitesse de corrosion en ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$) mesurées à différents temps d'immersion, en absence et en présence de la quantité optimale d'inhibiteur.

Temps (h)	V_{corr}^0 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	V_{corr} ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)			E (%)		
		TCPF 320mg/L	TCKE 480mg/L	TCSL 560mg/L	TCPF	TCKE	TCSL
2	0,55	0,402	0,316	0,183	26,90	42,54	66,72
4	1,25	0,421	0,337	0,207	66,32	73,04	83,44
6	2,01	0,488	0,384	0,239	75,72	80,89	88,10
24	2,07	0,500	0,396	0,260	75,84	80,86	87,43

L'analyse des résultats de tableau .4.6 et de la courbe .4.26, montrent clairement que :

- La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M, augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Dans tous les cas l'attaque du matériau augmente en fonction du temps.
- Quelque soit la nature de l'inhibiteur et quelque soit le temps d'immersion, la vitesse de corrosion augmente avec le temps et cela est dû à l'augmentation de la surface d'attaque[83]. Toutefois l'efficacité d'inhibition (E%) des inhibiteurs dans HCl est constante après 5h (environ 80%).

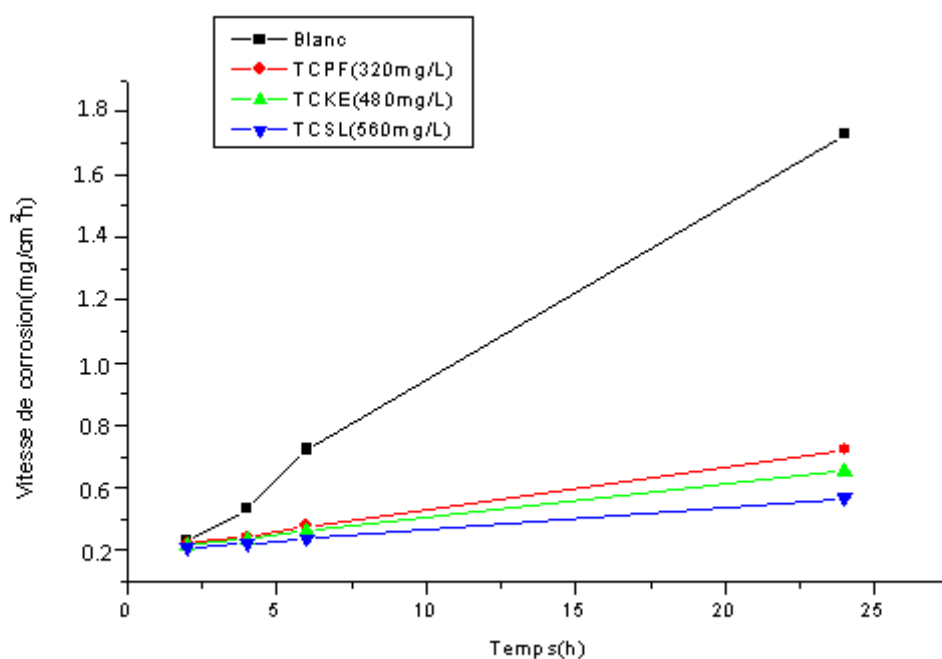


Figure 4.26. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence des concentrations optimales d'inhibiteurs.

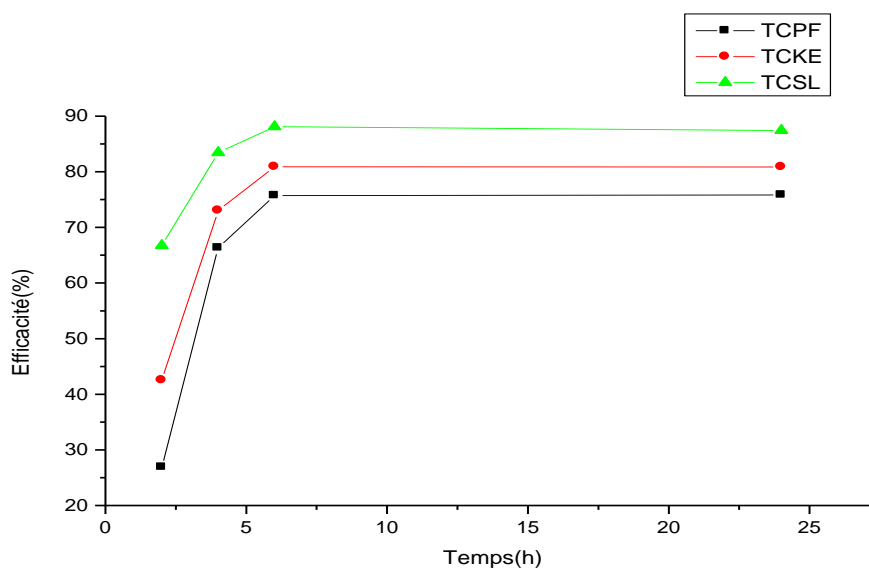


Figure 4.27. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction du temps d'immersion à 25°C, pour (TCPF : 320mg/L, TCKE : 480mg/L, TCSL : 560mg/L).

4.2.1.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente [84]. Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures. Le tableau 4.7 donne les valeurs de la vitesse de corrosion déterminées par gravimétrie pour des températures différentes en milieu chlorhydrique molaire pour une durée de (24h).

Tableau 4.7. Vitesse de corrosion en ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) mesurée à différentes températures, en absence et en présence de la quantité optimale d'inhibiteur pendant 24h.

Température (°C)	V_{corr}^0 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	V_{corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)			E (%)		
		TCPF	TCKE	TCSL	TCPF	TCKE	TCSL
20	2,01	0,391	0,250	0,135	80,54	87,56	93,28
25	2,07	0,500	0,396	0,260	75,84	80,86	87,43
30	2,12	0,571	0,411	0,264	73,06	80,61	87,54
35	2,45	0,602	0,501	0,301	75,42	79,55	87,71
40	2,50	0,610	0,522	0,326	75,60	79,12	86,96
50	2,58	0,605	0,545	0,319	76,55	78,87	87,63
60	2,61	0,642	0,567	0,327	75,40	78,27	87,47

Selon les résultats obtenus, on remarque que :

- La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, car la température accélère la cinétique des réactions [84].
- L'étude de l'influence de la température sur l'action inhibitrice des inhibiteurs a montré que l'augmentation de la température dans l'intervalle [20 à 60°C] provoque une diminution de la résistance à la corrosion de l'acier et de l'efficacité inhibitrice.

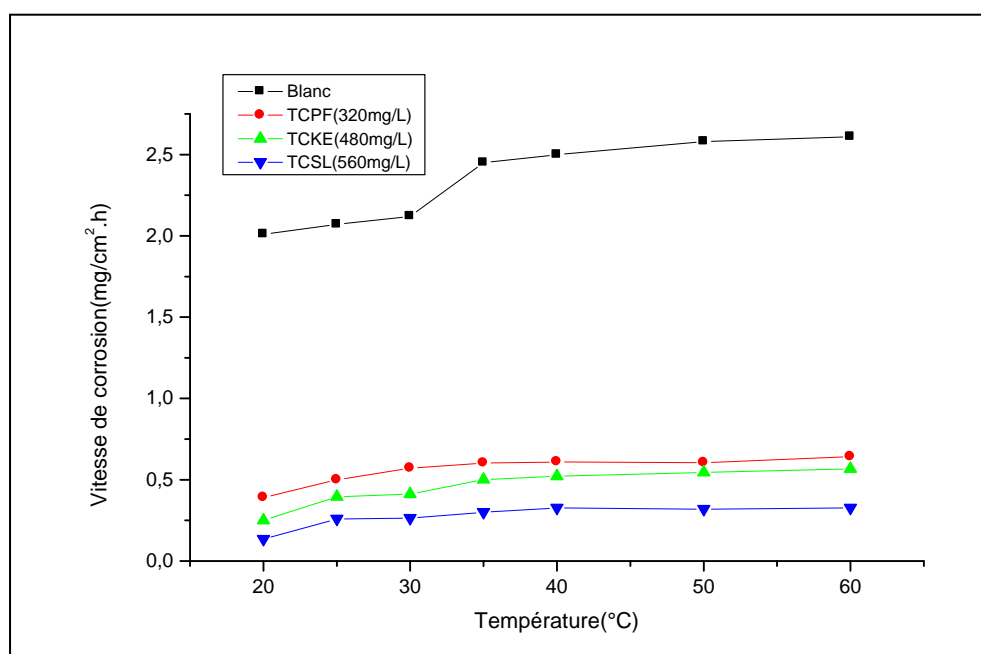


Figure 4.28. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de concentrations optimales d'inhibiteurs après 24h.

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. Gomma [85], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion, soit pour la protection de l'acier (par les acides tartrique et /ou malique) dans l'intervalle (35-55 °C) [86], soit pour la protection du cuivre par le benzotriazole dans l'intervalle (30-65 °C) [86]. Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

Chetouani et al, ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique [87] et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer [87] en milieu acide dans l'intervalle de température (20-80°C).

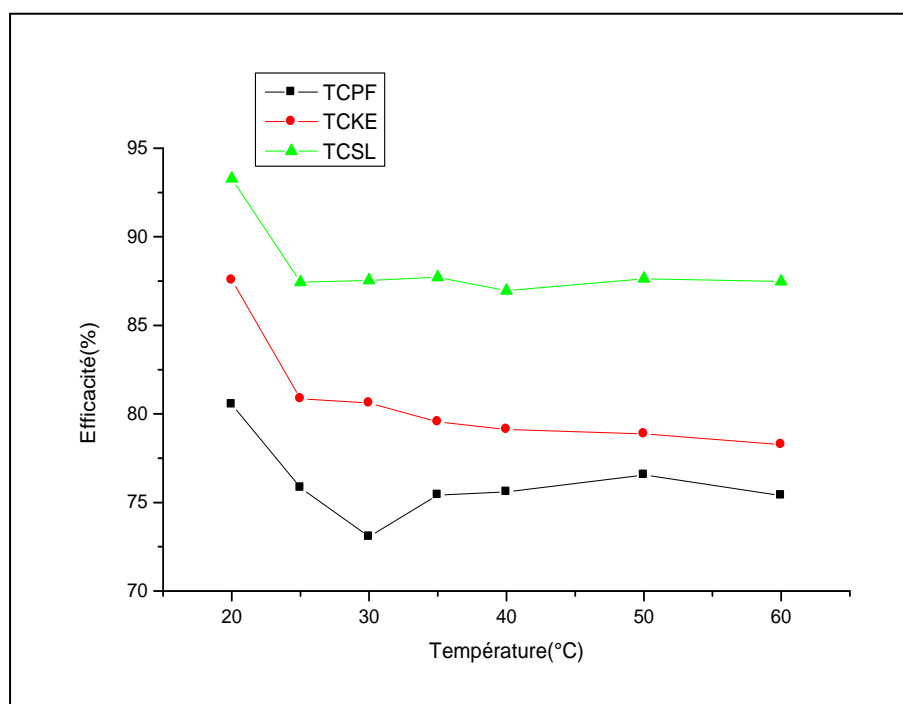


Figure 4.29. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de la température.

4.2.1.4. Détermination de l'énergie d'activation

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (Figure 4.30). Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation apparentes à partir de la relation d'Arrhenius :

$$V_{\text{corr}}^0 = k \exp(-E_a / RT) ; V_{\text{corr}}^{\text{inh}} = k' \exp(-E_a' / RT) \quad (4.3)$$

Où E_a et E_a' sont les énergies d'activation, respectivement, en absence et en présence du inhibiteur.

Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a), sans et avec addition des inhibiteurs, sont données dans le tableau (4.8). Radovici [88], propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^i) ou non (E_a). Il distingue :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

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

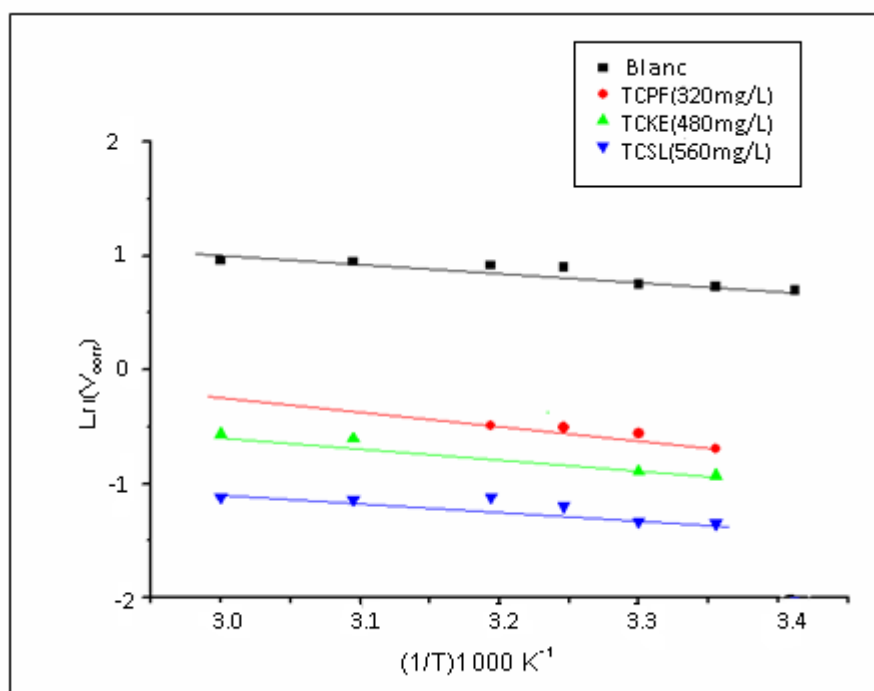


Figure 4.30. Variation de $\text{Ln}(V_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 4.8. Energies d'activation de dissolution de l'acier dans HCl (1M) seul et en présence des inhibiteurs.

Composé	E_a (kJ.mol ⁻¹)
HCl (1M)	76,14
TCPF (320 mg/L)	61,15
TCKE (480 mg/L)	49,34
TCSL (560 mg/L)	31,62

Au vu des résultats du tableau (4.8) nous pouvons remarquer que :

Les énergies d'activation en présence d'TCPF, TCKE et de TCSL sont inférieures à celle correspondante à HCl 1M seul.

Putilova et al [88], Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

Riggs et Hurd [89], 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.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (4.3) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [90] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{RT}{N h} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (4.4)$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a est l'enthalpie d'activation et ΔS_a est l'entropie d'activation. La variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R]$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs des enthalpies ΔH_a et des entropies ΔS_a sont données dans le tableau (4.9).

Tableau 4.9. Enthalpie ΔH_a et entropie ΔS_a d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.

Inhibiteur	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J /mol)
Seul	74,12	-93,14
TCPF (320mg/L)	59,22	-100,23
TCKE (480mg/L)	47,80	-102,82
TCSL (560mg/L)	28,69	-70,67

Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [90].

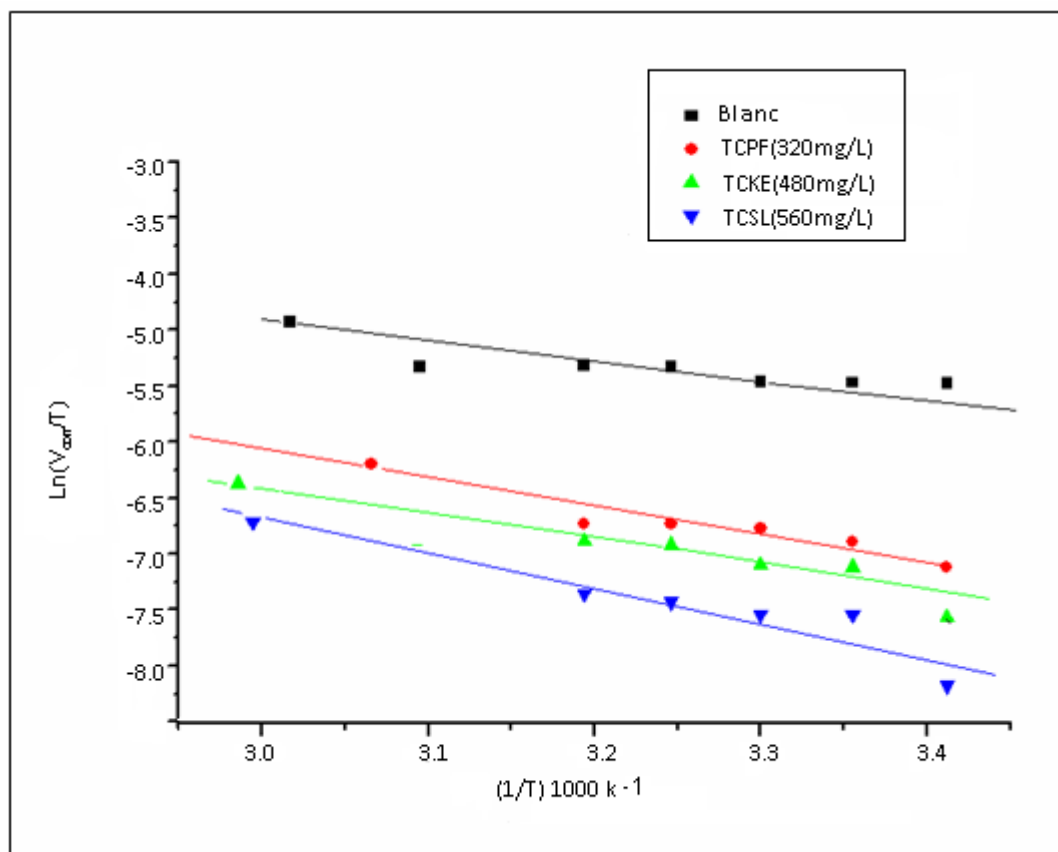


Figure 4.31. Variation de $\text{Ln}(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

4.2.2. Etude électrochimique et détermination de l'efficacité d'inhibition

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. Car 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.

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

Les figures 4.32, 4.33 et 4.34, montrent l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode de travail, en absence et en présence des inhibiteurs, dans HCl 1M. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -519 mV par rapport à l'électrode de référence (ECS) est atteinte après 30 minutes d'immersion.

Après l'ajout de l'inhibiteur de (platformat, kérosène et solvant léger), nous remarquons sur les trois figures que les courbes de potentiel libre changent très peu, de part et d'autre de la courbe obtenue en absence de l'inhibiteur. Ceci suggère le caractère mixte de l'inhibiteur.

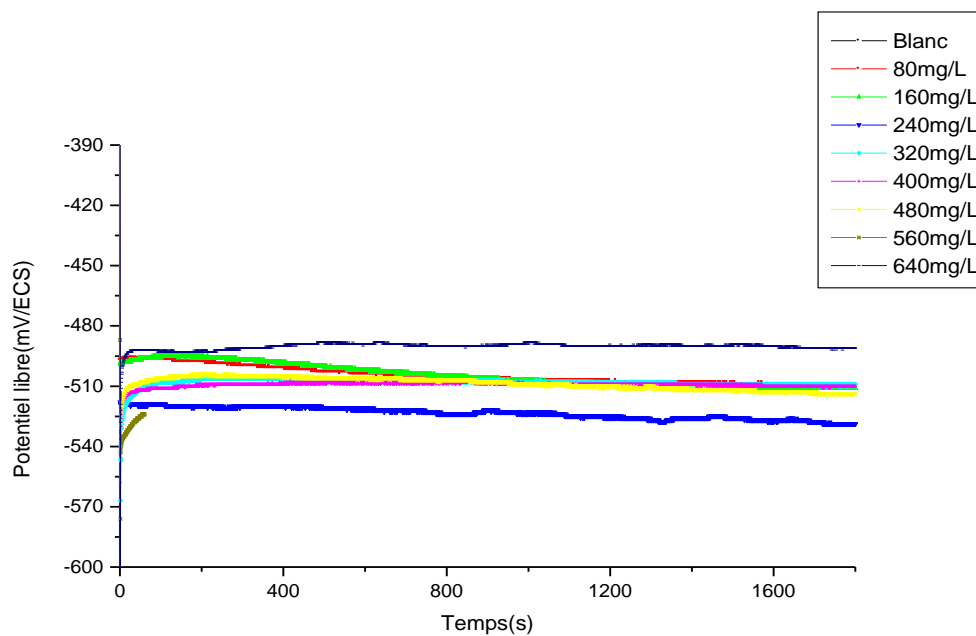


Figure. 4.32. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCPF.

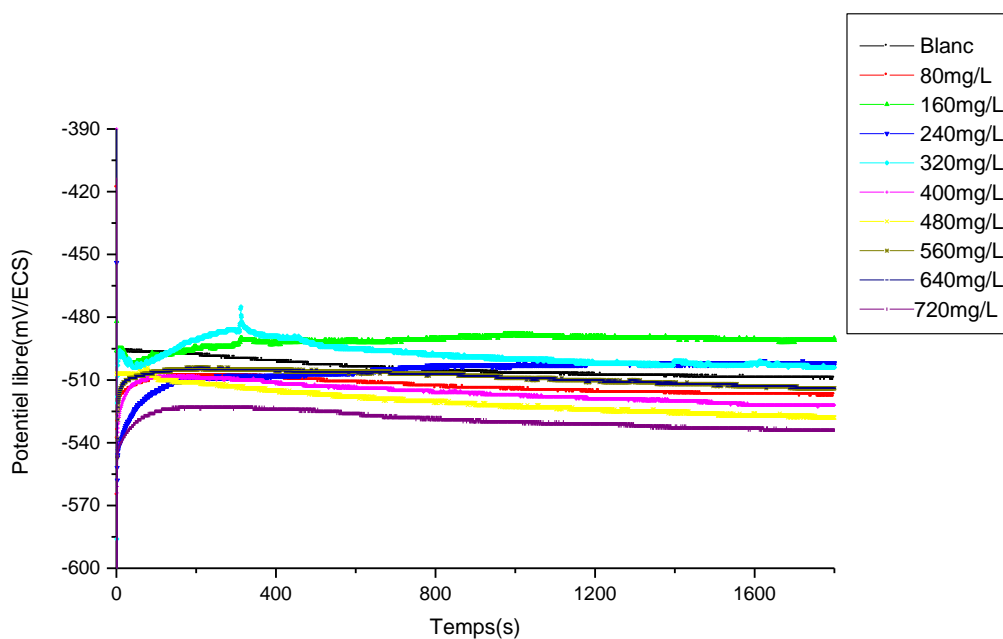


Figure. 4.33. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCKE.

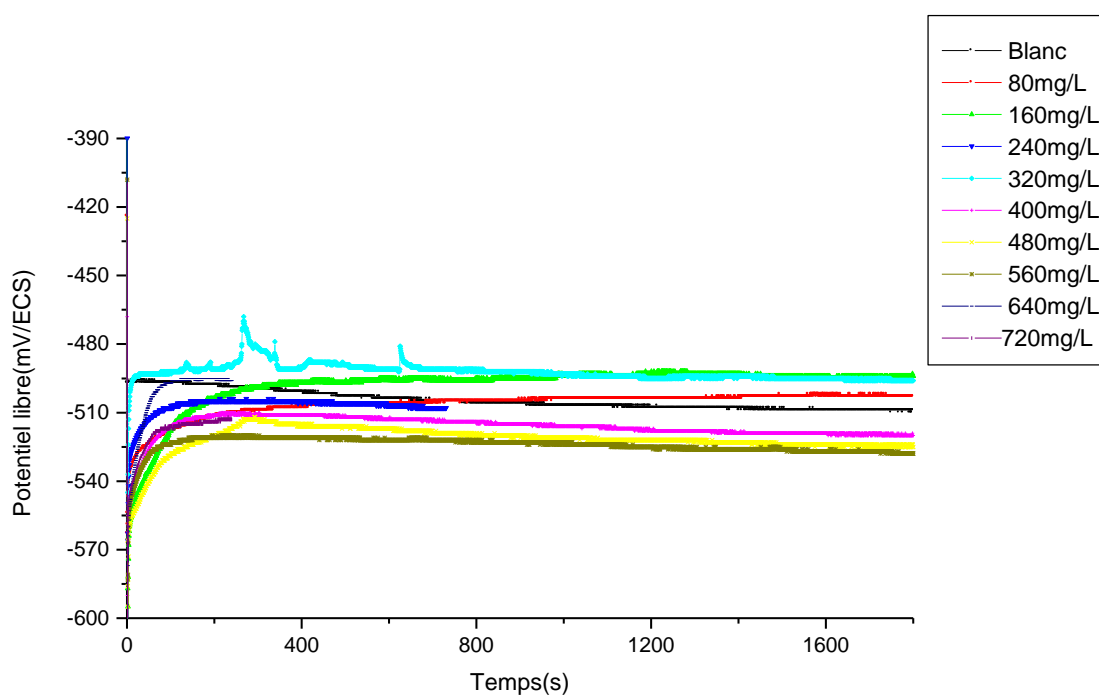


Figure. 4.34. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence de différentes concentrations du TCSL.

4.2.2.2. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la méthode de Tafel

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, cathodique et anodique (b_c et b_a), et l'efficacité d'inhibition E (%) pour différentes concentrations de tensioactifs sont reportées dans les tableaux 4.10, 4.11 et 4.12.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (4.4)$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs de densités du courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites, cathodique et anodique de Tafel, au potentiel E_{corr} respectivement sans et avec addition d'inhibiteurs.

Tableau 4.10. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCPF à 25°C.

Concentration (mg/L)	E_{corr} (mV/ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	E (%)
0	-498,1	119,4	77,97	0,158	/
80	-513,1	104,0	84,48	0,050	68,02
160	-507,3	97,92	90,19	0,0393	75,12
240	-500,7	109,3	82,37	0,0391	75,24
320	-506,0	105,3	84,86	0,0377	76,13
400	-503,0	100,0	87,63	0,0370	76,52
480	-522,7	101,12	88,37	0,0395	74,94
560	-533,9	99,05	93,07	0,0397	74,83
640	-524,9	105,89	83,84	0,0363	77,01
720	-529,8	107,2	82,44	0,0384	75,66

Tableau 4.11. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCKE à 25°C.

Concentration (mg/L)	E_{corr} (mV /ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	E (%)
0	-498,1	119,4	77,97	0,158	/
80	-532,9	90,8	100,05	0,046	70,33
160	-514,1	102,9	88,02	0,043	72,75
240	-503,9	102,6	84,72	0,039	75,01
320	-506,6	100,1	86,06	0,037	76,21
400	-524,6	95,2	94,35	0,030	80,53
480	-499,7	106,8	78,75	0,029	81,11
560	-523,1	108,3	108,3	0,0296	81,25
640	-530,0	104,7	86,95	0,0302	80,85
720	-531,2	107,5	79,14	0,0293	81,44

Tableau 4.12. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de Tafel pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCSL à 25°C.

Concentration (mg/L)	E_{corr} (mV /ECS)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	I_{corr} (mA.cm ⁻²)	E (%)
0	-498,1	119,4	77,97	0,158	/
80	-503,1	103,2	90,66	0,0420	73,40
160	-498,8	101,7	87,21	0,0385	75,60
240	-508,5	100,8	87,13	0,0361	77,12
320	-517,1	100,4	87,09	0,0334	78,80
400	-516,8	102,7	87,96	0,0286	81,85
480	-524,3	108,6	84,49	0,0269	82,97
560	-533,4	98,9	97,03	0,0210	86,70
640	-506,5	105,5	87,85	0,0206	86,94
720	-515,4	110,1	78,69	0,0200	87,28

Ces tableaux montrent que :

- ❖ La densité de courant est diminuée et les valeurs du potentiel de corrosion sont très légèrement déplacées vers des valeurs moins nobles. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que les inhibiteurs réduisent la dissolution anodique de l'acier décrite par la réaction ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) et retarde l'évolution de la décharge cathodique des protons H^+ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).
- ❖ Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans de nombreux travaux. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le comportement de l'acier dans l'acide chlorhydrique contenant des bases de schiff [91], des colorants tels que le violet de méthylène [92], des acides carboxyliques tels que l'acide β indolacétique [92], etc.
- ❖ L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et que l'efficacité inhibitrice (E%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.

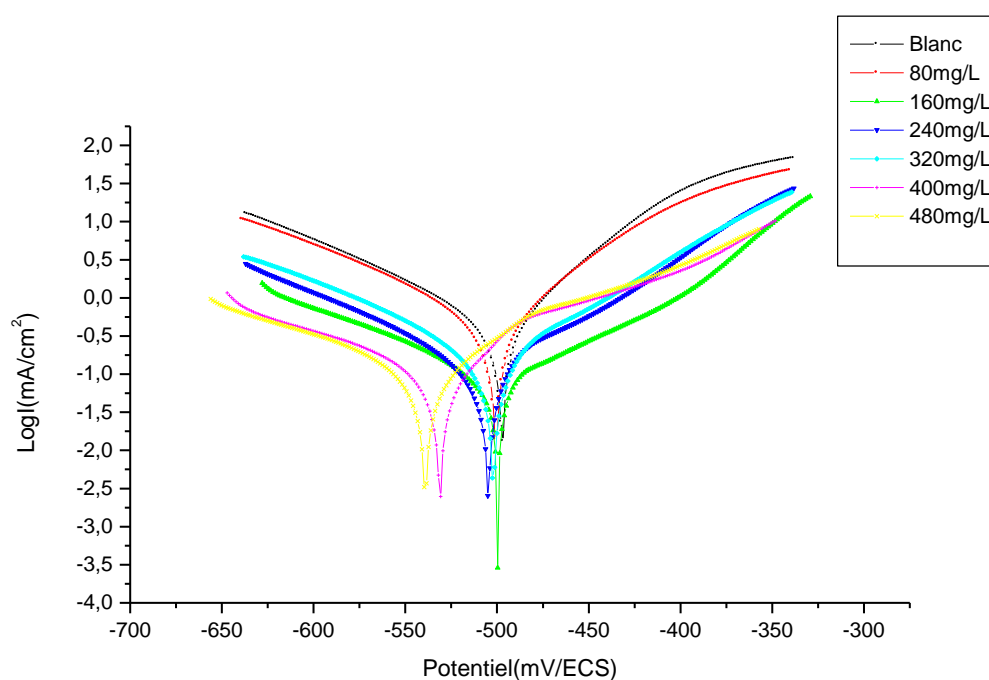


Figure. 4.35. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCPF à 25°C.

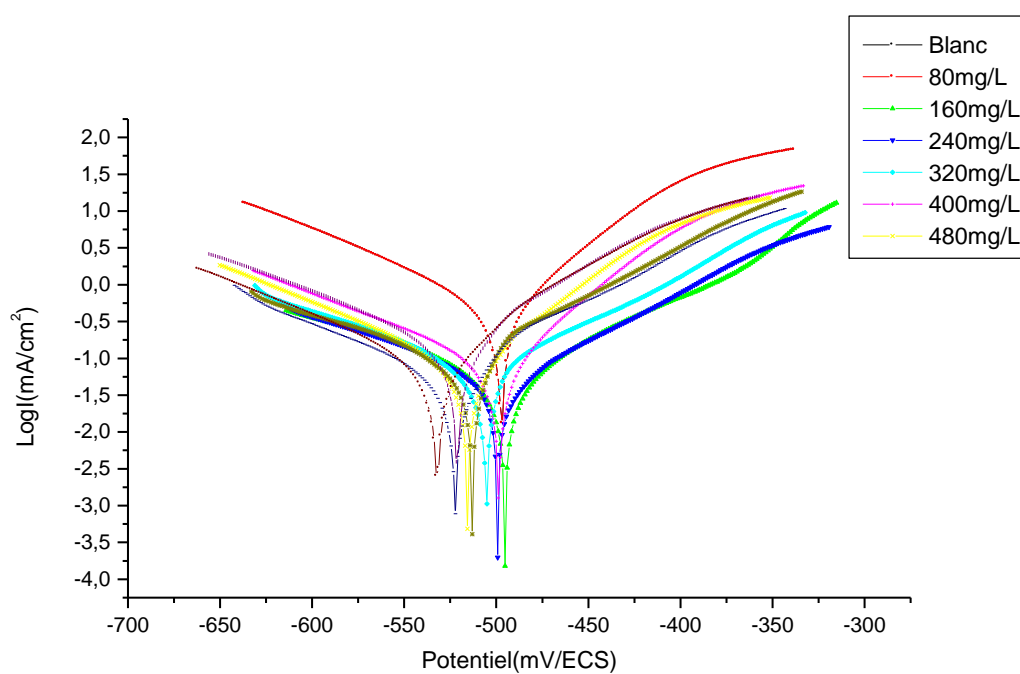


Figure. 4.36. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCKE à 25°C.

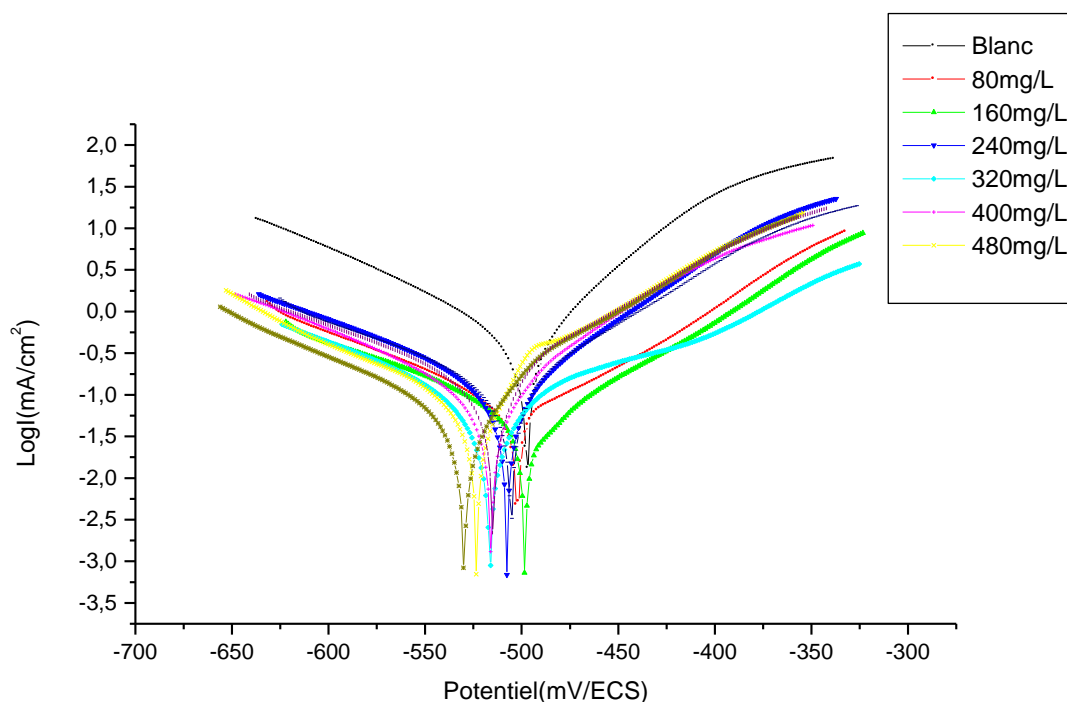


Figure.4.37. Courbes de polarisation de Tafel relatives à l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCSL à 25°C.

4.2.2.4. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la méthode de résistance de polarisation R_p

Une autre méthode potentiostatique est utilisée afin d'évaluer l'efficacité d'inhibition de (TCPF, TCKE et TCSL) en se basant sur la mesure de la résistance de polarisation (R_p) dans un domaine restreint de potentiel (± 20 mV/ E_{corr}) et dont la vitesse de balayage est de l'ordre 0,5 mV/s.

La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est directement lié à R_p et peut être calculé à partir de celle-ci. La valeur de R_p peut nous aider à évaluer la capacité relative d'un métal à résister à la corrosion. Puisque le R_p est inversement proportionnel à i_{corr} , ainsi les matériaux avec le plus haut R_p (et ainsi le plus bas i_{corr}) ont la résistance à la corrosion la plus élevée.

La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary la relation (1.11).

Les courbes relatives à cette méthode sont illustrées sur les figures (4.38 ; 4.39 ; 4.40) et les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (4.13 ; 4.14 ; 4.15).

Tableau. 4.13. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCPF, évaluée par la méthode de R_p à 25°C.

Concentration d'inhibiteur (mg/L)	0	80	160	240	320	400	480	560	640	720
R_p (Ohm.cm ²)	129,80	405,37	519,40	522,33	541,96	548,83	524,44	525,50	560,44	527,64
Efficacité (%)	/	67,98	75,01	75,15	76,05	76,35	75,25	75,30	76,84	75,40

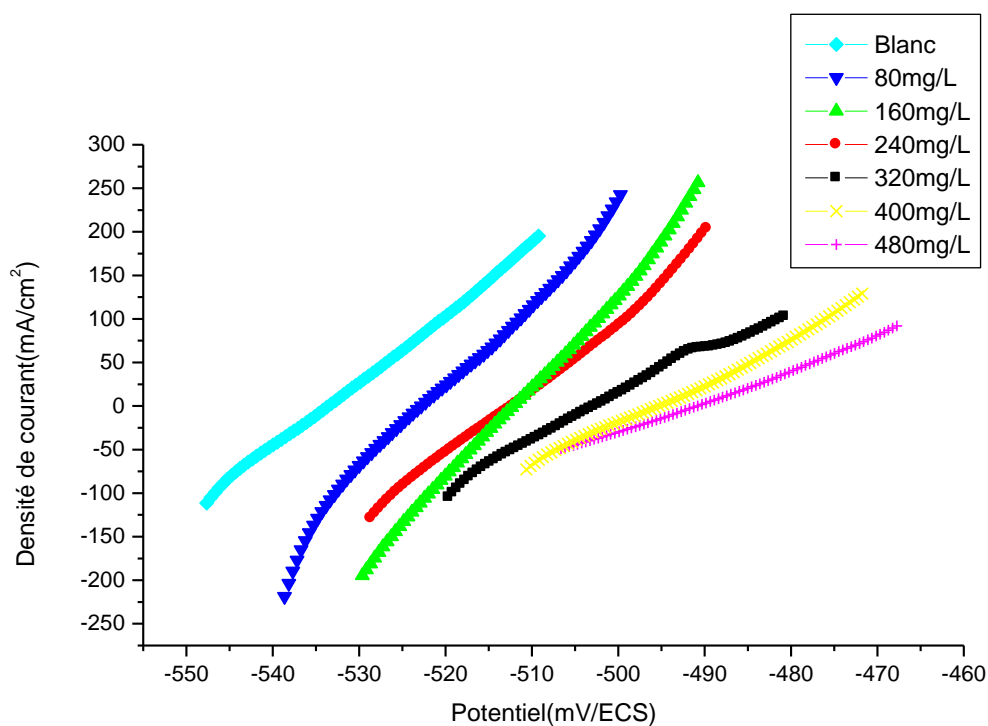


Figure.4.38. Courbes relatives à R_p de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCPF à 25°C .

Tableau. 4.14. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCKE, évaluée par la méthode de Rp à 25°C.

Concentration d'inhibiteur (mg/L)	0	80	160	240	320	400	480	560	640	720
Rp (Ohm.cm ²)	129,80	449,91	479,67	517,33	543,77	686,77	679,58	674,98	683,87	676,39
Efficacité (%)	/	71,15	72,94	74,91	76,13	81,10	80,90	80,77	81,02	80,81

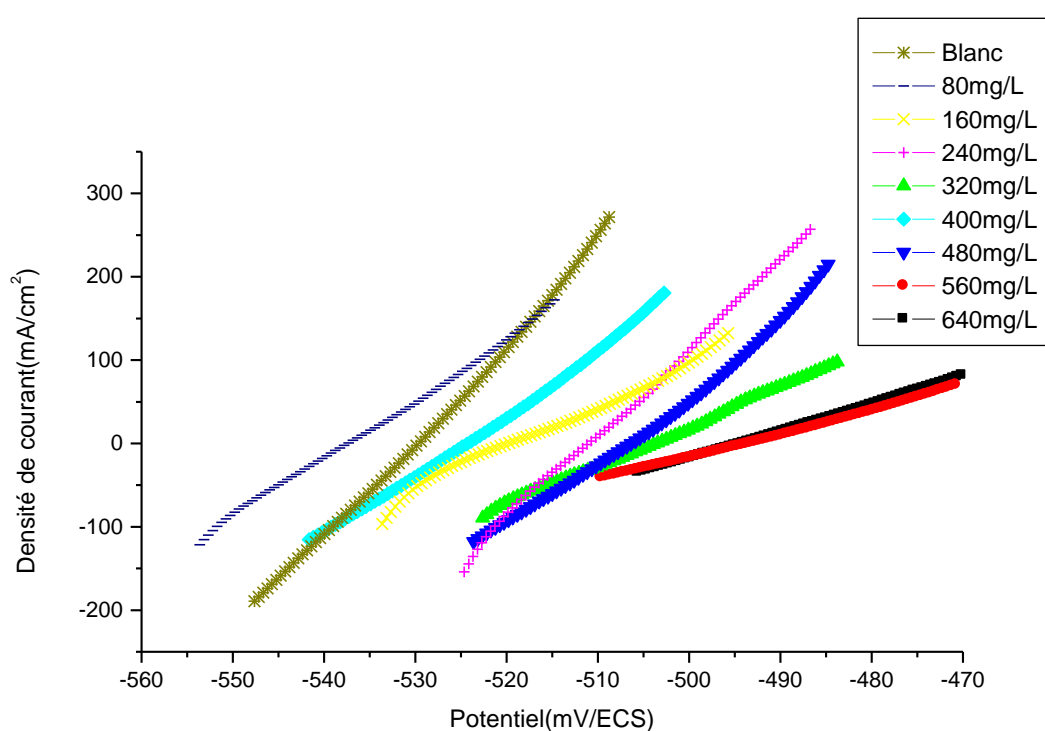


Figure.4.39. Courbes relatives à Rp de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCKE à 25°C.

Tableau. 4.15. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en fonction de différentes concentrations en TCSL, évaluée par la méthode de R_p à 25°C.

Concentration d'inhibiteur (mg/L)	0	80	160	240	320	400	480	560	640	720
R_p (Ohm.cm ²)	129,80	499,61	530,22	562,87	607,10	720,31	768,04	1014,06	1011,69	997,69
Efficacité (%)	/	74,02	75,52	76,94	78,62	81,98	83,10	87,20	87,17	86,99

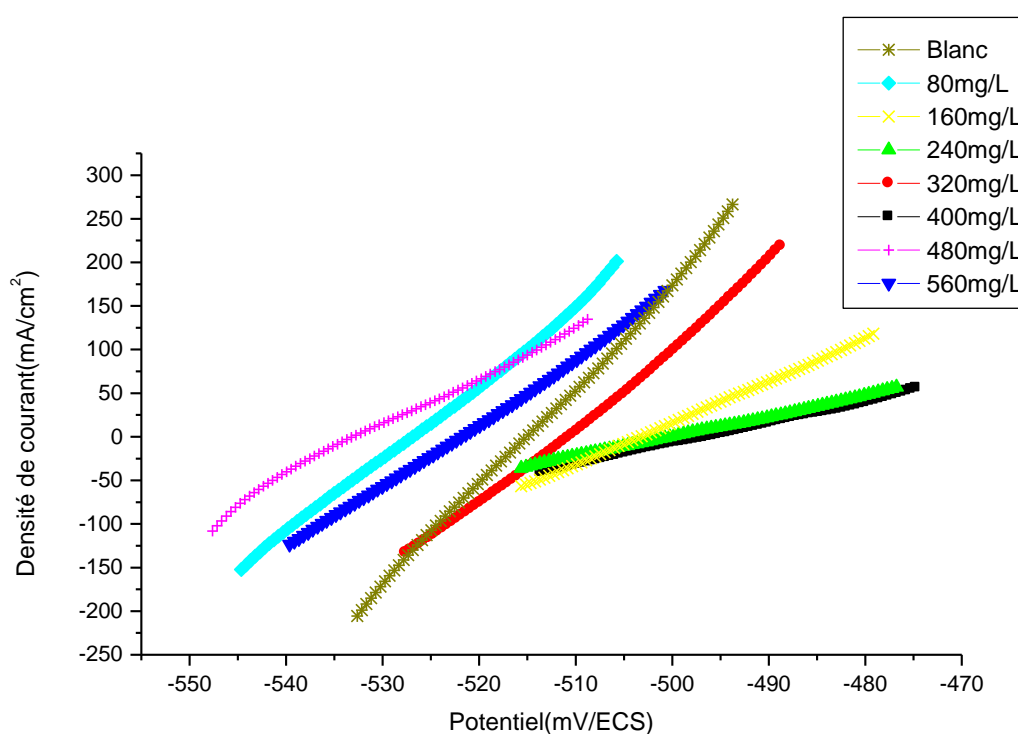


Figure.4.40. Courbes relatives à R_p de l'acier au carbone dans HCl 1M, en présence et en absence de différentes concentrations de TCSL 25°C.

4.2.2.5. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les variations de (E%) déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, la droite de Tafel et la résistance de polarisation(R_p), en fonction de la concentration des tensioactifs synthétisés, en milieu HCl 1M sont représentées sous forme d'histogrammes sur les figures 4.41, 4.42 et 4.43. Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs de (E %).

Tableau. 4.16. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCPF, à $T=25^\circ\text{C}$.

Concentration (mg/L)	Efficacité (%)		
	Gravimétrie	Tafel	R_p
80	67,82	68,02	67,98
160	73,43	75,12	75,01
240	75,17	75,24	75,15
320	75,84	76,13	76,05
400	75,79	76,52	76,35
480	75,75	74,94	75,25
560	75,73	74,83	75,30
640	75,31	77,01	76,84
720	/	75,66	75,40

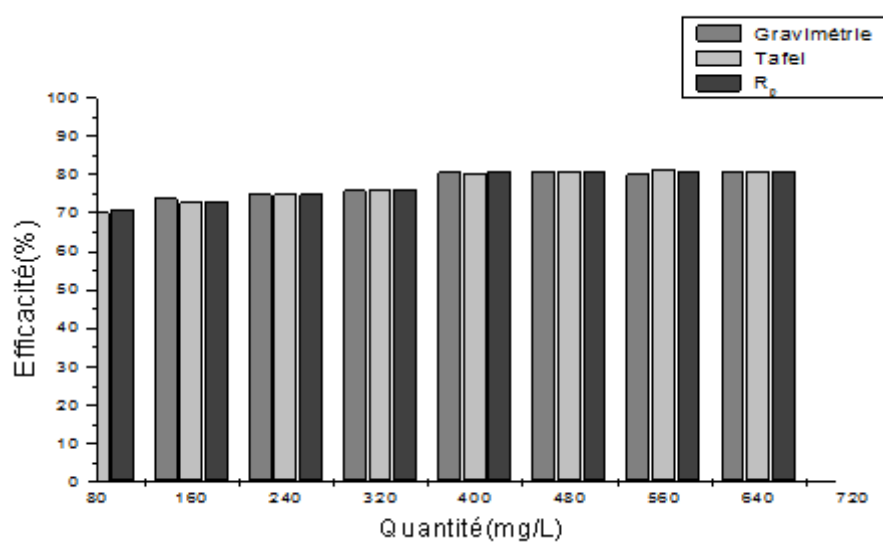


Figure 4.41. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCPF à 25°C .

Tableau. 4.17. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCKE, à $T=25^\circ\text{C}$.

Concentration (mg/L)	Efficacité (%)		
	Gravimétrie	Tafel	R_p
80	71,20	70,33	71,15
160	73,90	72,75	72,94
240	74,88	75,01	74,91
320	75,94	76,21	76,13
400	80,72	80,53	81,10
480	80,86	81,11	80,90
560	80,32	81,25	80,77
640	80,77	80,85	81,02
720	/	81,44	80,81

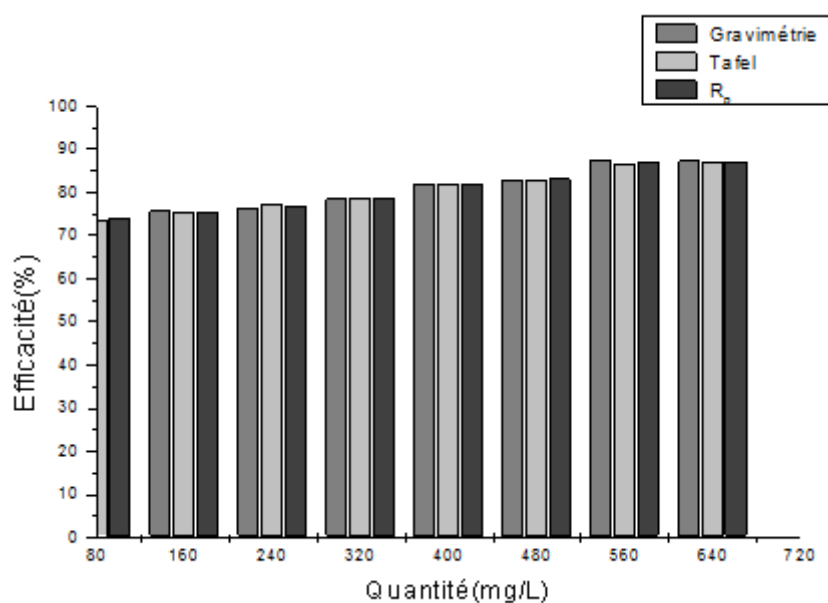


Figure 4.42. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCKE à 25°C .

Tableau. 4.18. Efficacités déterminées par les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et R_p) pour l'inhibiteur TCSL, à $T=25^\circ\text{C}$.

Concentration (mg/L)	Efficacité (%)		
	Gravimétrie	Tafel	R_p
80	75,36	73,40	74,02
160	75,74	75,60	75,52
240	76,52	77,12	76,94
320	78,59	78,80	78,62
400	82,02	81,85	81,98
480	83,04	82,97	83,10
560	87,43	86,70	87,20
640	87,25	86,94	87,17
720	87,15	87,28	86,99

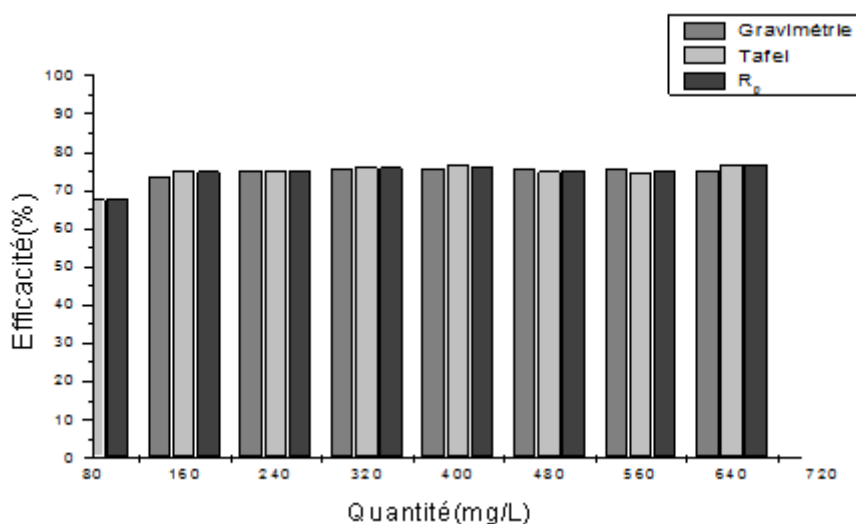


Figure 4.43. Comparaison entre les efficacités déterminées par gravimétrie, R_p , Tafel, pour différentes concentrations de TCSL à 25°C .

4.2.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs sont obtenues à partir des mesures de perte de poids ($\theta = E\%/100$) dans le domaine de température étudiée (20-60 °C). Différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Framkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figure 4.44, 4.45, 4.46).

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice (E%), le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau (4.19). (θ) est calculé par la relation suivante [93] :

$$V_{\text{corr}}(\text{inh}) = (1 - \theta) V_{\text{corr}} + V_{\text{sat}} \quad (4.5)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}(\text{inh})}{V_{\text{corr}} - V_{\text{sat}}} \quad (4.6)$$

Où (V_{corr} , $V_{\text{corr}}(\text{inh})$ et V_{sat}) sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte. Comme $V_{\text{corr}} \gg V_{\text{sat}}$ donc :

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}(\text{inh})}{V_{\text{corr}}} \quad (4.7)$$

c -à- d :

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

Les courbes C_{inh} / θ en fonction de la concentration sont linéaire (figure 4.44) pour les trois inhibiteurs, cela montre que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

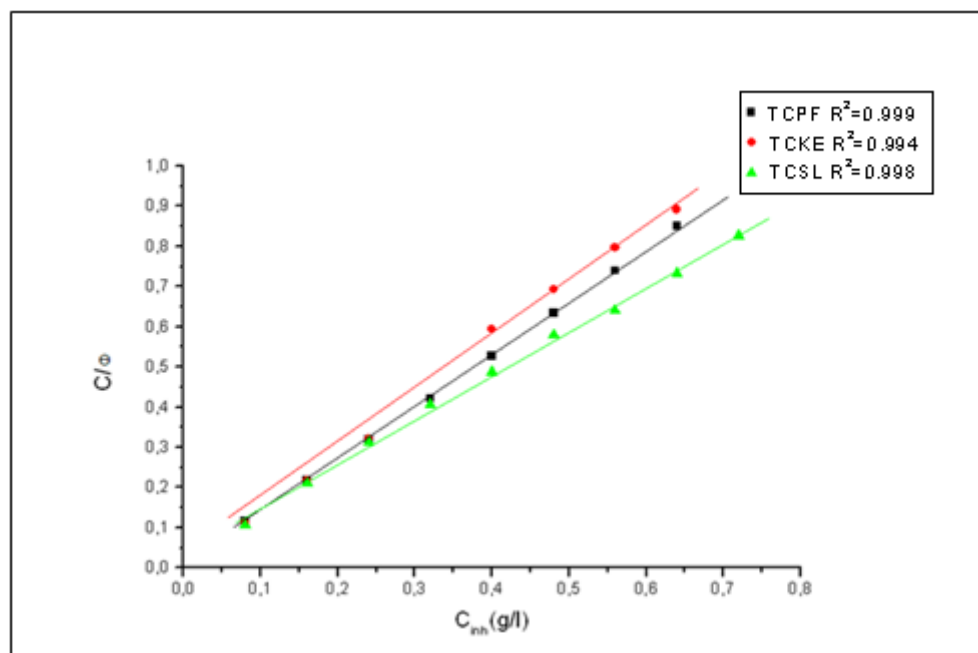


Figure 4.44. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1 M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion.

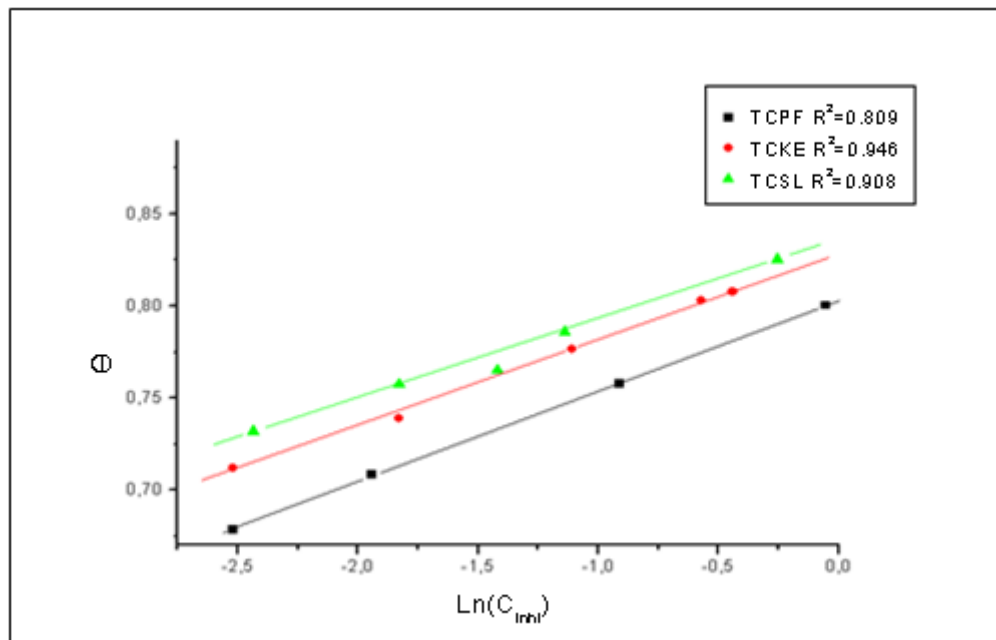


Figure 4.45. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion.

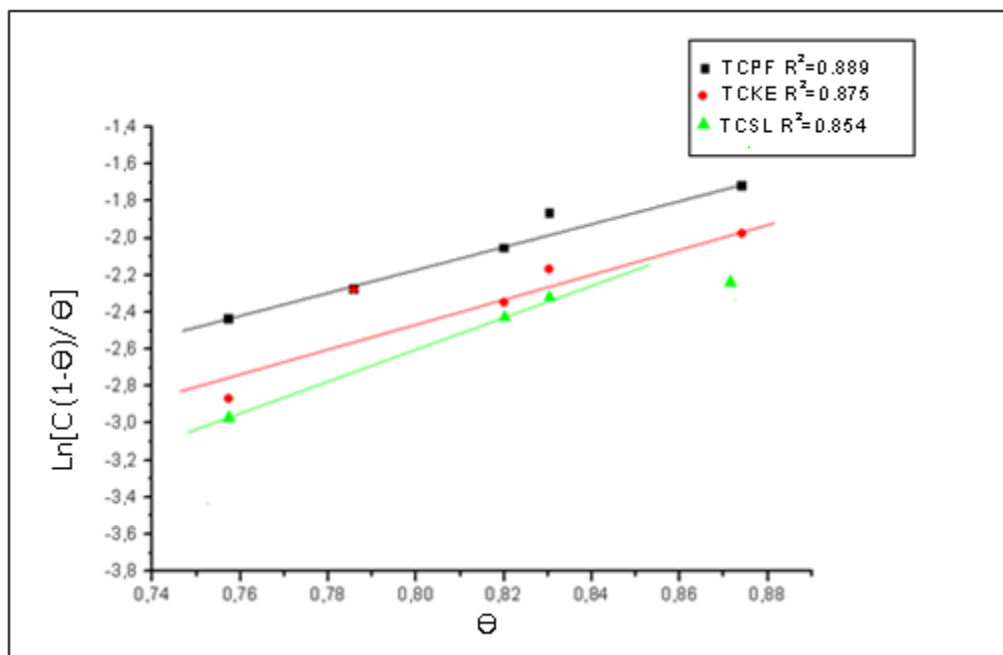


Figure 4.46. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence des trois inhibiteurs à 25°C, après 24h d'immersion.

L'étude est faite pour les inhibiteurs TCPF, TCKE et TCSL à différentes températures en milieu chlorhydrique. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été déterminées à partir des courbes de la figure 4.44, et données dans le tableau 4.19. K_{ads} est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) par l'équation suivante :

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (4.8)$$

La valeur 55.5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [93]. L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) peut donc être calculée et la variation de celle-ci en fonction de la température permet de déduire l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$). Et l'entropie standard d'adsorption ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (4.9)$$

L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure.4.47). Les données thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau (4.19).

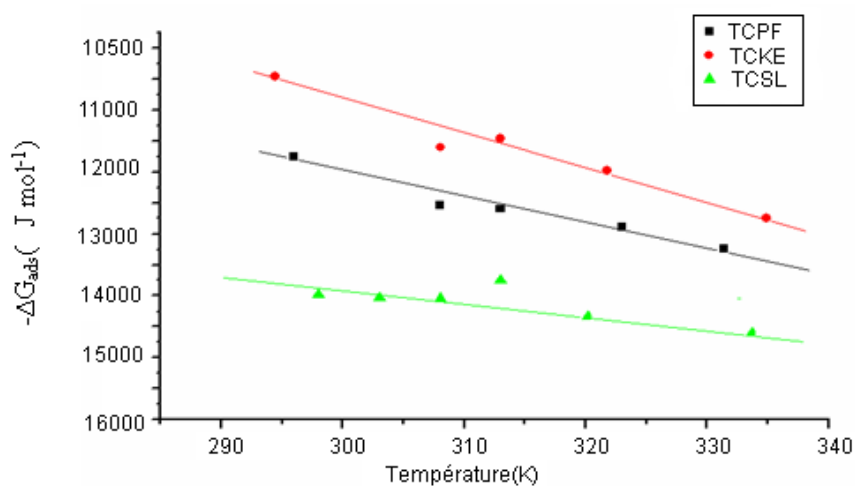


Figure 4.47. Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.

Tableau 4.19. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs sur l'acier dans HCl 1M.

Composé	T (K)	K_{ads}	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
TCPF	293	12,93	-16,03	11,50	0,0145
	298	9,80	-15,61		
	303	8,47	-15,51		
	308	9,58	-16,08		
	313	9,68	-16,37		
	323	10,20	-17,03		
	333	9,57	-11,00		
TCKE	293	14,66	-16,33	10,50	0,0167
	298	8,80	-15,35		
	303	8,66	-15,56		
	308	8,10	-15,65		
	313	7,89	-15,83		
	323	7,77	-16,30		
	333	6,43	-16,28		
TCSL	293	24,78	-17,61	13,50	0,0112
	298	12,42	-16,20		
	303	12,54	-16,50		
	308	12,56	-16,77		
	313	11,90	-16,90		
	323	12,65	-17,61		
	333	12,46	-18,11		

Les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [94].

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice des tensioactifs cationiques synthétisés à partir de trois coupes pétrolières à savoir le kérosène, solvant léger et le platformat, vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu d'acide chlorhydrique (1M) à 25°C.

Nous avons montré que la synthèse des tensioactifs cationiques par l'utilisation de réacteur micro-onde et de la catalyse par transfert de phase que la synthèse classique donne des résultats nettement meilleurs et des rendements plus satisfaisants.

La caractérisation des produits obtenus par spectroscopies UV et IR a confirmé la formation des sels d'ammonium quaternaires. Nous avons pu également déterminer certaines propriétés physicochimiques telles que : la CMC et la solubilité. La CMC croît avec la solubilité dans le sens :



Nous nous sommes intéressés ensuite à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC60 par les inhibiteurs (TCPF, TCKE, TCSL) dans HCl (1M). Pour y parvenir, des méthodes électrochimiques telles que la polarisation linéaire et les droites de Tafel ainsi que la méthode de perte de poids ont été utilisées. Certaines valeurs thermodynamiques du processus, d'activation et d'adsorption ont également été déterminées afin de déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs. Cette étude a montré que :

- La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl (1M), augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Dans tous les cas l'attaque du matériau augmente en fonction du temps.
- L'étude montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur.
- Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'addition de ces inhibiteurs entraîne une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques, sans déplacer toutefois le potentiel de corrosion. Ce résultat met en évidence le caractère mixte des inhibiteurs utilisés.

- Les (TCPF, TCKE et TCSL) sont des bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Leur efficacité inhibitrice augmente avec leurs concentrations. Le pouvoir protecteur de ces inhibiteurs diminué avec l'augmentation de la température du milieu agressif.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre (ΔG_{ads}) mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption des inhibiteurs, tandis que les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) suggèrent un processus de nature endothermique.

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

- ✓ Valider les résultats obtenus par d'autres techniques, plus puissantes, comme celle de l'impédance électrochimiques, spectroscopie d'absorption atomique, analyse de surface par la microscopie MEB.
- ✓ Etudier le pouvoir d'adsorption sur l'acier en milieux acides tels que : H_2SO_4 et l'ajout d'ions halogénure (Cl^- , Br^- , I^-).

APPENDICE A

Liste des symboles et abréviations

CTP : catalyse par transfert de phase.

MO : micro-onde.

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

CMC : concentration micellaire critique.

DMF : diméthylformamide.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

I : intensité de courant.

IR : infrarouge.

ISO : international standards organisation.

I_{corr} : intensité de courant en absence d'inhibiteur.

$I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: intensité de courant en présence d'inhibiteur.

i : densité de courant.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

M : masse moléculaire.

m : masse de métal en gramme.

mm/an : millimètre par ans.

NACE: national association of corrosion engineers.

R_p : résistance de polarisation.

UV : ultraviolet.

V_{corr} : vitesse de corrosion en mm/an.

b_a : coefficient de TAFEL anodique (pente anodique).

b_c : coefficient de TAFEL cathodique (pente cathodique).

TCPF: Tensioactif à base de Platformat

TCKE: Tensioactif à base de Kérosène

TCSL: Tensioactif à base de Solvant Leger

R : Constante des gaz parfaits. ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

W : Watt

α et β : sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique

θ : Le taux de recouvrement.

APPENDICE B

TABLEAUX DES DIFFERENTS GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Tableau B.1. Les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers [95].

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

Tableau B.2. Nombres d'ondes, type de liaison et mode de vibration [95].

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

APPENDICE C

LES SPECTRES IR DES PRODUITS DE SYNTHÈSE DU REACTION DE CHLOROMÉTHYLATION ET DE QUATERNISATION PAR LA CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE (L'INFLUENCE DE TEMPS REACTIONNEL ET LA QUANTITE DU CATALYSEUR).

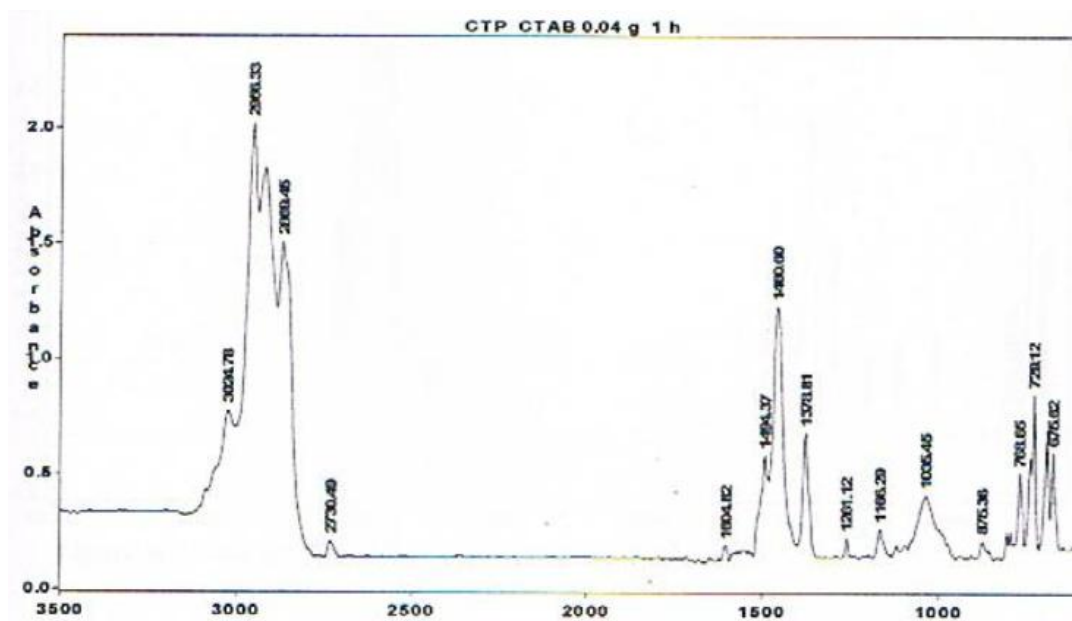


Figure C.1. Influence de temps réactionnel sur la chlorométhylation pendant 1h.

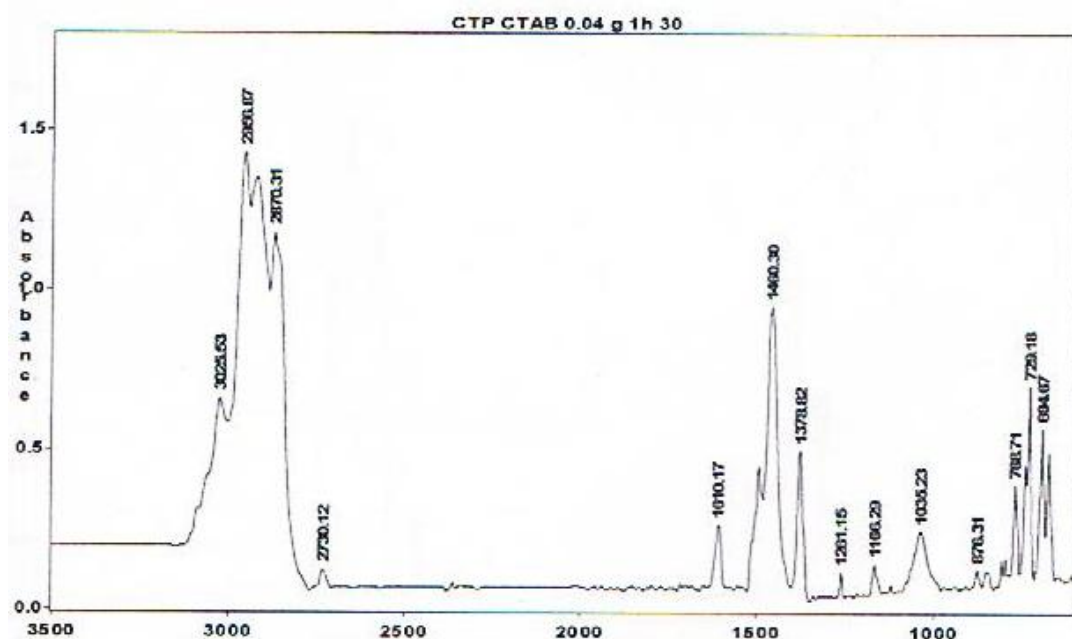


Figure C.2. Influence de temps réactionnel sur la chlorométhylation pendant 1h30min.

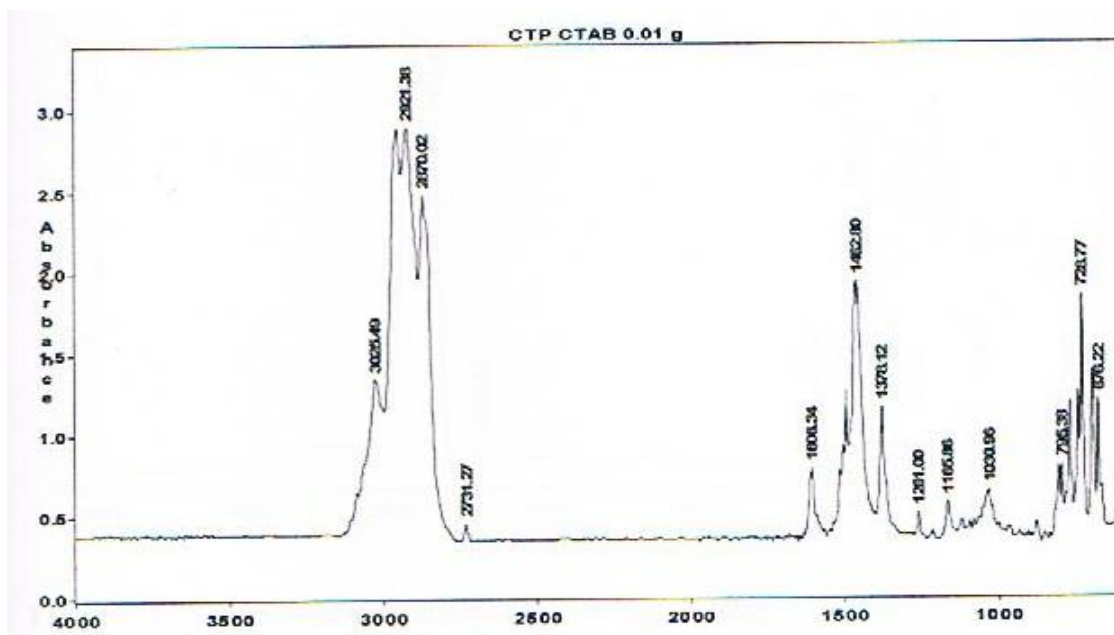


Figure C.3. Spectre IR de chlorométhylation CTAB de 0.01g.

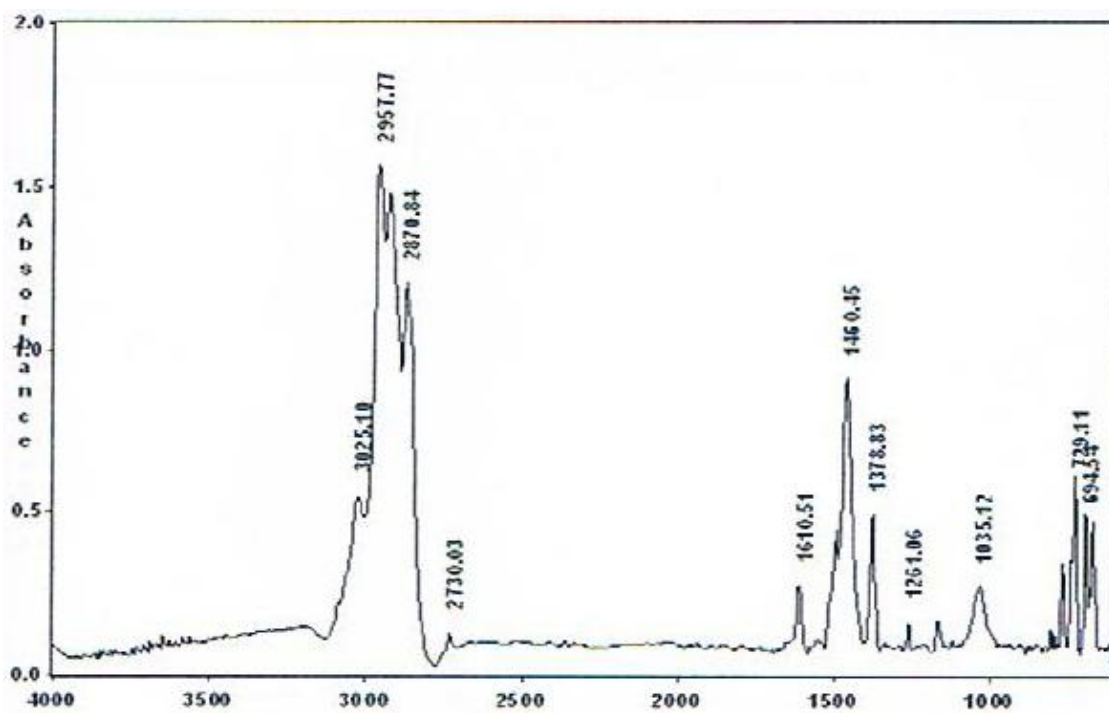


Figure C.4. Spectre IR de chlorométhylation CTAB de 0.02g.

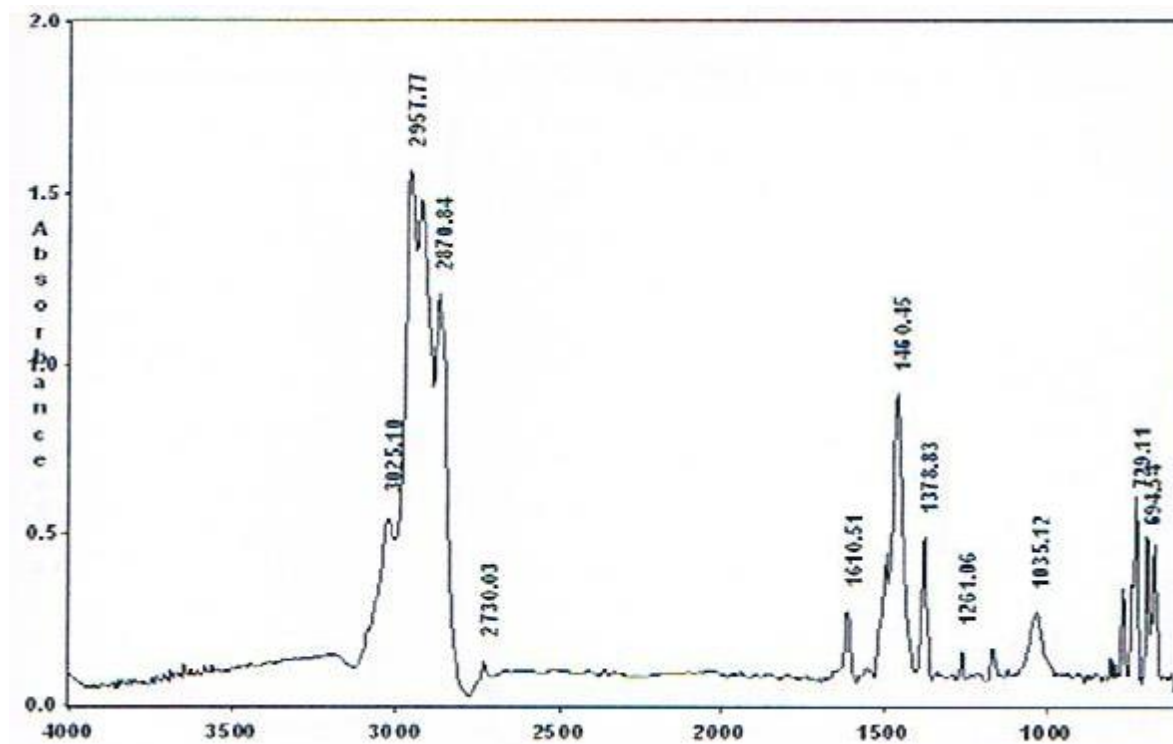


Figure C.5. Spectre IR de chlorométhylation CTAB de 0.03g.

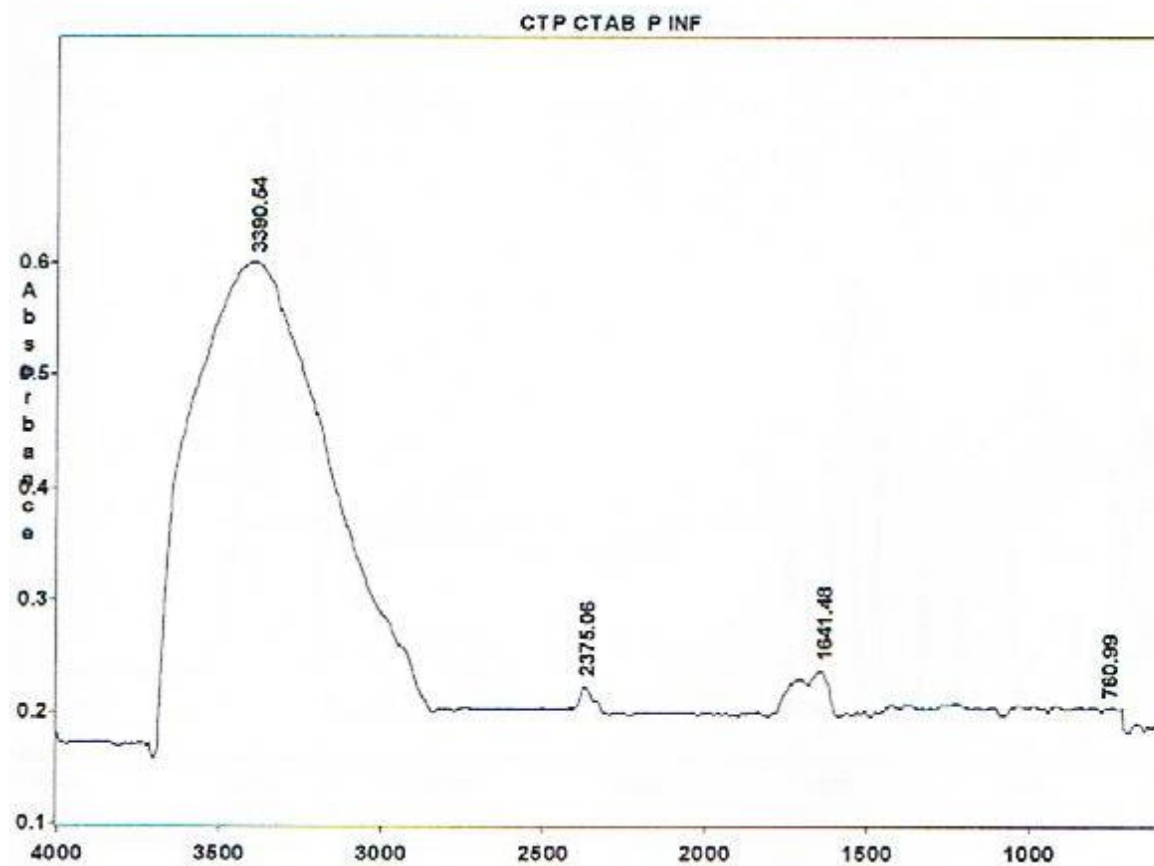


Figure C.6. Spectre IR de chlorométhylation de CTAB 0.04g(phase inférieur).

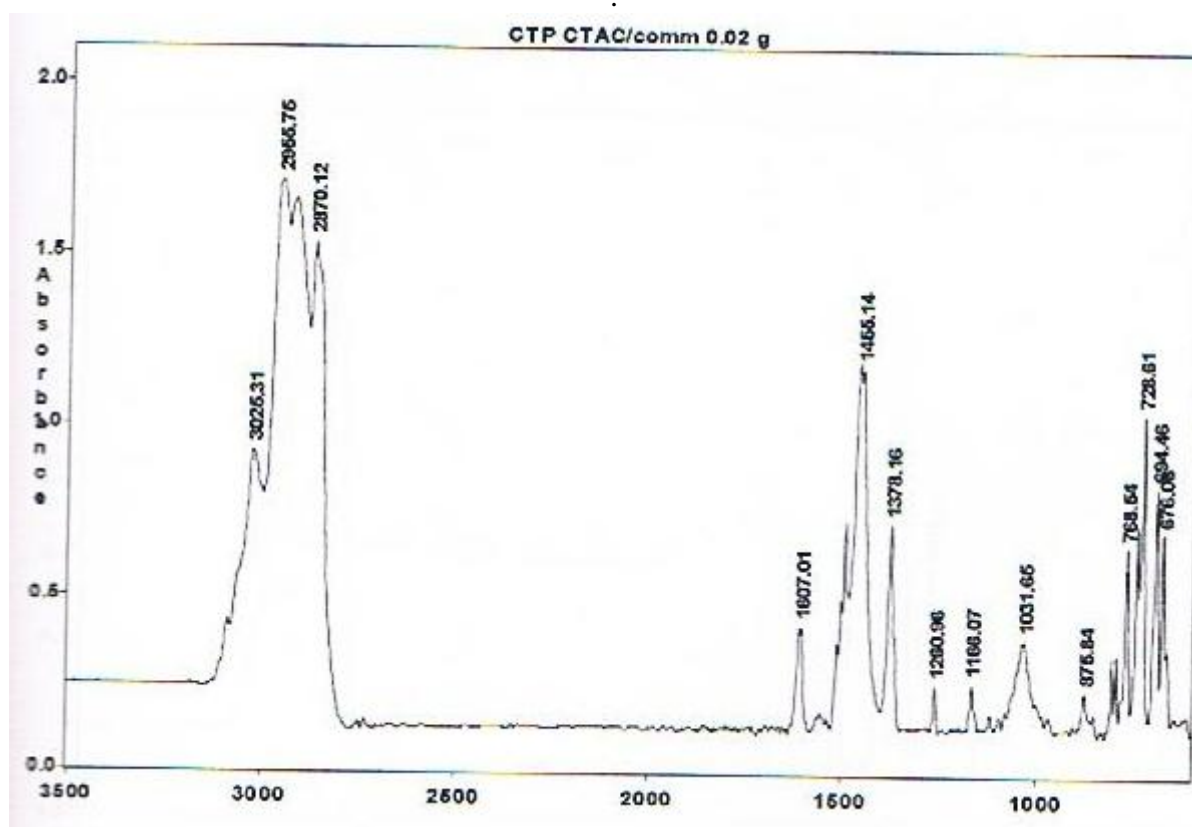


Figure C.8. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/com de 0.02g.

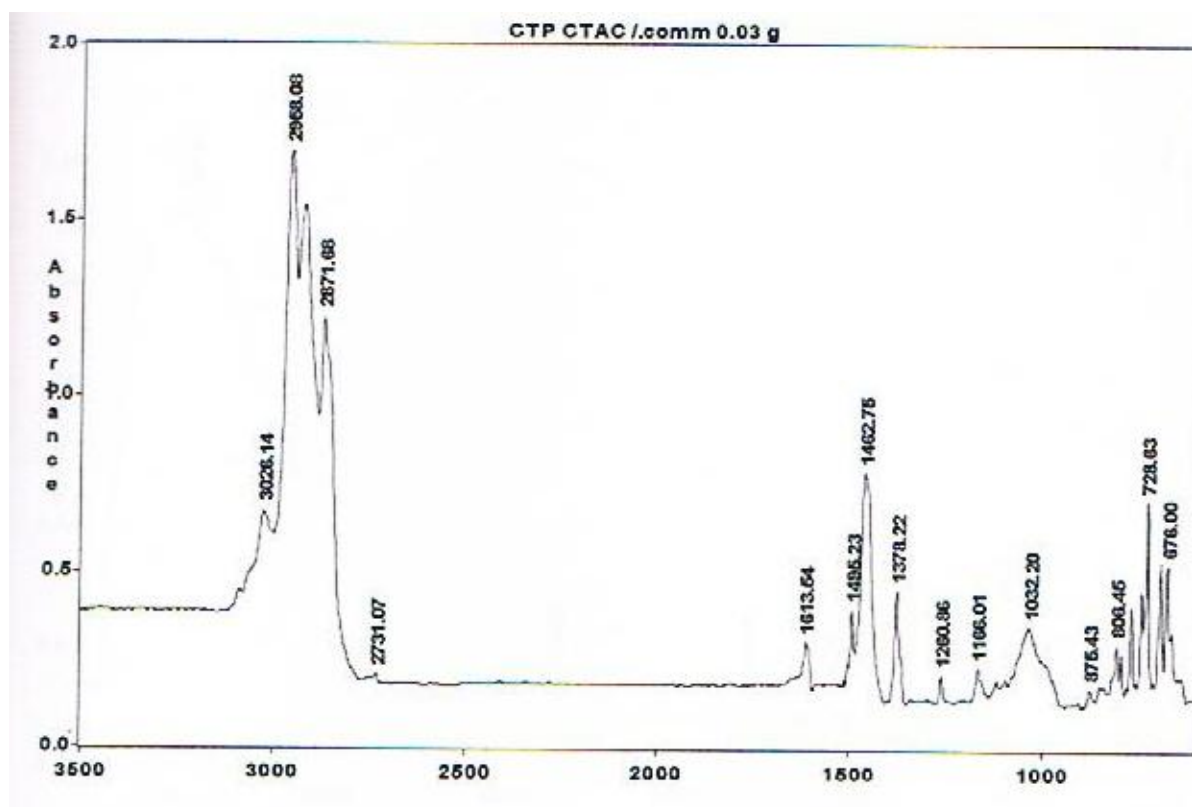


Figure C.9. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/com de 0.03g.

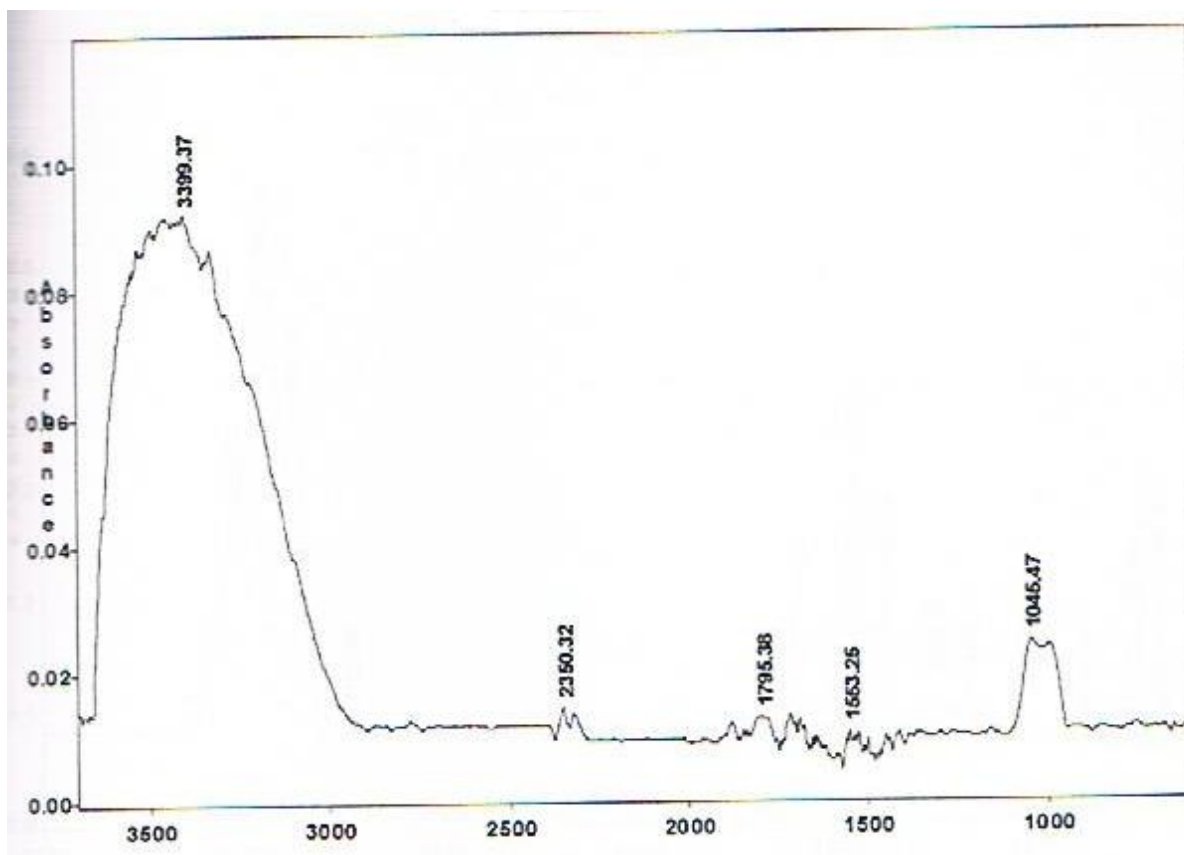


Figure C.12. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/com de 0.04g (phase inférieur).

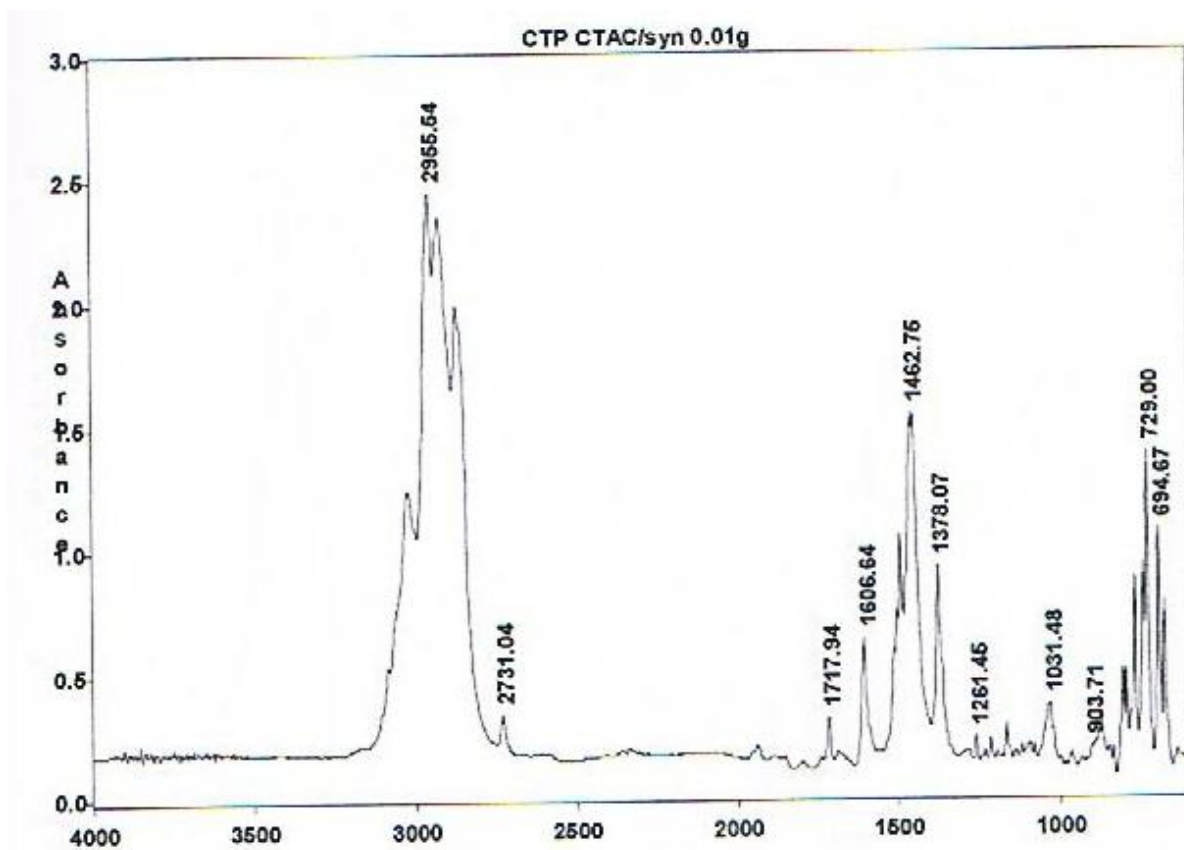


Figure C.13. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/syn de 0.01g.

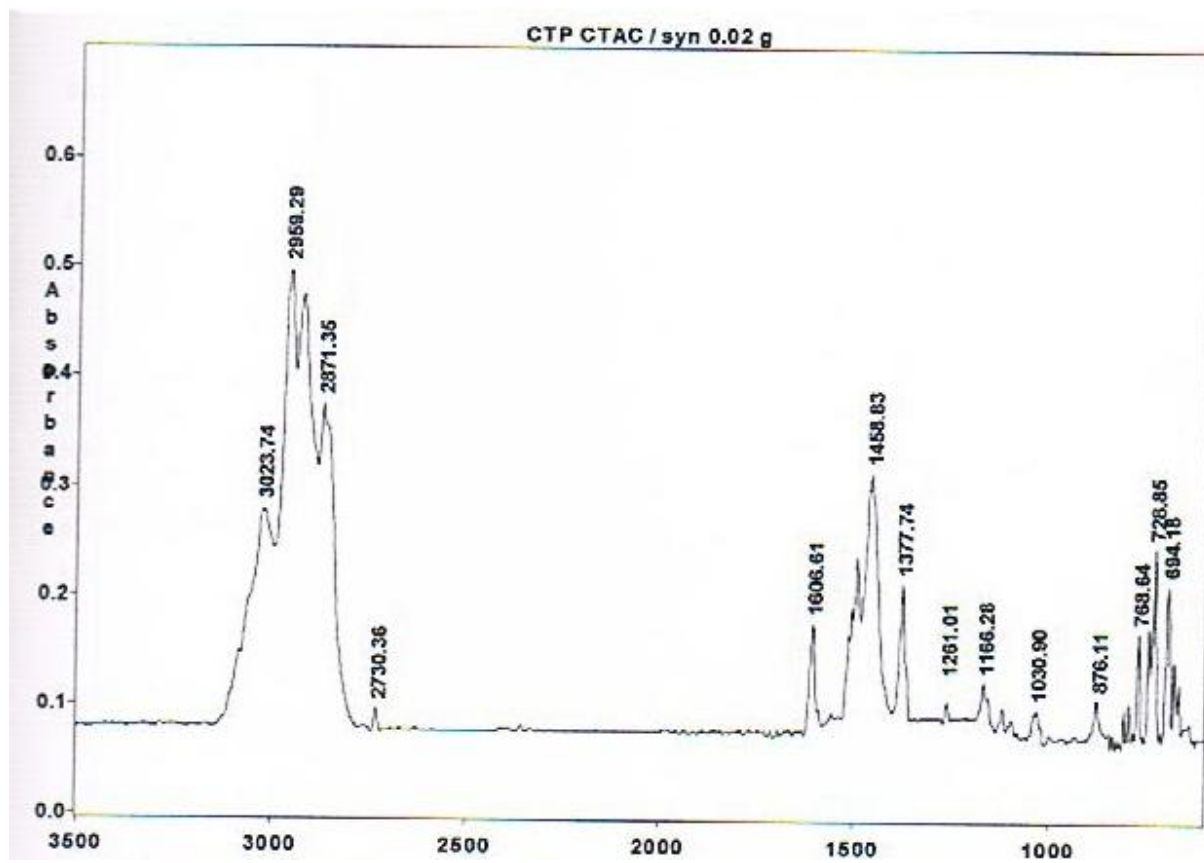


Figure C.14. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/syn de 0.02g.

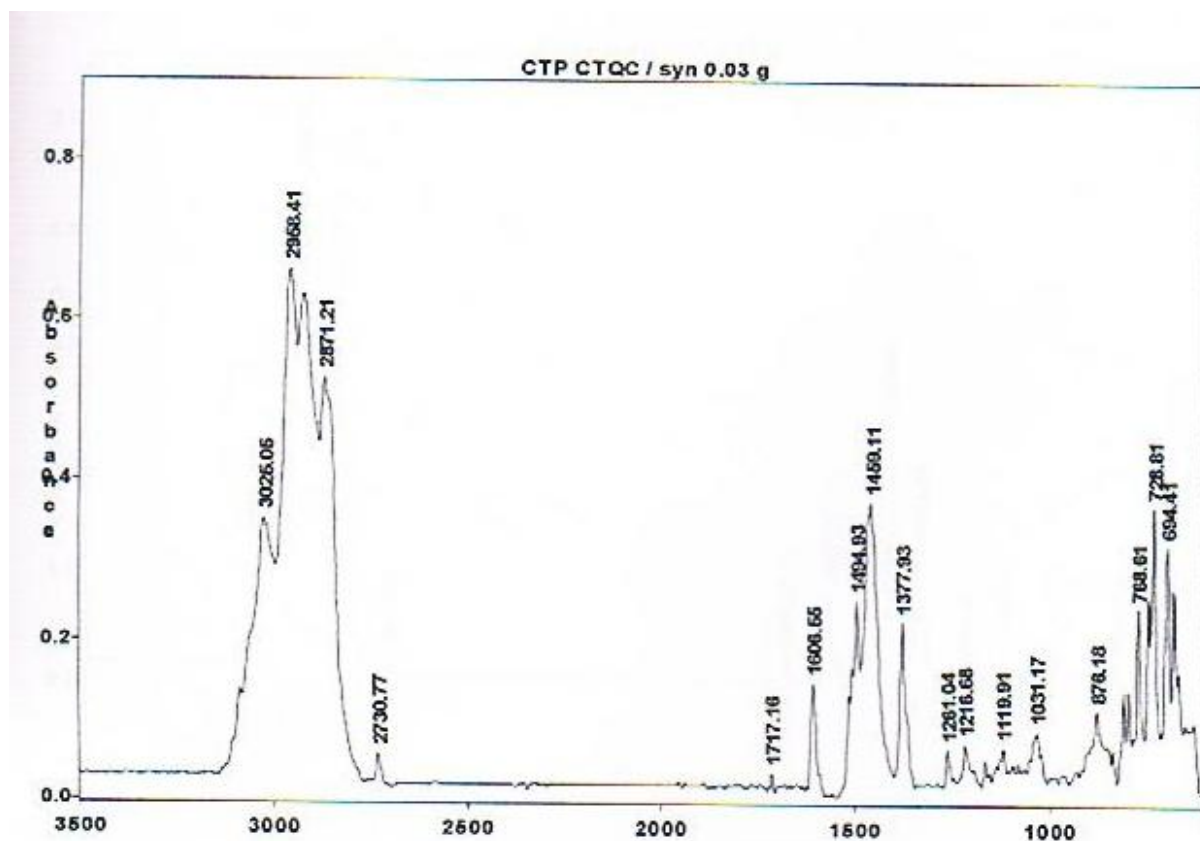


Figure C.15. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/syn de 0.03g.

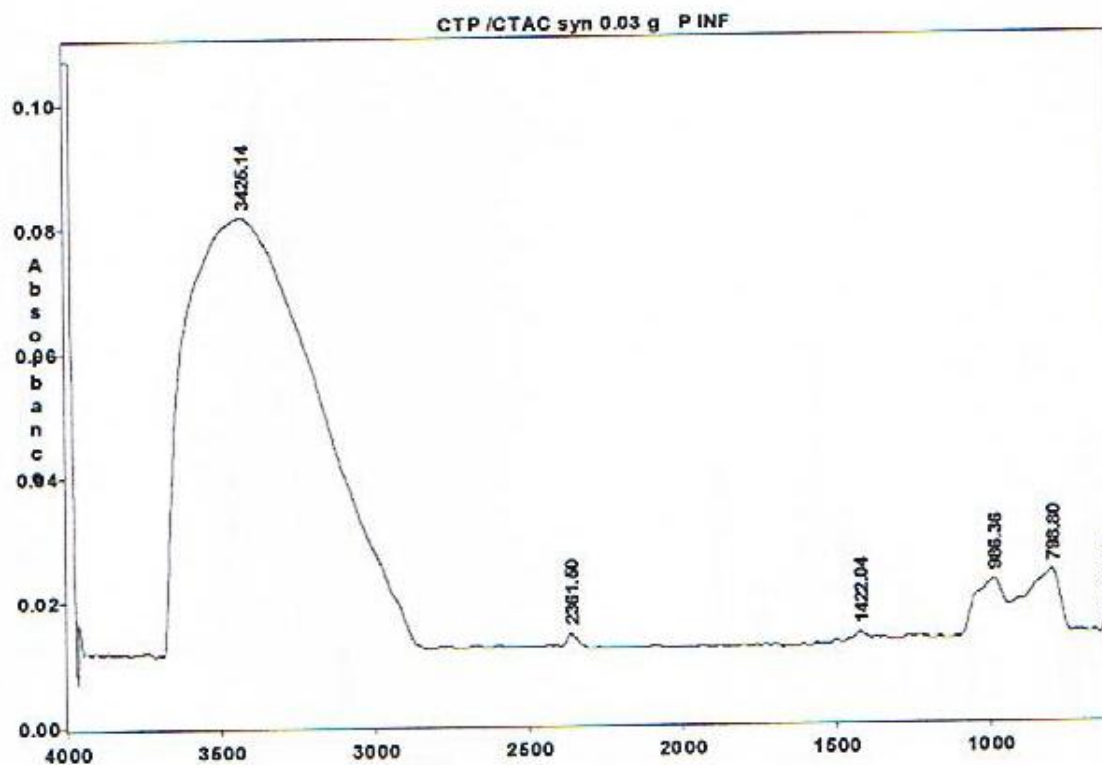


Figure C.17. Spectre IR de chlorométhylation de CTAC/syn de 0.04g (phase inférieur).

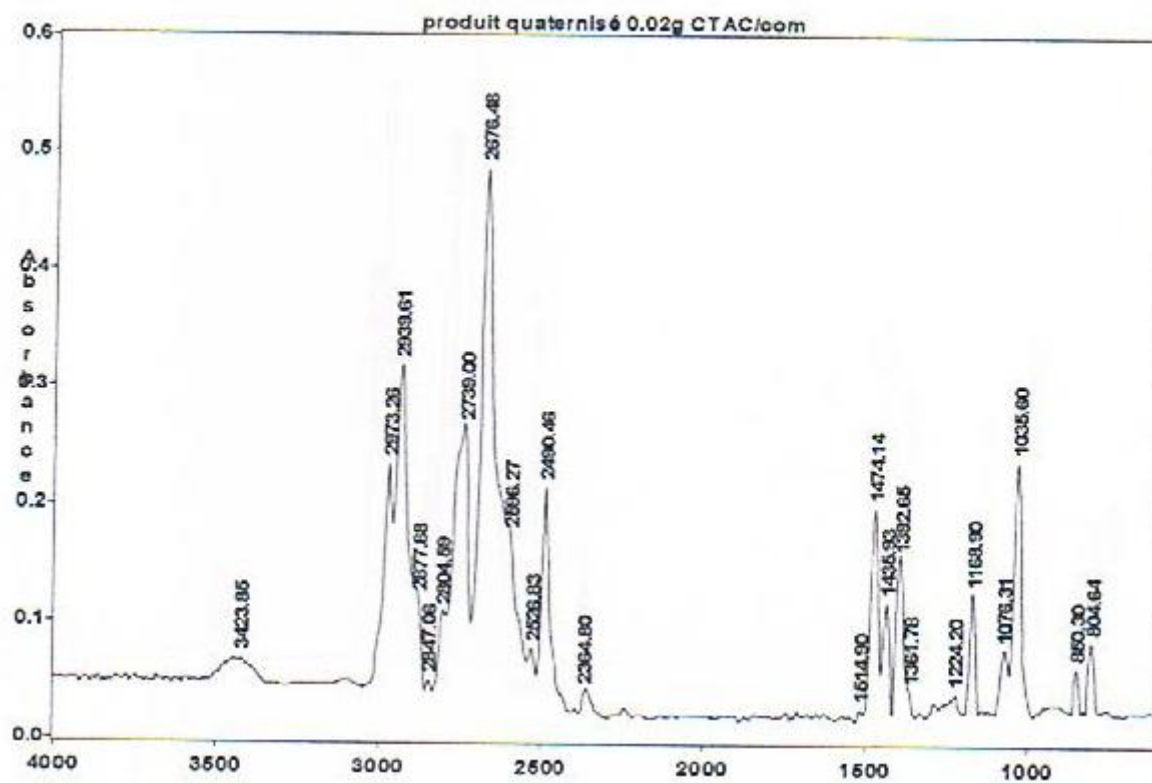


Figure C.18. Spectre IR de produit quaternisé catalysé par CTAC/com de 0.02g.

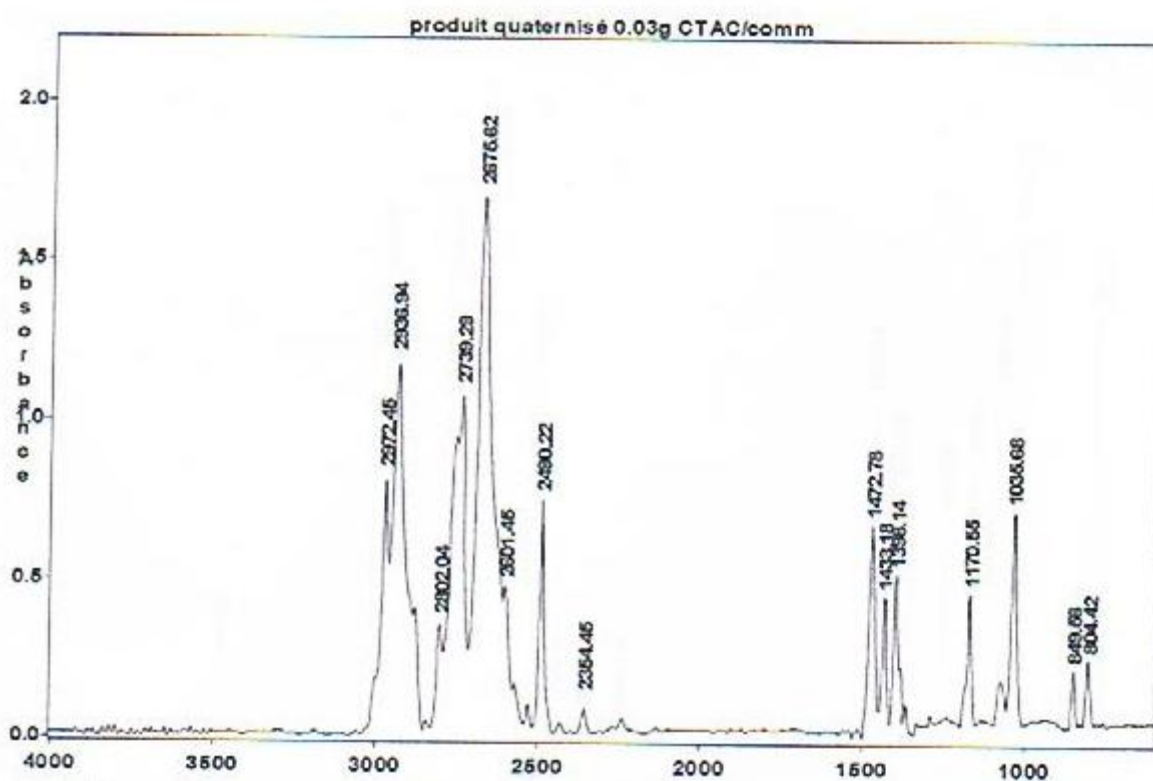


Figure C.19. Spectre IR de produit quaternisé catalysé par CTAC/com de 0.03g.

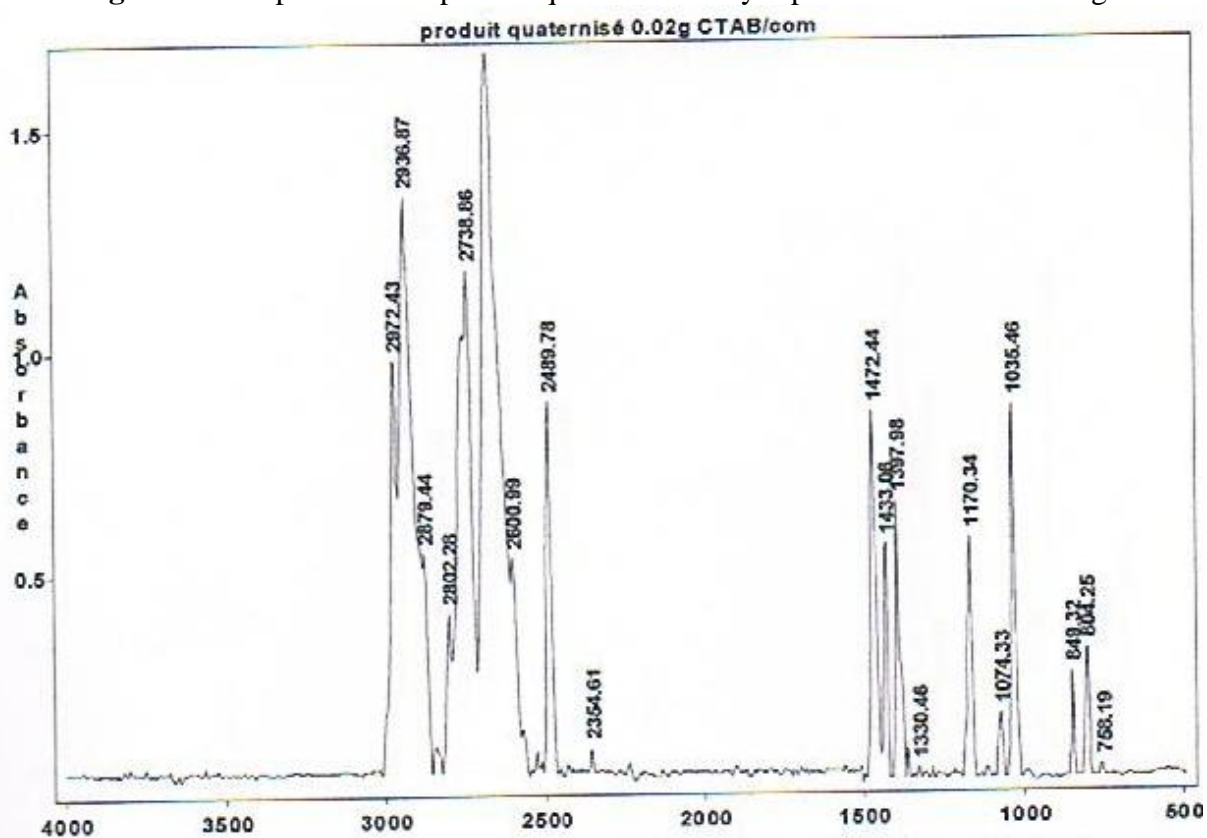


Figure C.22. Spectre IR de produit quaternisé catalysé par CTAB de 0.02g.

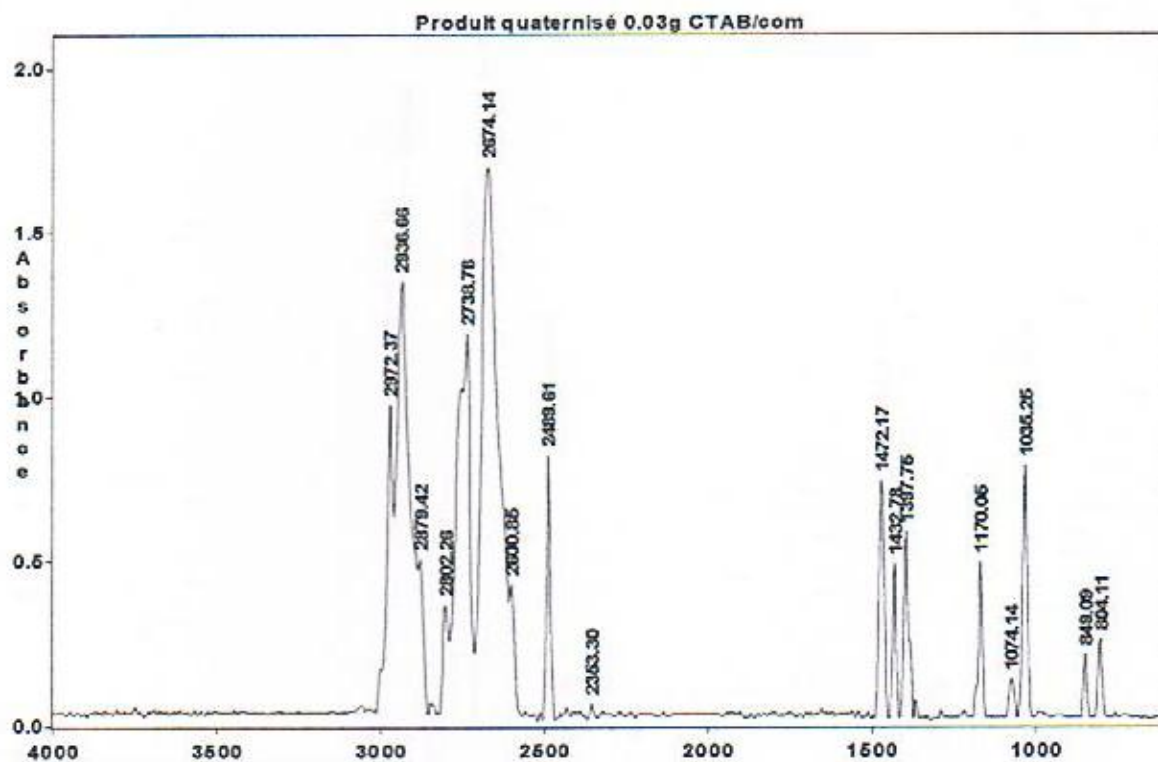


Figure C.23. Spectre IR de produit quaternisé catalysé par CTAB de 0.03g.

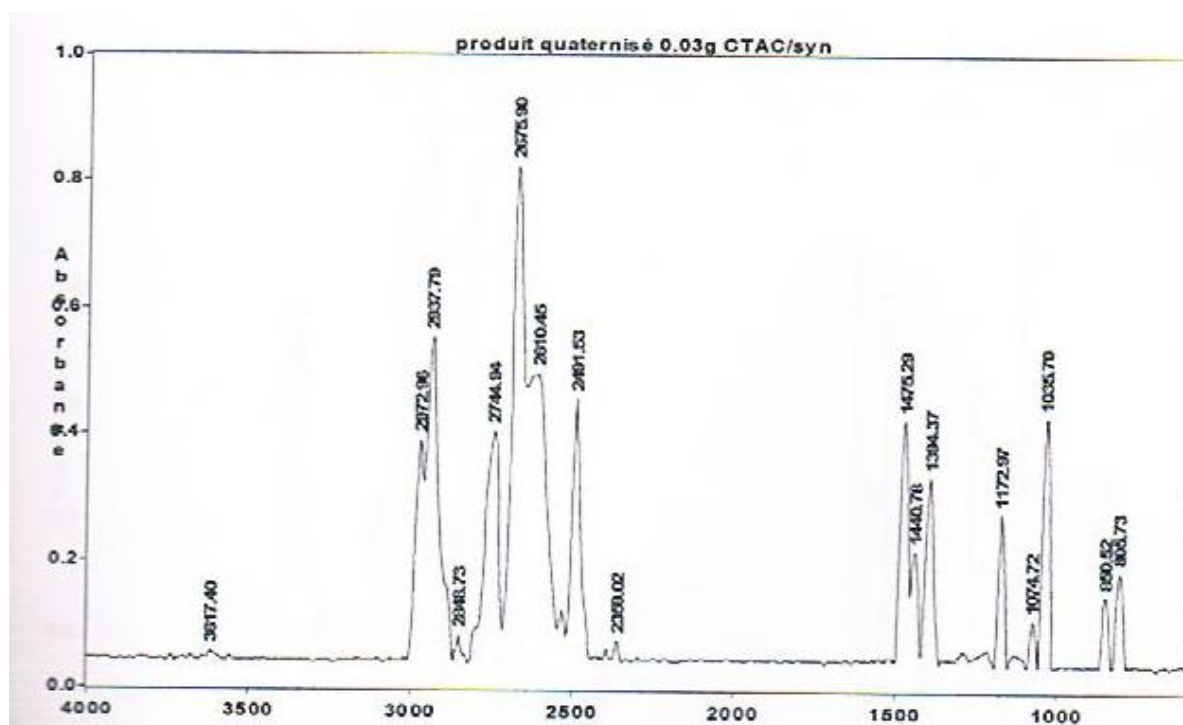


Figure C.25. Spectre IR de produit quaternisé catalysé par CTAC/syn de 0.03g.

APPENDICE D

LES SPECTRES IR DES PRODUITS DE SYNTHÈSE DU REACTION DE
CHLOROMETHYLATION ET DE QUATERNISATION PAR LA MICRO-ONDE
(L'INFLUENCE DE TEMPS REACTIONNEL ET LA QUANTITE DU
CATALYSEUR).

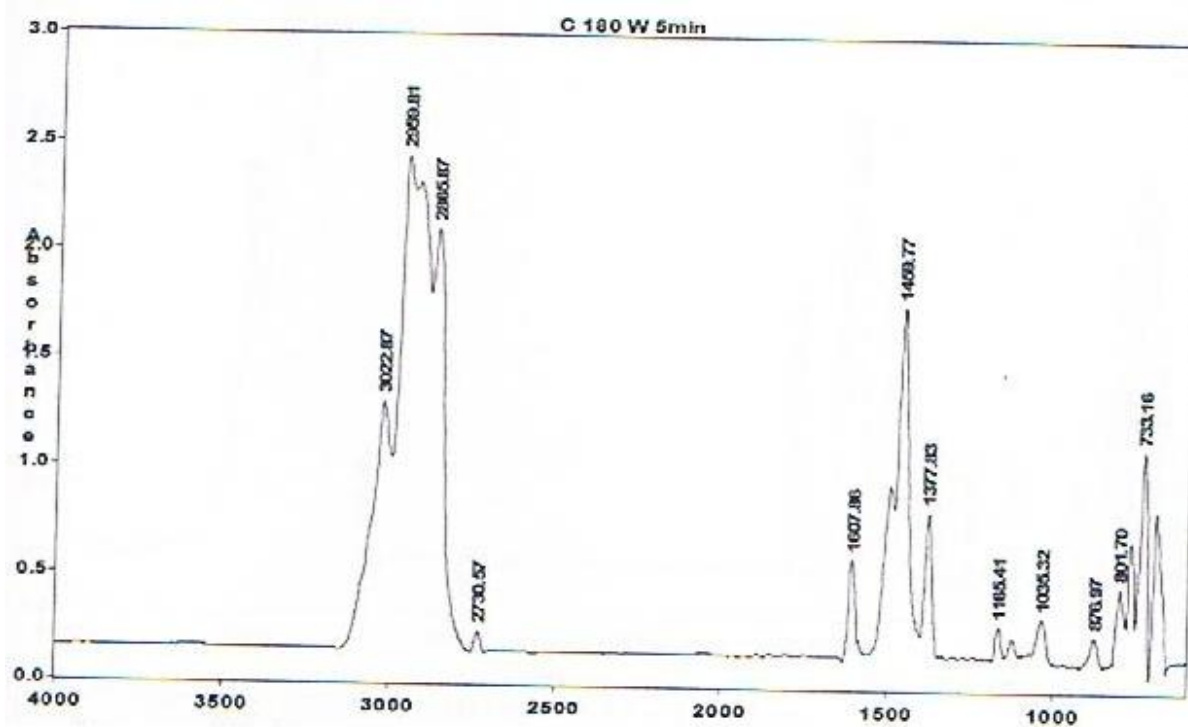


Figure D.1. Spectre IR de chlorométhylation à P=180W, t=5min.

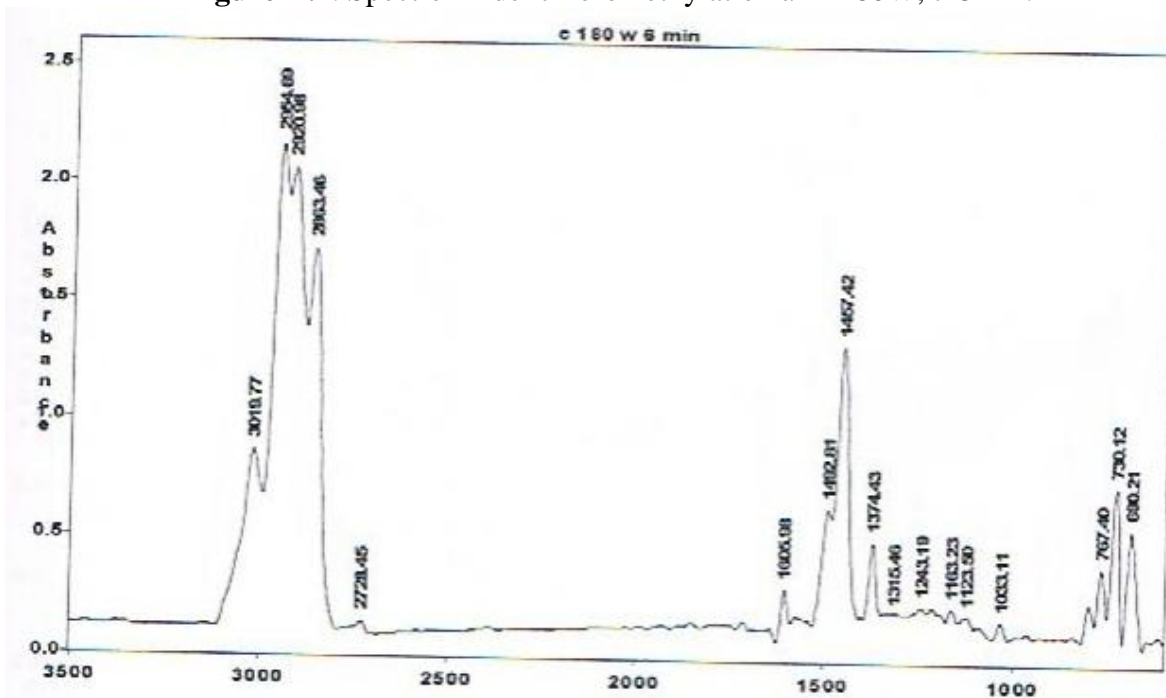


Figure D.2. Spectre IR de chlorométhylation à P=180W, t=6min.

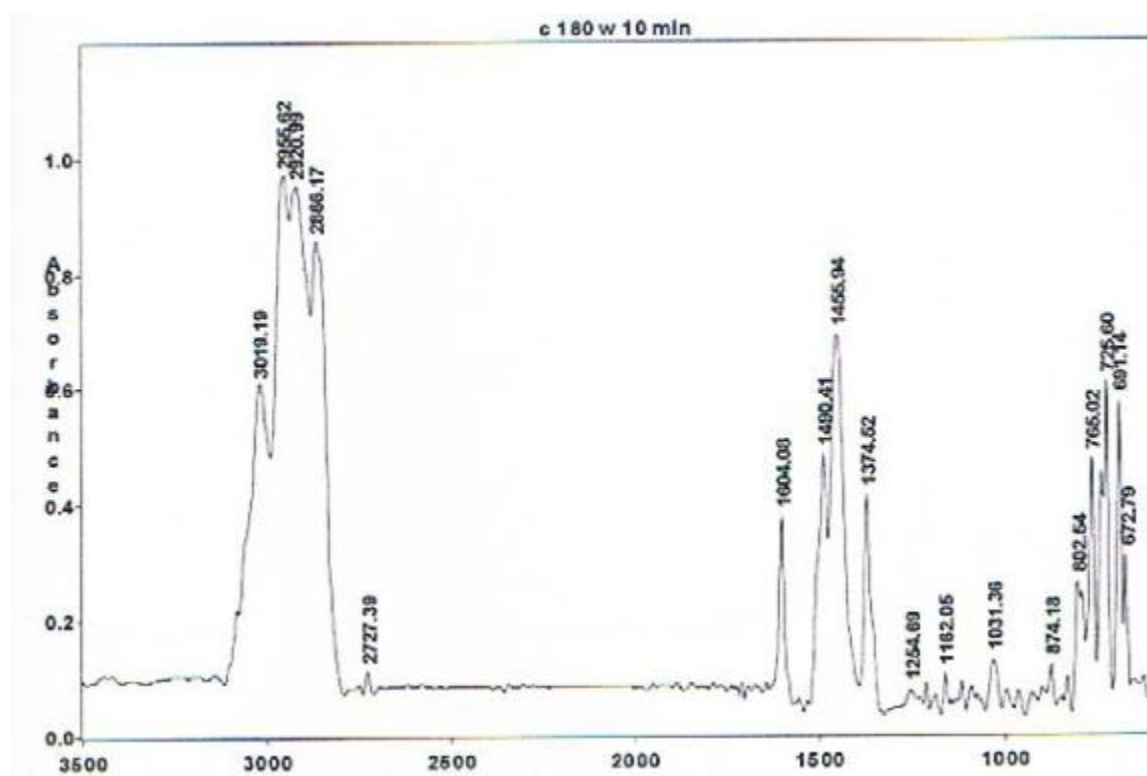


Figure D.3. Spectre IR de chlorométhylation à P=180W, t=10min.

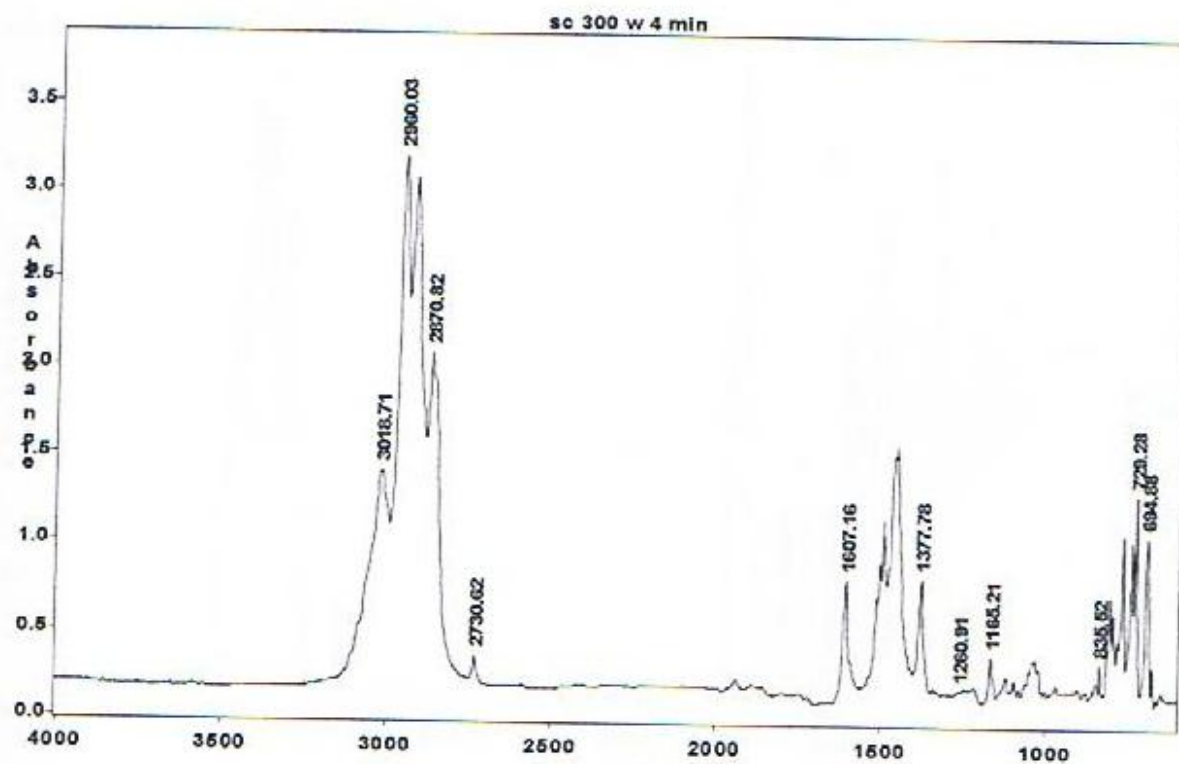


Figure D.6. Spectre IR de chlorométhylation à P=300W, t=4min

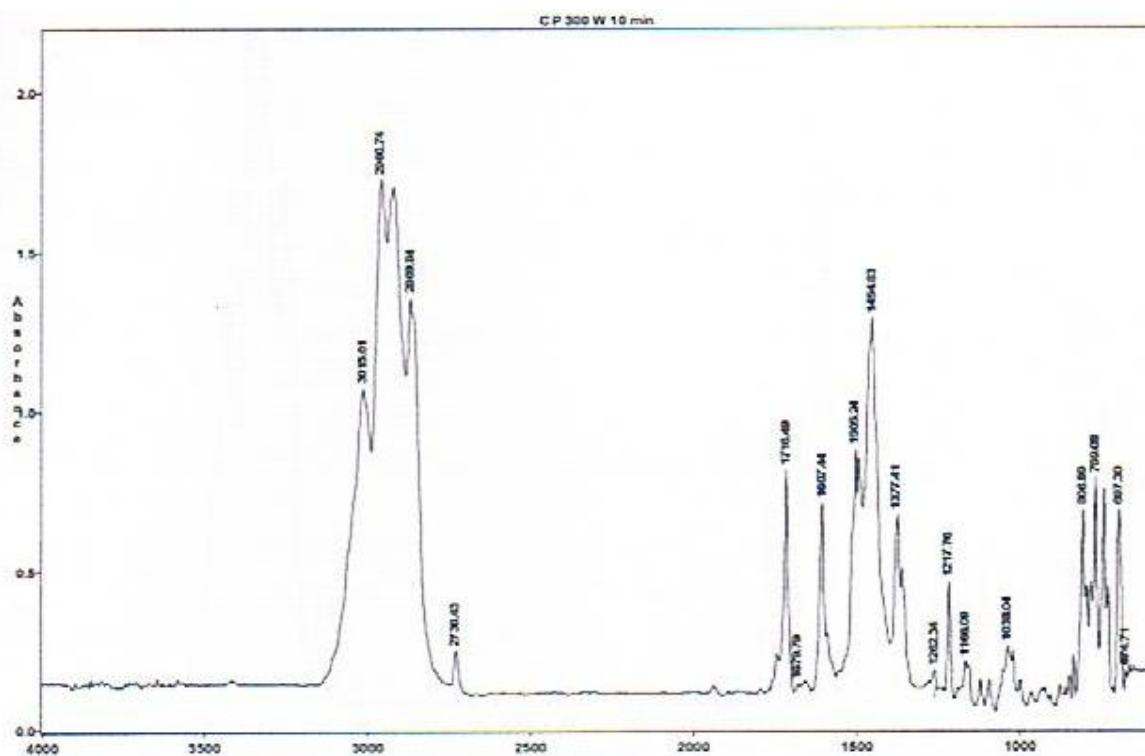


Figure D.7. Spectre IR de chlorométhylation à P=300W, t=10min

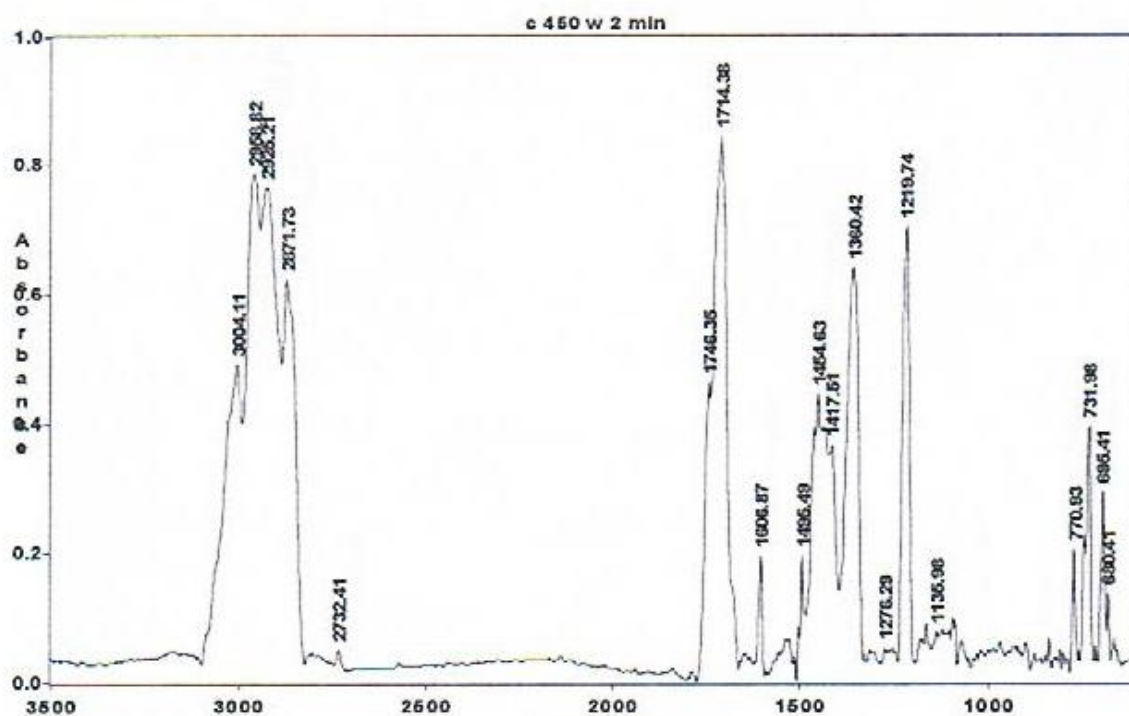


Figure D.8. Spectre IR de chlorométhylation à P=450W, t=2min

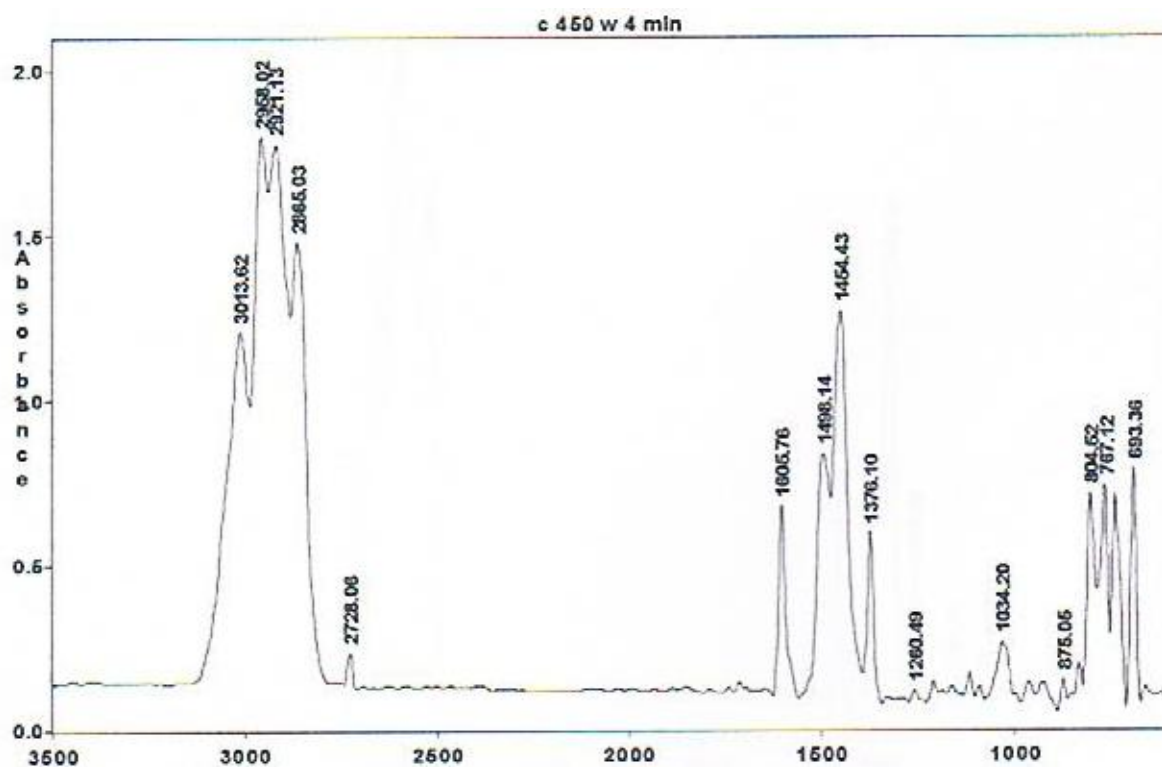


Figure D.10. Spectre IR de chlorométhylation à P=450W, t=4min.

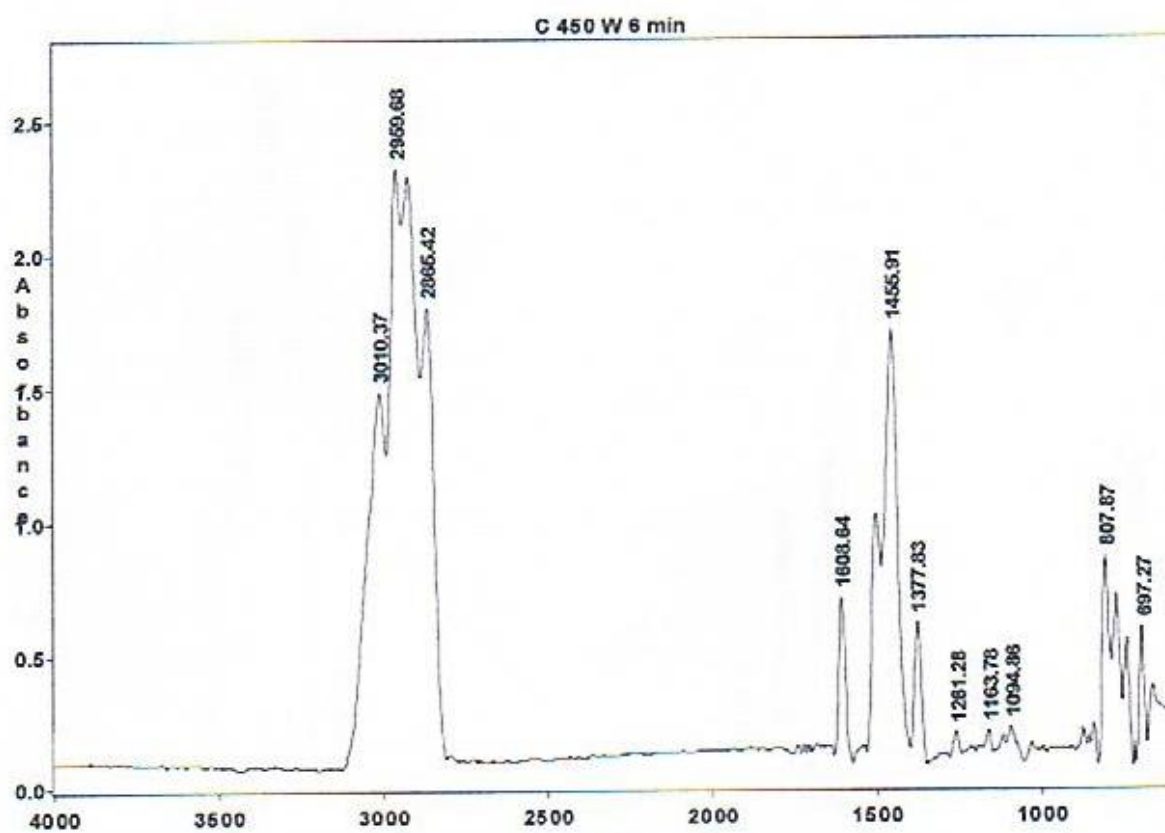
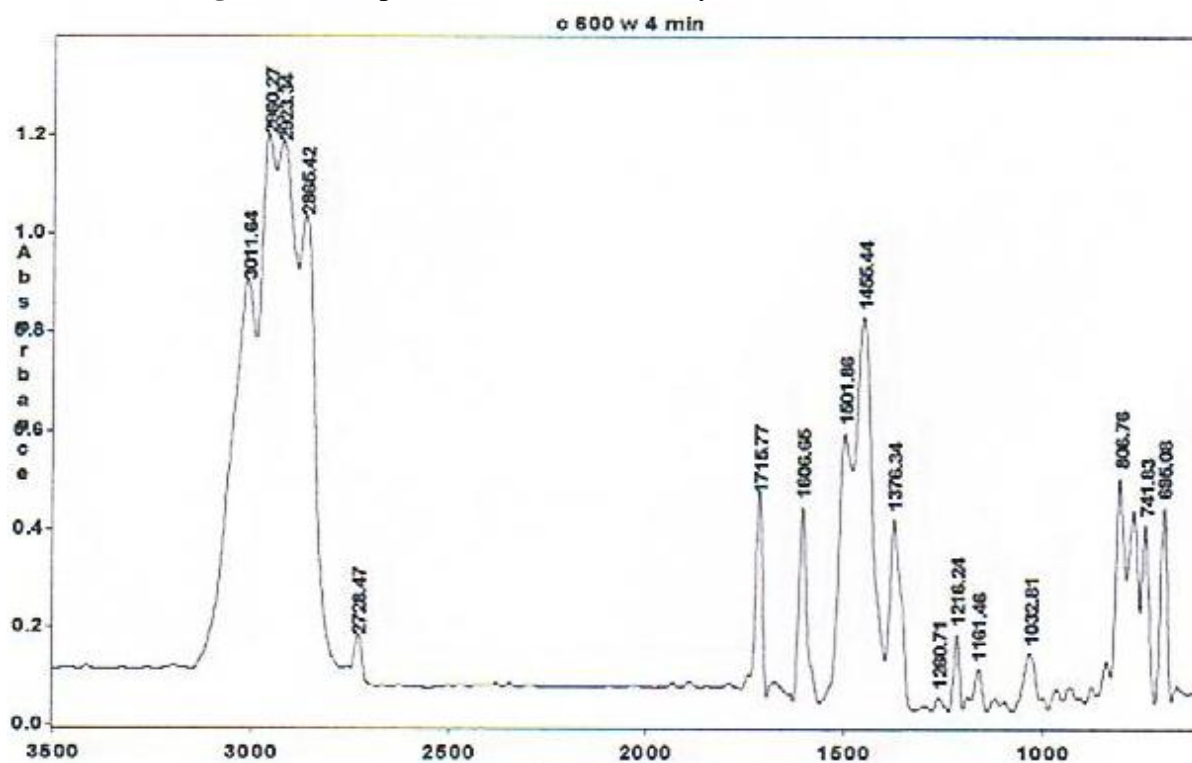
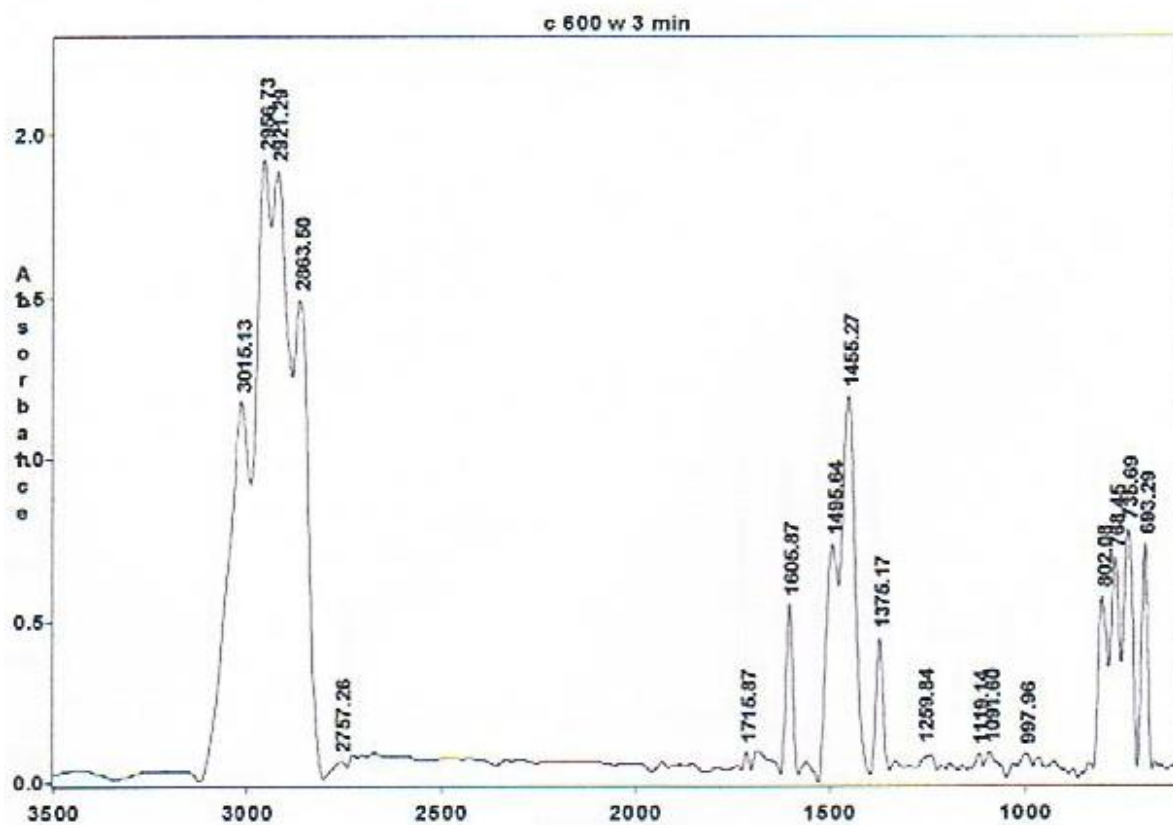


Figure D.12. Spectre IR de chlorométhylation à P=450W, t=6min.



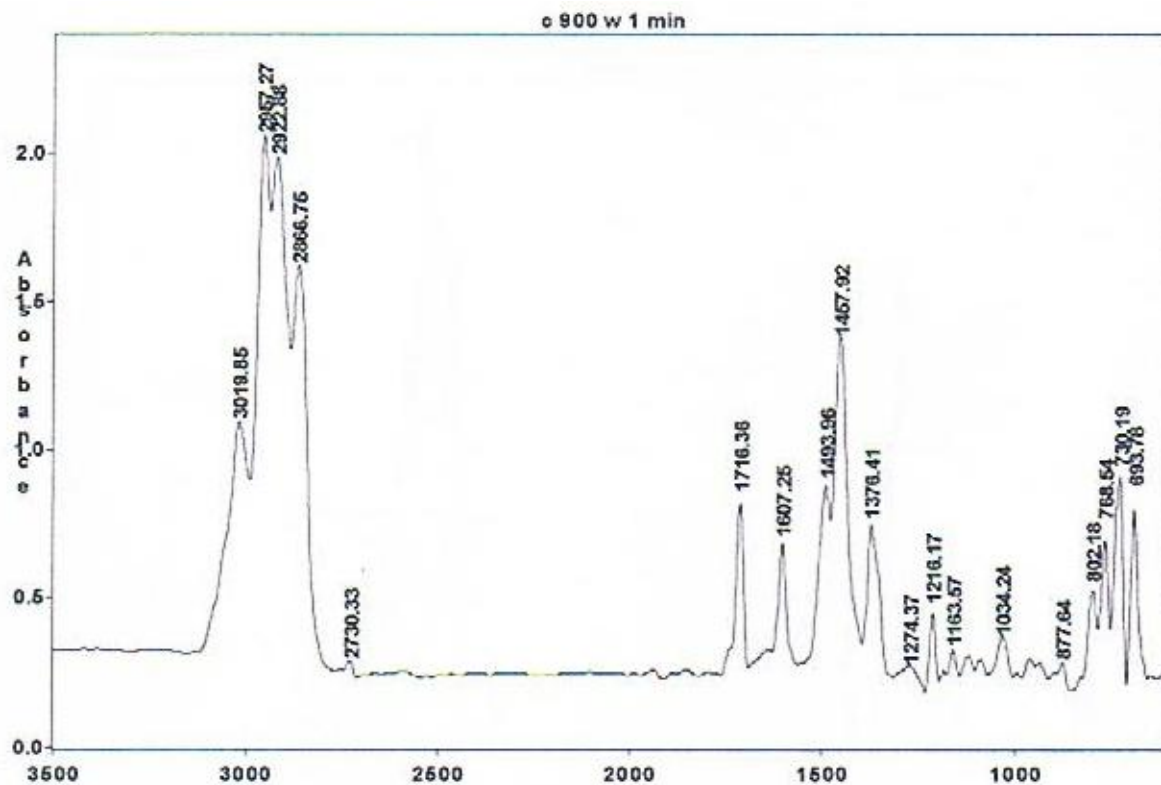


Figure D.18. Spectre IR de chlorométhylation à P=900W, t=1min

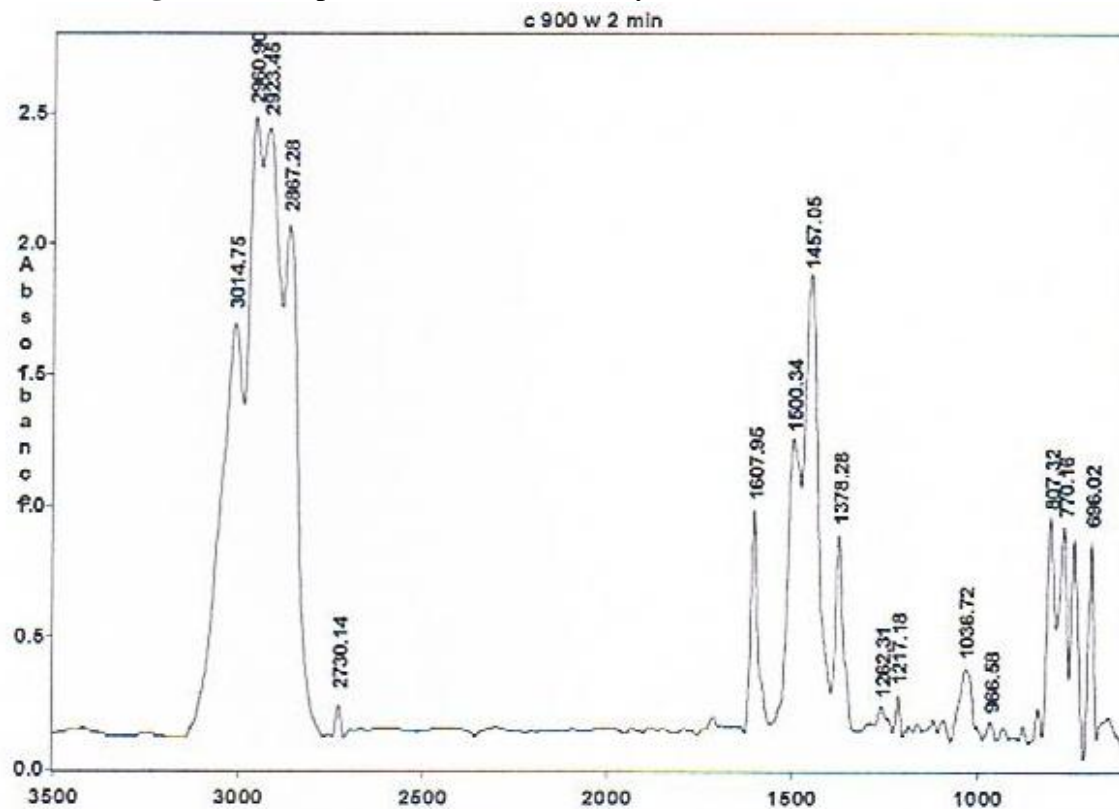


Figure D.19. Spectre IR de chlorométhylation à P=900W, t=2min

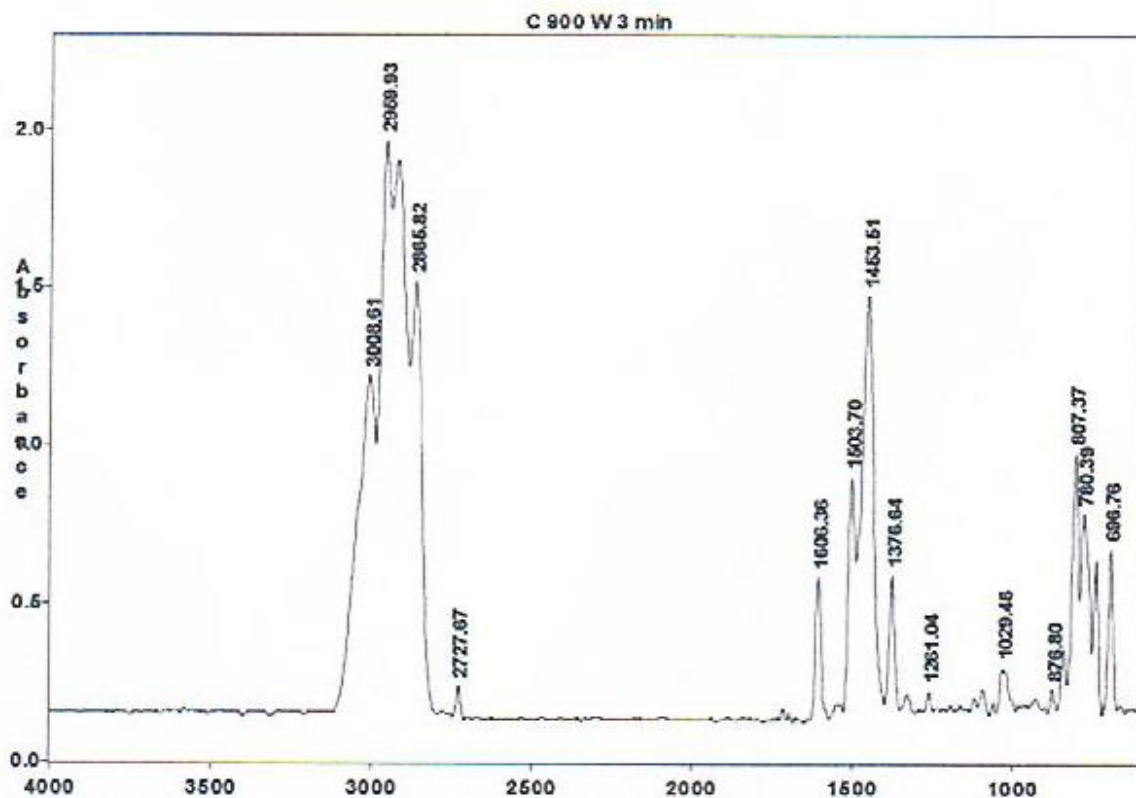


Figure D.20. Spectre IR de chlorométhylation à P=900W, t=3min.

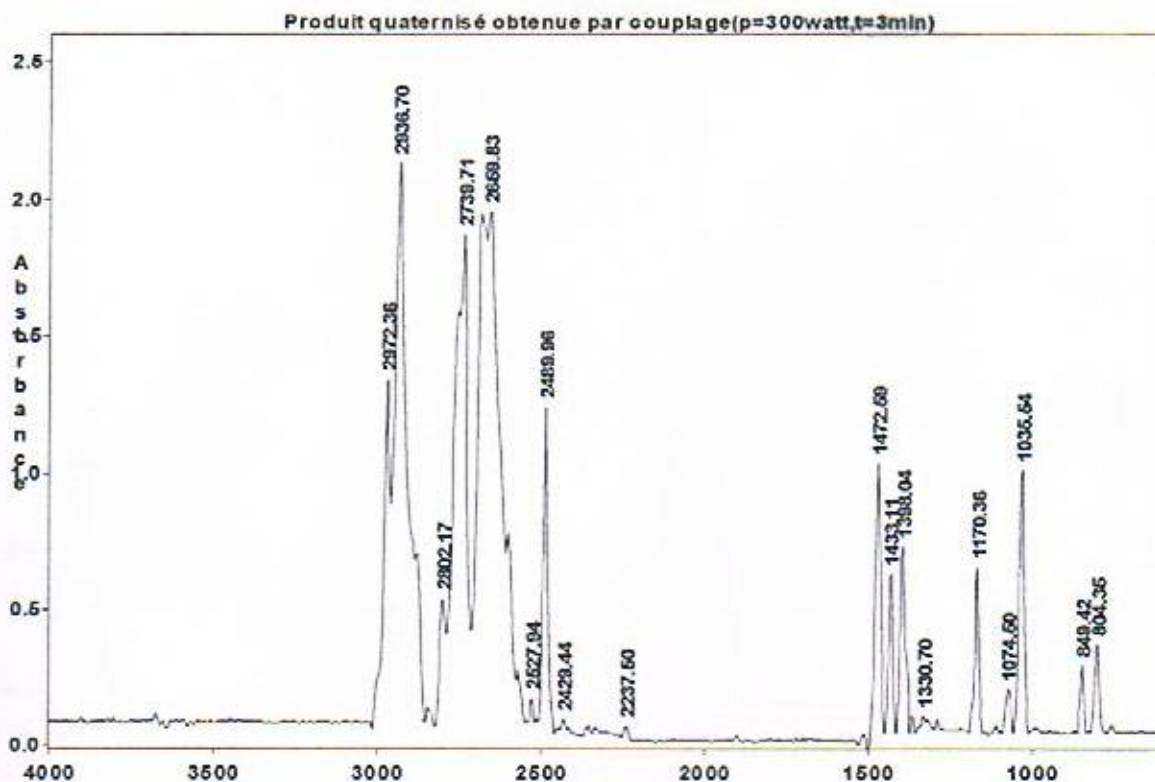


Figure D.21. Spectre IR de produit quaternisé obtenu par couplage (P=300W, t=3min).

REFERENCES

- [1] I. Felhosi, E. Kalman, Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layers, *Corrosion Science* 47 (2005) 695-708.
- [2] F.El-Taib, Heakal, A.S. Fouda, M.S. Radwan, Inhibitive effect of some thiadiazole derivatives on C-steel corrosion in neutral sodium chloride solution, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 26–36.
- [3] T.Y.Soror, M.A El Ziady, Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 697–703.
- [4] N. Muthukumar, A. Ilangoan, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, A. Kimura, 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 444-452 .
- [5] M.Sahin, S.Bilgic, H.Yılmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Applied Surface Science* 195 (2002) 1-7.
- [6] W.T. Ford, S.Yacoub, A carbon-13 NMR method to determine the origin of crosslinked chloromethyl polystyrenes used in polymer-supported synthesis, *The journal of organic chemistry* 46 (4) (1981) 819–821.
- [7] A. Domard, M. Rinaudo, C. Terrassin, New method for the quaternization of chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules* 8 (1986) 105-107.
- [8] C.M. Starks, C. Liotta , Phase Transfer Catalyzed Alkylation and Condensation Reactions, Chp, 05, in *Phase Transfer Catalysis : Principles and Techniques*, edition Academic press (1978) 170–223
- [9] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, Ecole doctorale de l'INSA de Lyon, (2005).
- [10] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Press polytechnique et universitaire Romandes, (1993).
- [11] S. Cramer, D. Stephen, Bernard S. Covino, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, ASM Handbook, 13A (2003).
- [12] C.Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière*, Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).

- [13] X. Li, S. Deng, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science* 53 (2011) 302–309.
- [14] H. Elbakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, Thèse de doctorat, Université de Maroc, (2000).
- [15] S. Nakarin, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat, Toulouse, 2008.
- [16] G. Salvago, L. Magagnin, M Bestetti, Approach unified in the localized corrosion and general of stainless of steel, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1787-1793.
- [17] B. Gao, X. Zhang, Y. Sheng, Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulfuric acid, *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 375-381.
- [18] T.Lasnouni, Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H₂SO₄ 1mol.L⁻¹, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [19] P. A. Mukerjee, The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids, *Colloid Interface Science* 1 (1967) 242-275
- [20] M. Grumbach, « Aciers d'usage général, propriétés des alliages », *Technique de l'Ingénieur*, M 305, 1982.
- [21] G. Kreysa and W. Kochanek, Kinetic Investigations of the Primary Step of Electrochemical Coal Oxidation, *Journal of Electrochemical Society* 132 (1985) 2084-2089.
- [22] T. Kishida, T. Yamauchi, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, The chlorométhylation of biphenyls catalyzed by group 3 and 4 metal triflates, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 246 (2006) 268-275.
- [23] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébére, Inhibiteurs de corrosion, *Journal de Mécanique et Ingénierie de Matériaux* 102 (2002) 245-266.
- [24] E. Hammer, Nace Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection* 4 (1) (1965) 79-80.
- [25] N. Deghfel, et R. Rehamnia, Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, Office des Publications Universitaires, Alger, (2002).

- [26] G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (2002).
- [27] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation, Journal of Applied Electrochemistry 18 (1988) 374-383.
- [28] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, Electrochimica Acta 54 (2009) 1881–1887
- [29] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Technique de l'ingénieur, Traité Métallurgie, M 160, (1981) 1-16.
- [30] A. Kalendová, Methods for testing and evaluating the flash corrosion, Progress in Organic Coatings 44 (2002) 201–209.
- [31] E. Kálmán, F.H. Kármán, I. Cserny, L. Kövér, J. Telegdi, D. Varga, The effect of calcium ions on the adsorption of phosphonic acid: a comparative investigation with emphasis on surface analytical methods, Electrochimica Acta 39 (1994) 1179–1182
- [32] F. Bentiss, Hétérocycles pentaatomique: synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [33] J. Louis Salager, Surfactifs en solution aqueuse, Université des Andes, Édition Mérida Venezuela, (1993).
- [34] I. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques, Journal of Electrochemical society 130 (1983) 753-761.
- [35] P. Altoe, G. Pimenta, C.F. Moulin, S.L. Diaz, O.R. Mattos, Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing: a kinetic study, Electrochimica Acta 40 (7) (1996) 1165-1172.
- [36] J. C. Scully, Corrosion Protection : Principes Fondamentaux, Edition Masson, Paris, (1995).
- [37] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau and A. El Ghazali , Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance, New Journal of Chemistry 7 (2002) 946-952.
- [38] X. Li, S. Deng, G. Mu, H. Fu, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, Corrosion Science 51 (2009) 620–634

- [39] S. A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso, N. O. Obi-Egbedi, The Inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by exudate gum from *Raphia hookeri*, *Desalination* 247 (2009) 561–572
- [40] Chambre syndical de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993)
- [41] B. Normand, C. Cabillac, J. Crousier, J. Rameau, Méthodes électrochimiques classiques de caractérisation. Présentation et recommandations pour l'analyse de la corrosion des métaux, *Revue de Metallurgie-CIT/ Science et Génie des Matériaux*, (Septembre 2002) 689-697.
- [42] H. Ashassi-Sorkhabi, S.A. Nabavi-Amri, Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum water mixtures, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2239-2244.
- [43] M. Stern, A. Geary, Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of Electrochemical society* 104 (1957) 56-63.
- [44] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques : Mesures d'impédances, *Techniques de l'ingénieur, Traitement Analyse et Caractérisation, PE2210*, (2002).
- [45] M. Lebrini, Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [46] F. Puisieux, M. Bamba, J. Marty, J.T. Carstensen, Release mechanisms in gelforming sustained release preparations, *International Journal of Pharmaceutics* 2 (1979) 307–315.
- [47] R. Bordes, Synthèse physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène, Thèse de doctorat, Université Toulouse, (2007).
- [48] C. Larpent, Tensioactifs, *Techniques de l'ingénieur, K -342-2* (2004).
- [49] A. Laatiris, M. ElAhoury, M. RosaInfantec, Y. Bensouda, Antibacterial activity : structure and CMC relationships of alkanediyl α,ω -bis (dimethylammoniumbromide) surfactants, *Microbiological Research* 163 (2008) 645-650
- [50] M. Shalaby, M.M. Osman, Effect of some organic surfactants on corrosion inhibition of steel in sea water, *Anti-Corrosion Methods* 46 (1999) 254 – 260..
- [51] B. Gao, C. Qi, Q. Liu, Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4159-4165.

- [52] E.W. Anacker, Light scattering by solutions of octyltrimethylammonium octanesulfonate and octyltrimethylammonium decanesulfonate, *Journal of Colloid Science*, 8 (1953)402-413.
- [53] M. Amalhay, I. Ignatiadis, Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques, *International Journal of Mineral Processing* 62 (2001) 199-215.
- [54]. S. Rajendra, B. Apparao, N. Palaniswamy, Mechanism of corrosion inhibition by the 2-chloroethyl phosphonic acid – Zn system, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 47 (2000) 147– 151.
- [55] G.N.T. Zhao, M. Liu, Constraints on the stratigraphic age of metasedimentary rocks from the Larsemann Hills, East Antarctica: possible implications for Neoproterozoic tectonics, *Precambrian Research* 75 (1995) 175–188.
- [56] R. Jones, Quaternary ammonium salt, Edition Elsevier, (2001).
- [57] K. Dopierala, The effect of the molecular structure on the outside properties of salts of quaternary ammonium, *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2007) 220-226.
- [58] C. Fayet, J. Gelas, 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* 122 (1983) 59-68.
- [59] M.A. Hegazy, M. Abdallah, H. Ahmed, Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines, *Corrosion Science* 52 (2010) 2897-2904.
- [60] S. Randriamahefa, R. Gallo, G. Raoult, P. Mulard, Synthèse de l'ether methyl tertiary amyle (tame) en catalyse acide: cinétiques et équilibres de la méthylation du methyl-2 butene-2, *Journal of Molecular Catalysis* 49 (1988) 85–102.
- [61] L. Perreux, A. Loupy, Tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic consideration, *Tetrahedron* 57 (2001) 9199-9223.
- [62] C.C. Chi, I-F. Pai, W. Chung, Thermal and microwave assisted reactions of 2,5-disubstituted thienosultines with fullerene: non-Kekulé biradicals and self-sensitized oxygenation of the cycloadduct, *Tetrahedron* 60 (48) (2004) 10869-10876.
- [63] K. Jassie, Introduction to microwave sample preparation, *science physique* 24 (1988) 44-48.

- [64] S.Cresswell, S. Haswell, Microwave ovens out of the kitchen, *Journal of Chemistry Educ* 78 (2001) 900-904.
- [65] J.Thuery, *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*, Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris, (1989).
- [66] Y. Zhao, Chitosan and salt of quaternary ammonium: an easily recyclable catalyst for the effective synthesis of the repetition carbonates of epoxides and carbonic anhydride, *Journal of molecular catalysis* 271 (2007) 284-289.
- [67] Q.H. Zeng, Q.L. Liu, I. Broadwell, A.M. Zhu, Y.X. iong, X.P. Tu, Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells, *Journal of Membrane Science* 349 (2010) 237–243.
- [68] A. L. Haudrechy, *Effets de milieu en synthèse organique*, Edition Masson, Paris, (1996) 231.
- [69] C. Larpent, E. Magnier, *Chimie par transfert de phase*, *Technique de l'ingénieur*, CHV1550, (2011).
- [70] F. Silvestre, *Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives*, Thèse Doctorat, Toulouse, 2009.
- [71] D. Ganapati, P.M. Bisht, Fundamental analysis of phase liquid - liquid irradiated by microwave catalyses of transfer (MILL-PTC), *Journal of molecular catalysis* 236 (2005) 54-64.
- [72] J. March, *Advanced organic chemistry*, *Journal of Organometallic Chemistry* 297 (1985) 23.
- [73] R. McMullan and G. A. Jeffrey, Hydrates of the Tetra butyl and Tetra amyl Quaternary Ammonium Salts, *Journal of Chemical Physics* 31 (1959) 1231-1235.
- [74] L. Wu, A. Li, Efficient photodegradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene supported zinc phthalocyanine, *Journal of Molecular Catalysis* 269 (2007) 183-189.
- [75] T. Zerarka, *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques*, Office des publications Universitaires Alger, (1994).
- [76] Y. Wang, G. Zhang, Polystyrene resins with tri(ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid phase peptide synthesis, *Tetrahedron* 62 (2006) 4948–4953.

- [77] L. Wu, A. Li, Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine, *Journal of Molecular Catalysis* 269 (2007) 183–189.
- [78] V. Neagu, E.C. Avram, N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchanger: Synthesis, chemical and thermal stability, *Reactive & Functional Polymers* 70 (2010) 88–97.
- [79] Z. Jia, D. Shen, W. Xu, Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan, *Carbohydrate Research* 333 (2001) 1–6.
- [80] Y. François, Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC, thèse de doctorat, université Paris VI, (2006)
- [81] T. Okano, N. Yamada, M. Okuhara, H. Sakai, Y. Sakurai, Mechanism of cell detachment from temperature-modulated, hydrophilic-hydrophobic polymer surfaces, *Biomaterials* 16 (1995) 297–303.
- [82] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 52 (2010) 923–926.
- [83] A.M. Badawi, M.A. Hegazy, A.A. El-Sawy, H.M. Ahmed, W.M. Kamel, Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 458–465.
- [84] K. Bekkouch, Inhibition de la corrosion d'acier au carbone en milieu H₃PO₄ (2M) par des composés organiques de type triazine, thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Takaddoum, 2000, Maroc.
- [85]. A. Popova, E Sokolova, S Raicheva, M Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, 45 (2003) 33-58.
- [86] J. Talati, M. Desai, N. Shah, Meta-substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 54-64.
- [87] T. Yamamoto, K. Imaizumi, Y. Kurata, Studies on reactions of metallic iron with mixtures of aryl carboxylic acids (ArCOOH) and organic halides relevant to corrosion of steel. Preparation of [FeX(OCOAr)]_n (X = Cl, Br, I) and its characterization, *Inorganica Chimica Acta* 85 (1984) 175–180.

- [88] I.G. Murgulescu, O. Radovici, M. Borda, Studies of the mechanism of anodic dissolution of Al-Zn binary alloys in alkaline solutions by potentiodynamic and potentiostatic pulse methods, *Corrosion Science* 5 (1965) 613–622.
- [89] Y. Kawahara, High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment, *Corrosion Science* 44 (2002) 223–245.
- [90] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic: Electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* 52 (2010) 933–942.
- [91] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis (4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corrosion Science* 51 (2009) 1628–1635.
- [92] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1881–1887.
- [93] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak et P. Sutthivaiyakit, Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 52 (2010) 30–36.
- [94] M.A. Hegazy, M. Abdallah, H. Ahmed, Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines, *Corrosion Science* 52 (2010) 2897–2904.
- [95] J.P. Wauquier, *Pétrole brut, produits pétroliers Schémas de Fabrication*, éditions Technip, Paris, (1984).