

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE QUELQUES TENSIOACTIFS,
SYNTHETISES A PARTIR DE COUPES PETROLIERES, DANS LA LUTTE
CONTRE LA CORROSION INTERNE DES PIPELINES

Présenté par

Houria HAMITOUCHE

Devant le jury composé de :

S.MOULAY	Professeur	Président	USD	Blida	
A. KADRI	Professeur	Examineur		UMM	Tizi
Ouzzou					
M.MEKKI DAOUDJI	Chargé de cours	Examineur		IAP	
Boumèrdès					
A.HADJ ZIANE	Chargé de cours	Examinatrice		USD	
Blida					
A.KHELIFA	Maître de conférences	Rapporteur		USD	
Blida					

RESUME

Le sujet de ce mémoire consiste en l'étude de l'action inhibitrice de substances tensioactives, obtenues par sulfonation directe de produits pétroliers Algériens, vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 largement employé en industrie pétrolière.

Au préalable, une caractérisation physico-chimique des produits pétroliers considérés, à savoir : le gasoil (GA), le platformat (PF), le pétrole brut (PB) et le kérosène (KE), a été nécessaire afin d'apprécier la teneur en familles d'hydrocarbures. Ensuite ces produits ont subi une sulfonation par l'oléum dans des conditions bien définies.

L'analyse des produits de synthèse (TAPB, TAGA, TAKE et TAPF), par UV et IR, et la détermination de quelques propriétés physico-chimiques, telles que leur concentration micellaire critique dans le milieu employé, leur solubilité, leur poids moléculaire moyen et leur pourcentage en matière active, ont été effectuées.

L'action inhibitrice des substances tensioactives synthétisées vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 dans une solution NaCl 3% à pH =3 et à différentes températures, a été étudiée par des méthodes électrochimiques. Des techniques telles que la résistance de polarisation, la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance ont été mises en oeuvre afin d'estimer le domaine d'efficacité maximum de chaque tensioactif et étudier leur mécanisme d'action. Les effets, de la concentration en inhibiteur, de la température et du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion ont été examinés. Les isothermes d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'électrode ont pu être élaborées et les grandeurs thermodynamiques relatives au phénomène d'adsorption ont été déterminées.

Les résultats obtenus montrent que les produits synthétisés réduisent significativement la vitesse de corrosion du fer. L'analyse des isothermes d'adsorption révèle que les inhibiteurs synthétisés agissent par adsorption.

ABSTRACT

The subject of this memory consists of the study of the inhibiting action of surface-active substances, obtained by direct sulfonation of Algerian petroleum products, on the corrosion of carbon steel X60 largely employed in oil industry.

As a preliminary, a physicochemical characterization of the petroleum products considered, namely: the gas oil (GA), the platformat (PF), the crude oil (PB) and the kerosene (KE), were necessary in order to appreciate the content of families of hydrocarbons, then these products underwent a sulphonation by oleum under well defined conditions.

Analysis of the synthesized products (TAPB, TAGA, TAKE and TAPF) by UV and IR, and some physicochemical properties such as their critical micelle concentration in the medium employed, their solubility, their average molecular weight and their percentage of activate matter were estimated.

the inhibiting action of the synthesized surface-active substances, with respect to the corrosion of steel X60, in a solution NaCl 3% with pH =3 and various temperatures, was studied by electrochemical methods. Techniques such as the resistance of polarization, the method of Tafel and the spectroscopy of impedance were implemented in order to consider the field of effectiveness maximum of each surface-active and to study their mechanism of action . The effects of the concentration in inhibitor, the temperature and the time of immersion on the speed of corrosion were examined. The isotherms of adsorption of these inhibitors on the surface of the electrode could be elaborated; and the thermodynamic

parameters for inhibiting process were calculated. Results obtained revealed that the compounds synthesized present a good protection efficiency, the analysis of the isotherms of adsorption reveals that the synthesized inhibitors act by adsorption.

ملخص

موضوع هذا البحث يتضمن دراسة فعالية مواد ذات النشاط السطحي محضرة عن طريق سلفنة مباشرة لمواد بترولية جزائرية في التصدي لعملية تآكل فولاذ كربوني. المواد الأولية المستعملة و المتمثلة في (KE), plat format (PF), gasoil (GA) و البترول الخام (PB) حددت بعض خواصها الفيزيوكيميائية لمعرفة نسب العائلات الهيدروكربونية, وبعد ذلك سلفنت هذه المواد البترولية بالهليوم في شروط محددة

حللت المواد ذات النشاط السطحي المحصل عليها TAGA ,TAPF ,TAKE ,TAPB بطريقتين طيفيتين وهما الأشعة فوق البنفسجية، وتحت الحمراء و حددت بعض خواصها الفيزيوكيميائية كالتركيز الغرور الحرج.....

فعالية المواد المحصلة عليها في التصدي لعملية التآكل فولاذ كربوني في محلول ملحي ذو تركيز 3 % , $3=pH$ و في مختلف درجات الحرارة درست بطرق كهروكيميائية والتي تسمح بمعرفة سرعة تآكل الفولاذ الكربوني. تأثير تركيز المادة المحضرة، درجة الحرارة، ومدة غمر الفولاذ في المادة المصنعة على سرعة التآكل قد فحصت، خطوط تحارر الامتزاز هذه المواد ذات النشاط السطحي نحو مساحة الفولاذ الكربوني مثلت. و مقادير التيرمو ديناميكية المرتبطة بالامتزاز حسبت. النتائج المحصل عليها تبين أن كل المواد المحصل عليها تخفض سرعة التآكل بالامتزاز

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu, à remercier Monsieur A.KHELIFA, maître de conférences à l'université Saad Dahleb de Blida, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir permis de préparer mon mémoire dans des meilleures conditions. Son enthousiasme et ses critiques permanentes, son aide, ainsi que ses conseils m'ont soutenue à chaque étape de mon travail. Je le remercie une autre fois, pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence.

Je suis honorée de la présence au titre de président du jury de monsieur S.MOULAY, professeur à l'université Saad Dahleb de Blida.

Je remercie Monsieur A. KADRI, Professeur à UMM Tizi Ouzou de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury afin d'apporter son avis sur ce travail.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur M.MEKKI DAOUDJI Chargé de cours à l'IAP Boumèrdès, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et pour m'avoir honorée en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame A.HADJ ZIANE, chargée de cours à l'université Saad Dahleb de Blida, pour son soutien et son aide permanents et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma gratitude va aussi à l'ensemble des techniciens, le responsable de la bibliothèque et les administrateurs du département de chimie industrielle et à toutes les autres personnes qui m'ont aidée dans cette tâche.

Je souhaite adresser tous mes remerciements aux enseignants et aux étudiants du département de chimie industrielle et tout particulièrement, mon amie Mounira.

Que mes chers parents, mes chers frères les plus gentils et leurs épouses et mes adorables nièces et neveux trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements pour leur présence et leur soutien à chaque instant tout au long de ces années.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus vifs à mon cher époux pour m'avoir aidée énormément et ma charmante fille Lamis Aya pour sa patience.

TABLE DES MATIERES

RESUME	02
REMERCIEMENTS	05
TABLE DES MATIERES	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	08
INTRODUCTION	12
1. GENERALITES SUR LA CORROSION DES PIPELINES	14
1.1. Intérêt du transport par pipeline	14
1.2. Corrosion des pipelines	16
1.3. Principaux agents de la corrosion, dans la production pétrolière	18
1.4. Facteurs physiques influençant la corrosion pétrolière	21
1.5. Mécanisme de la corrosion de l'acier en milieu aqueux	22
1.6. Caractéristiques des matériaux utilisés dans les pipes	24
2. GENERALITES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION PETROLIERE	27
2.1. Inhibiteurs de corrosion	27
2.2. Mode d'action des inhibiteurs acides	27
2.3. Isothermes d'adsorption	30
2.4. Energie libre d'adsorption	32
2.5. Différentes classes d'inhibiteurs (organiques)	32
2.6. Caractère électrochimique des inhibiteurs de corrosion	33
2.7. Inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines	34
2.8. Effet de la température	35
2.9. Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion	35
2.10. Expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	43
3. SULFONATE ET SULFONATION	44
3.1. Description d'un tensioactif	45

3.2. La sulfonation	46
3.3. Mécanisme de la réaction de la sulfonation par l'oléum	46
3.4. Influence de substituants sur la réactivité des noyaux aromatiques et sur l'orientation de la substitution	48
3.5. Préparation et caractérisation des sulfonâtes de pétrole	50
3.6. Propriétés des tensioactifs	51
3.7. Facteurs influençant la CMC	54
3.8. La balance hydrophile-lipophile (HLB)	54
4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS OBTENUS PAR SULFONATION DES PRODUITS PÉTROLIERS	57
4.1. Matière première et réactifs	57
4.2. Caractérisation des produits pétroliers bruts	58
4.3. Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des produits pétroliers	60
4.4. Caractérisation des substances synthétisés	64
4.5. Résultats et discussion	67
5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'EFFICACITE D'INHIBITION DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS.	80
5.1. Aspect expérimental	80
5.2. Comportement électrochimique et détermination de l'efficacité inhibitrice	84
5.3. Relation entre efficacité inhibitrice et propriétés des produits pétroliers.	112
CONCLUSION GENERALE	120
APPENDICES	122
A. Liste des symboles et abbréviations	122
B. Tableau de correction des densités	124
C. Courbes pour la détermination des concentrations micellaires	125
...	
D. Courbes d'étalonnage pour déterminer les solubilités des produits synthétisés	129
E. Courbe d'étalonnage pour déterminer les poids moléculaires moyens	131
F. Evolution du potentiel d'électrode en fonction du temps, en présence et en absence des inhibiteurs synthétisés	132
REFERENCES	134

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Evolution des fuites en fonction des années	17
Figure 1.2. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de fer dans des solutions aérées.	19
Figure 1.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH.	21
Figure 2.1. Courbe de polarisation	37
Figure 2.2. Courbe de polarisation linéaire	38
Figure 2.3. Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique	40
Figure 2.4. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation	41
Figure 2.5. Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.	42
Figure 3.1. Représentation schématique conventionnelle d'un tensioactif	45
Figure 3.2. Micelle directe	52
Figure 3.3. Origine de la tension superficielle	53
Figure 3.4. Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en tensioactif augmente	55
Figure 4.1. Dispositif expérimental de sulfonation	61
Figure 4.2. Procédé général de préparation des sulfonates de pétrole	63
Figure 4.3. Spectre IR du GA	70
Figure 4.4. Spectre IR du PF	70
Figure 4.5. Spectre IR du PB	71
Figure 4.6. Spectre IR du KE.	71
Figure 4.7. Aspect des produits de synthèse avant extraction et purification	72
Figure 4.8. Spectre UV des produits de la sulfonation	73
Figure 4.9. Spectre IR du TAGA	76
Figure 4.10. Spectre IR du TAPF	76
Figure 4.11. Spectre IR du TA PB	77
Figure 4.12. Spectre IR du TAKE.	77
Figure 5.1. Schéma de l'électrode de travail	81

Figure 5.2. Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique	82
Figure 5.3. Interaction entre les électrons π du cycle aromatique et l'orbitale d vacante de l'atome du métal.	88
Figure 5.4. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAGA dans NaCl 3% de pH=3 à 30°C	89
Figure 5.5. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAPF dans NaCl 3% de pH=3 à 30°C	89
Figure 5.6. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAPB dans NaCl 3% de pH=3 à 30°C	90
Figure. 5.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAKE dans NaCl 3% de pH=3 à 30°C	90
Figure 5.8. Diagramme d'impédance de Nyquist en présence de 4 ppm de TAGA après 20mn d'immersion, à 30°C.	91
Figure 5.9. Diagramme de Nyquist en présence de 4 ppm de TAGA après 24 heures d'immersion, à 30°C.	92
Figure 5.10. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations.	95
Figure 5.11. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations.	95
Figure 5.12. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3 et à 30°C sans et avec TAPB, à différentes concentrations.	96
Figure 5.13 Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAKE, à différentes concentrations.	96
Figure 5.14. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations	99
Figure 5.15. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations	99
Figure 5.16. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAPB, à différentes concentrations	100
Figure 5.17. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, sans et avec TAKE, à différentes concentrations, à 30°C	100
Figure 5.18. Etude comparative entre les efficacités de TAGA déterminées par différentes techniques	102
Figure 5.19. Etude comparative entre les efficacités de TAPF déterminées par différentes techniques	102
Figure 5.120. Etude comparative entre les efficacités de TAPB déterminées par différentes techniques	103
Figure 5.21. Etude comparative entre les efficacités de TAKE déterminées par différentes techniques	103

Figure 5.22. Courbe d'isotherme de Frumkin de TAGA	105
Figure 5.23. Courbe d'isotherme de Frumkin de TAPF	106
Figure 5.24. Courbe d'isotherme de Temkin de TAPB	106
Figure 5.25. Courbe d'isotherme de Frumkin de TAKE	107
Figure 5.26. Les pentes d'Arrhenius calculées à partir de la densité de courant de corrosion pour X60 en absence et en présence de 12 ml de différents inhibiteurs	110
Figure 5.27. Variation de l'efficacité des inhibiteurs en fonction de la concentration	113
Figure 5.28. Adsorption des inhibiteurs sur une surface métallique	114
Figure 5.29. Evolution de l'efficacité avec la concentration micellaire critique des inhibiteurs synthétisés	115
Figure 5.30. Evolution de l'efficacité avec la solubilité des inhibiteurs synthétisés	116
Figure 5.31. Evolution de l'efficacité avec le pourcentage en familles des hydrocarbures	117
Figure 5.32. Evolution de l'efficacité avec le pourcentage en matière active des inhibiteurs synthétisés	118
Tableau 1.1. Le coût de transport de différents moyens de transport	15
Tableau 1.2. Causes d'incendies des pipelines aux USA	17
Tableau 1.3. Les nuances des aciers au carbone et leur utilisation	25
Tableau 2.1. Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique	30
Tableau 3.1. Les valeurs de HLB selon le caractère de tensioactif	56
Tableau 4.1. Les températures, initiale et finale, de distillation des produits pétroliers	57
Tableau 4.2. Réactifs utilisés avec leurs origines, puretés et destinations	58
Tableau 4.3. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers recueillis	67
Tableau 4.4. Nombres d'ondes, types de liaisons et l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers.	69
Tableau 4.5. Rendements de synthèse.	72
Tableau 4.6. Nombres d'ondes, types de liaisons et intensité des différentes vibrations des molécules.	75
Tableau 4.7. Concentrations micellaires critiques des quatre tensioactifs obtenus, dans l'eau distillée et dans NaCl 3% à 30°C et solubilité dans l'eau distillée à 30°C.	78
Tableau 4.8. Poids moléculaires moyens des tensioactifs synthétisés et le pourcentage en matière active	79

Tableau 5.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.	80
Tableau 5.2. Paramètres des essais électrochimiques	83
Tableau 5.3. Paramètres : Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAGA, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.	85
Tableau 5.4. Paramètres : Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAPF, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.	86
Tableau 5.5. Paramètres : Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAPB, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.	86
Tableau 5.6. Paramètres, Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAKE, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.	87
Tableau 5.7. Paramètres de corrosion de X60 obtenus par la méthode de la résistance de polarisation, sans et avec différentes concentrations de TAGA, dans NaCl 3%, pH=3 et 30°C.	93
Tableau 5.8. Caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAPF, à 30°C dans NaCl 3% avec pH=3, obtenues par la méthode Rp.	93
Tableau 5.9. Caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAPB, à 30°C dans NaCl 3% de pH=3, obtenues par la méthode de Rp.	94
Tableau 5.10. Caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAKE, à 30°C dans NaCl 3% de pH=3, obtenues par la méthode Rp.	94
Tableau 5.11. Caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.	97
Tableau 5.12. Caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.	97
Tableau 5.13. Caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec du TAPB, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.	98
Tableau 5.14. Caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec du TAKE, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.	98
Tableau 5.15 Valeurs de a et K des inhibiteurs synthétisés	104
Tableau 5.16. Influence de la température sur le potentiel de corrosion, la densité de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs synthétisés.	109
Tableau 5.17. Energie d'activation Ea (kJ mol ⁻¹) de X60 en absence et en présence de 3 ml des inhibiteurs synthétisés et l'enthalpie libre d'adsorption (kJ mol ⁻¹)	109

INTRODUCTION

Les ouvrages de transport de gaz et de pétrole tels que les pipelines représentent un investissement important et nécessitent des mesures de sécurité adéquates afin d'augmenter leur durée de vie. Les détériorations subies par un pipeline sont très coûteuses, en particulier leur remplacement. Elles entravent non seulement le fonctionnement en continu mais causent également des dommages potentiels à l'environnement et des menaces à des vies humaines.

La corrosion interne des pipelines peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, soit, le plus souvent, de la présence de traces d'eau salée qui accompagnent toujours le fluide transporté.

Que l'on ait affaire à un liquide ou à un gaz, la première précaution à prendre donc est d'éviter dans toute la mesure du possible les entrées d'eau dans les lignes, plus particulièrement, d'eau saumâtre, comme les eaux de gisement ou l'eau de mer dans les installations situées en bord de mer. Mais, quelque soit le soin que l'on apporte à l'observation de ces précautions, leur efficacité ne peut être que partielle [1].

L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et la méthode la plus souple et la plus adaptée est l'utilisation d'inhibiteurs [2-4]. Cette méthode consiste à utiliser des substances chimiques qui, ajoutées en très faibles quantités à un milieu agressif, peuvent réduire la vitesse de la corrosion du métal exposé.

La demande en ces produits ne cesse d'augmenter, surtout en industrie pétrolière (forage, extraction, stimulation des puits, systèmes d'injection d'eau, raffinage, stockage et transport). En Algérie, ces produits sont importés malgré la disponibilité de la matière première de synthèse telles que les dérivés pétroliers [5].

Dans ce contexte, notre contribution consistait 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 la synthèse et la caractérisation des produits tensioactifs anioniques par sulfonation directe des produits pétroliers, à savoir le gasoil (GA), le platformat (PF), le pétrole brut (PB) et le kérosène (KE). Dans un deuxième temps, l'évaluation de leur efficacité inhibitrice vis -à- vis de la corrosion des aciers, en particulier ceux utilisés en industrie pétrolière, par différentes techniques électrochimiques telles que: la résistance de polarisation, la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce mémoire est présenté en deux parties.

La première partie théorique comporte trois chapitres :

Le premier chapitre expose une synthèse bibliographique sur la corrosion dans l'industrie pétrolière permettant de justifier les choix proposés pour la suite de ce travail en terme de matériau et de milieu corrosif utilisés.

Le deuxième chapitre donne un aperçu sur l'inhibition de la corrosion d'une façon générale et dans l'industrie pétrolière en particulier et sur les modes d'action proposés en milieu acide. Il se termine par un récapitulatif sur les différentes méthodes utilisées dans l'étude des inhibiteurs.

Le troisième chapitre traite de la procédure générale d'élaboration des sulfonates et la caractérisation des tensioactifs.

La deuxième partie expérimentale est composée de deux chapitres :

Le quatrième chapitre concerne la sulfonation et la caractérisation à la fois des produits bruts utilisés comme matière première et des inhibiteurs obtenus à base de sulfonates.

Le cinquième chapitre est relatif à l'étude du comportement électrochimique de notre matériau, au contact avec la solution agressive choisie, en absence et en présence d'inhibiteurs synthétisés. Nous tenterons finalement d'interpréter la relation entre l'efficacité des inhibiteurs et leurs propriétés physico-chimiques (CMC, solubilité, etc.) à la lumière de nos résultats. Cette dernière partie sera suivie d'une conclusion générale.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LA CORROSION DES PIPELINES

Du fait de la variété géographique, géologique, économique, même politique rencontrée, la corrosion pétrolière s'avère sans doute encore plus spécifique qu'ailleurs [6]. Dans les activités de production et de transport des hydrocarbures, on rencontre pratiquement différentes formes de corrosion. Cette dernière est liée soit à la présence de certaines substances qui accompagnent les hydrocarbures, soit aux conditions de fonctionnement ou aux choix des matériaux [3,7].

La corrosion concerne tous les équipements, aussi bien ceux en contact avec le fluide (équipement de fond, tubing, casing, équipement de têtes de puits, collecteurs, etc.) que ceux en contact avec l'air ou avec le sol. La corrosion des équipements en contact avec le fluide est de loin la plus importante et la plus complexe [7]. Les agents intervenant dans les phénomènes de corrosion sont liés à l'un de ces facteurs : milieu d'attaque, nature du métal, conditions d'emploi, temps, ou à une combinaison de deux ou plusieurs de ces facteurs.

La corrosion des métaux est définie selon la norme ISO 7539-3 : 1989 [8], comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

1.1. Intérêt du transport par pipeline

Par définition les pipelines sont des canalisations destinées au transport d'hydrocarbures pompables, tels que : pétroles bruts, produits raffinés finis, semi-finis et

bases pétrochimiques (naphta) et les gaz. L'oléoduc est le mode de transport massif le plus sûr, puisqu'on relève moins de 10 incidents par an avec déversement de produit en Europe de l'ouest, soit actuellement 2 incidents pour 10.000 km de ligne et de l'ordre de 600 m³ perdus, soit 1 ppm de volume transporté. L'oléoduc est le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés. Cela est montré clairement dans le tableau 1.1. [9].

Tableau 1.1. Coût de transport de différents moyens de transport

Moyen de transport	Coût de transport/100 km
Oléoduc	1,8 à 2,1 €/t
Camion 20 t	4,5 €/t
Camion 38 t	4,1 €/t
Train 2000 t	2,7 €/t
Train 1000 t	3,3 €/t
Wagon isolé	4,1 €/t
Navire 10.000 t pour 300 km	2,4 €/t
Barge (100 km)	2,7 à 4,1 €/t

Il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface et de ne pas imposer de retour à vide, contrairement à tous les autres modes de transport, ce qui est un gage d'efficacité énergétique. Aussi il permet un fonctionnement sans interruption, 24 heures sur 24 et 365 jours par an.

L'ordre de grandeur de la longueur de ces ouvrages est de quelques dizaines à plusieurs centaines de kilomètres. Ils mettent en jeu des investissements considérables, et sont soumis à une réglementation de construction et d'exploitation précise.

Le coût de réalisation d'un oléoduc (hors réalisation des terminaux et stations de pompage) est estimé entre 7,6 à 10,6 k€ / cm de Ø / km de longueur, en environnement moyen, et jusqu'à 60 k€, en environnement sévère.

Un oléoduc est constitué de tubes d'acier de haute résistance, étirés (jusqu'au diamètre 304,8 mm) ou roulés, et soudés en long ou en hélice. Ils ont une épaisseur globalement uniforme, selon le profil de la ligne et les impératifs réglementaires. Elle varie de 4 à 12,7mm. Ils sont assemblés sur le chantier par soudage à l'arc, et peuvent supporter des pressions maximales en service comprises entre 50 et 90 bars, exceptionnellement 120 bars (selon les nécessités du profil de la ligne et du débit recherché pour un diamètre donné de canalisation).

1.2. Corrosion des pipelines

La production de brut des puits est acheminée jusqu'aux centres industriels par un réseau de collecte de pipes. Ce réseau connaît beaucoup de problèmes dont le phénomène de fuites d'effluent est le plus inquiétant. En effet, le nombre de ces fuites à travers les pipes ne cesse d'augmenter d'année en année, causant ainsi des perturbations dans la production. Une étude de l'évolution des fuites et leur projection dans l'avenir proche, a été effectuée par Boukhallat [10], sur la base de données réelles propres au champ de Hassi Messaoud, sur une période rétrospective de seize années. Cette étude a donné les résultats représentés sur la figure 1.1 et qui montrent que le nombre de fuites, qui pourrait être enregistré en l'année 2005, avoisinerait 1800.

La majorité des fuites enregistrées sur le champ de Hassi Messaoud sont dues essentiellement, selon l'auteur, à la corrosion interne, accentuée par la corrosion externe. Ces fuites peuvent provoquer des accidents graves, comme l'incendie survenu le 21 septembre 2004, au niveau du gazoduc GZ 2, reliant Hassi-R'mel à Arzew au niveau de la localité d'El-Ghomri où une vingtaine de mètres de canalisations ont été endommagées, et qui était dû à «un problème de corrosion» selon le ministre de l'énergie [11].

Globalement, l'origine des incidents, en Europe comme aux Etats-Unis, est due pour la majeure partie, à des activités de tiers, à proximité des ouvrages, et à la corrosion (interne et externe) comme le montre les données, selon l'OPS (Office of Pipeline Safety), consignées dans le tableau 2.1. ci-dessous, qui présentent les causes d'incidents aux Etats-Unis à titre d'exemple [12]:

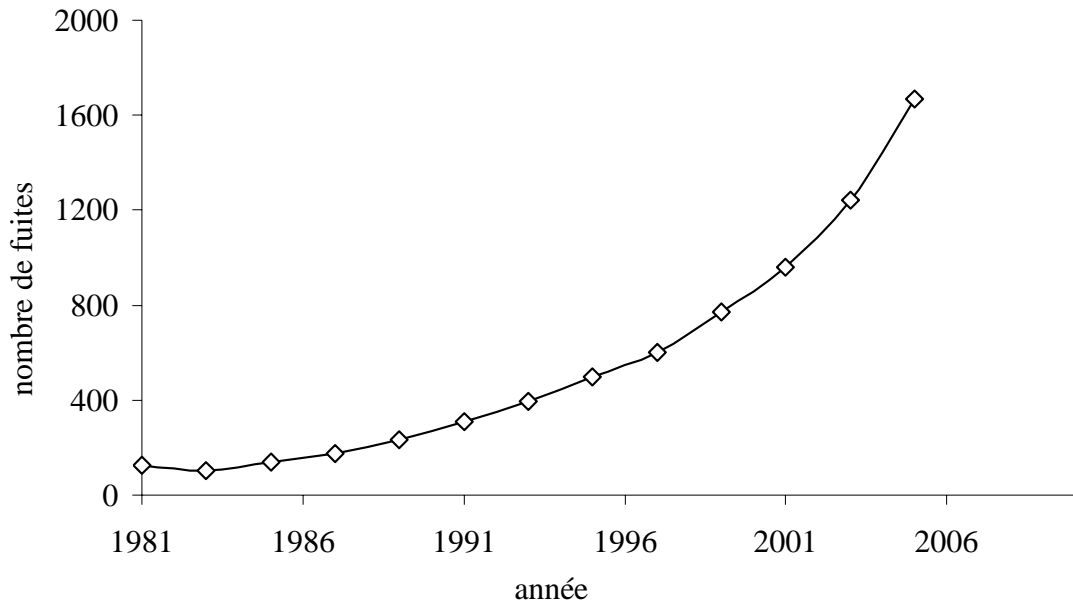


Figure 1.1. Evolution des fuites en fonction des années

Tableau 1.2. Causes d'incendies des pipelines aux USA

Causes	1999	2000	2001	2002
Activité de tiers (%)	17,3	24,5	22	28
Corrosion (%)	21,4	22,4	29	28
Défaillance mécanique (%)	14,3	15	8	23
Erreur d'exploitation (%)	9,5	6,1	6	4
Autres (non identifiées) (%)	37,5	32	35	17

Bien qu'elle soit le secteur clé de l'économie nationale, l'industrie pétrolière représente un danger potentiel et permanent pour l'environnement. A titre d'exemple, l'état de contamination de la nappe située dans le domaine agricole de

BEROUAGHI, sis à Sidi-arcine, traversé par le pipe de NAFTEC, qui est un cas concret suite à de fuites multiples d'hydrocarbures.

1.3. Principaux agents de la corrosion dans la production pétrolière

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par la présence de substances chimiques conduisant à une acidification, ou rarement à une alcalinisation de l'eau contenue dans les bruts ou dans le gaz naturel [1]. Les principaux agents qui confèrent à l'eau son agressivité sont :

1.3.1. Sels

Dans les gisements de pétrole, les hydrocarbures sont presque toujours associés à de l'eau salée, ce qui est une conséquence du processus de leur genèse. La salinité de l'eau contenue dans les gisements de pétrole est très élevée (plus de 3 à 4 fois celle de l'eau de mer). La concentration de chlorure de sodium constitue, à lui seul, 80 à 85% de la salinité globale et peut parfois atteindre et même dépasser les conditions de saturation.

Bien avant d'arriver à la raffinerie, la présence d'eau à haute teneur en sels provoque une multitude de problèmes de corrosion dans les installations de production, dans les pipelines et dans les installations de raffinage. Les sels sont présents dans l'eau sous forme d'anions et de cations en équilibre chimique. Ces ions sont responsables de la bonne conductivité électrique de l'eau. La figure 1.2. montre l'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante. La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3% [13], puis elle décroît. Cette dernière devenant inférieure à celle mesurée dans l'eau distillée quand la saturation est atteinte (260 g/l) et cela est expliqué, selon Tostmann [14], par la diminution de la solubilité de l'oxygène.

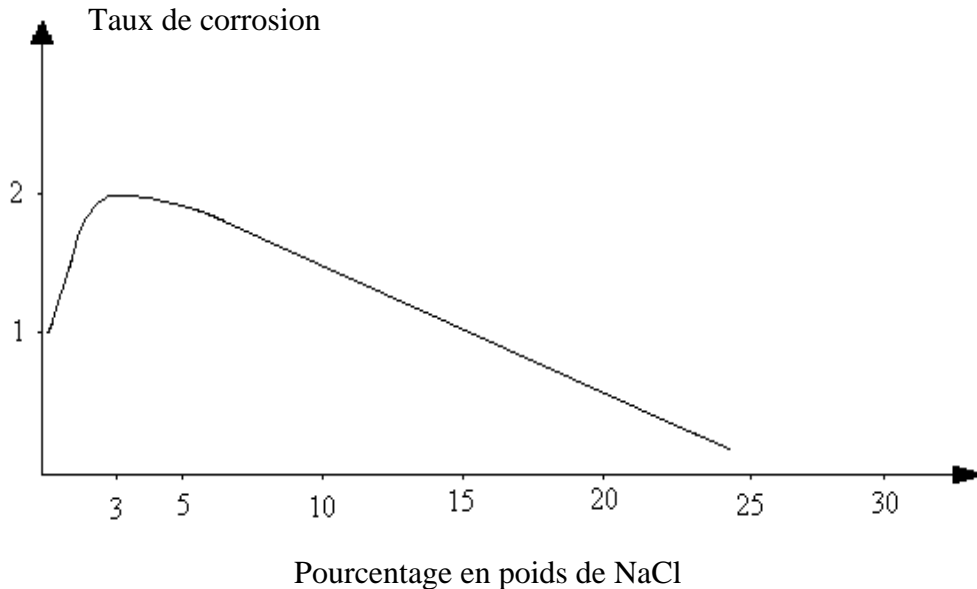
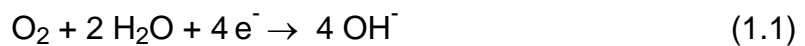


Figure 1.2. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de fer dans des solutions aérées.

1.3.2. Oxygène

L'oxygène est introduit dans le système lors des opérations d'arrêt, de vidanges des équipements ou par les pompes. L'oxygène, bien qu'en faible quantité (6 à 8 mg/L dans les conditions normales), agit comme dépolarisant des zones cathodiques. Il est facilement réduit, selon la réaction 1.1, entraînant une alcalinisation locale de l'eau et une augmentation de sa conductance, la combinaison entre l'eau et l'oxygène entraîne une corrosion plus importante [7].



La solubilité de l'oxygène tend à diminuer quand la concentration de la solution en sel et/ou la température augmentent [15]. Dans l'eau saturée en oxygène dissous, la vitesse de corrosion initiale peut atteindre une valeur d'environ 100 mg/dm².jour. Cette vitesse diminue après une période de quelques jours lorsqu'un film d'oxyde de fer est formé pour agir comme barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène [13].

1.3.3. Acides minéraux [7]

L'acide sulfurique est utilisé en grande quantité dans de nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.

L'acide chlorhydrique se forme par hydrolyse des chlorures à haute température (120-180°C). Il est présent dans les colonnes de distillation et dans les condenseurs. Il est aussi utilisé pour l'acidification des puits.

Les acides naphthéniques sont présents dans certains bruts, leur radical est du type cyclique saturé contenant des groupes acides. Ils peuvent être corrosifs entre 220-520 °C et l'utilisation des aciers inoxydables dans ce cas est nécessaire. La plupart des acides naphthéniques dans les bruts se retrouvent dans les fractions gasoil et huiles légères.

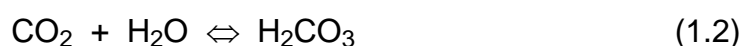
1.3.4. Bactéries

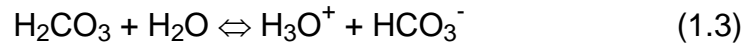
La corrosion bactérienne ou biologique est définie, selon Chanterau [16], par tout phénomène de corrosion initié ou accéléré directement par les micro-organismes ou par l'intermédiaire de substances provenant de leur métabolisme. Dans l'industrie pétrolière, la corrosion bactérienne la plus sévère, est due à l'activité des bactéries sulfatoreductrices, qui séjournent dans les couches de rouille, pauvres en oxygène, en contact avec le métal. Leur action est de réduire les sulfates, les sulfites et tout composé organique à base de soufre en sulfure d'hydrogène (H₂S) et en sulfure de fer [16].

1.3.5. Gaz acides : CO₂, H₂S.

Dans les puits d'huile ou de gaz, la présence de CO₂ et H₂S, qui se dissolvent dans l'eau, a pour conséquence une acidification de l'eau en provoquant une grande agressivité vis-à-vis des métaux [2].

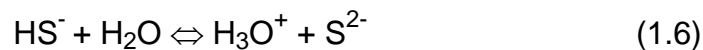
Le gaz carbonique (CO₂) dans l'eau donne lieu à des équilibres ; (1.2), (1.3) et (1.4).





Il en résulte une acidification de l'eau en contact avec le métal.

En présence de l'eau, sulfure d'hydrogène (H_2S) contribue à acidifier le milieu, tout comme le CO_2 , comme il est illustré dans les équations (1.5) et (1.6)



1.4. Facteurs physiques influençant la corrosion pétrolière

Les principaux paramètres physiques qui peuvent influencer la corrosion sont : le pH et la température

1.4.1. Effet du pH

La présence des substances chimiques telles que: CO_2 , H_2SO_4 , HCl , H_2S , etc. conduit à une acidification de l'eau contenue dans le brut. Lorsque, le pH est dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente (figure1.3). Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion. Si le pH est élevé ($\text{pH} > 10,5$), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'un pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces type anionique telles que HFeO_2^- [14, 15,17].

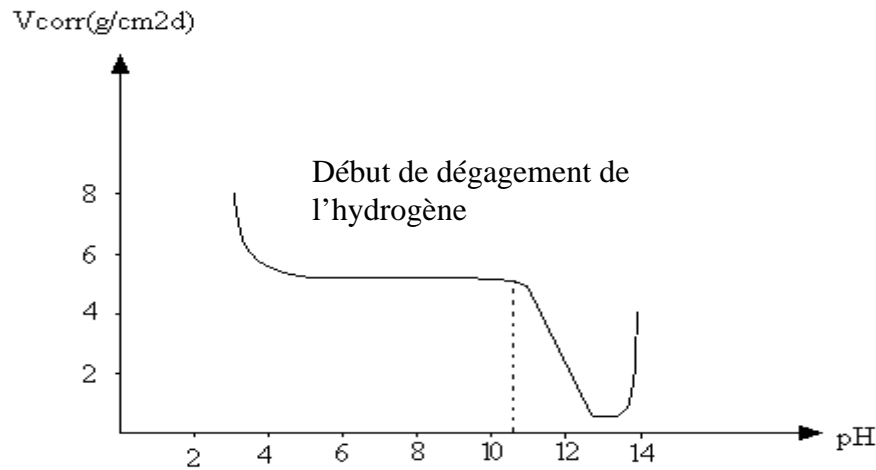


Figure 1.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH.

1.4.2. Effet de la température

Quand la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, la vitesse de corrosion double ou triple approximativement pour chaque augmentation de 30°C de la température. La vitesse de corrosion augmente exponentiellement avec la température selon la formule d'Arrhenius exprimant la vitesse de réaction en fonction de la température.

$$V_{\text{corr}} = A \exp(-E_a / RT) \quad (1.1)$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion en ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A : Facteur pré exponentiel

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue

Dans un récipient, laissant l'oxygène s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80°C et chute ensuite à une valeur nettement plus faible. Cette diminution est liée à la solubilité de l'oxygène. Alors que, dans un système clos, l'oxygène ne peut pas s'échapper et la vitesse de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé.

Cependant, quand la réaction de corrosion est contrôlée par le dégagement d'hydrogène, l'augmentation de la vitesse de corrosion double pour chaque intervalle de

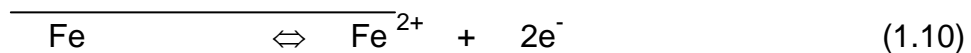
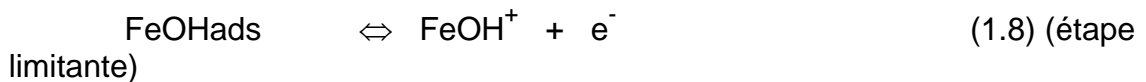
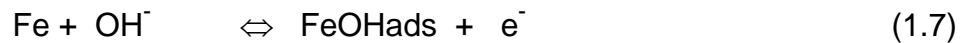
30 °C [13, 17].

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

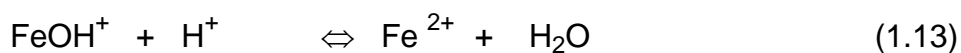
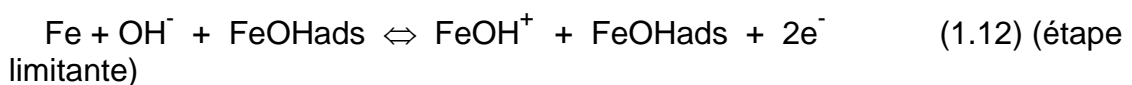
Dans les conditions qui règnent à l'intérieur des équipements qui véhiculent la production des puits de pétrole, la corrosion procède par un processus électrochimique résultant des échanges électroniques entre particules chargées électriquement et surface du métal [7]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif.

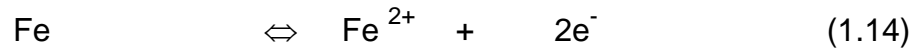
Dès 1830, De la Rive[18] avait pu montrer que la corrosion du fer en milieu acide est due à la formation, à la surface du métal, de points anodiques subissant la dissolution et de points cathodiques sur lesquels de l'hydrogène se dégage en absence d'oxygène dissous. Plusieurs théories tentent, depuis, d'expliquer le mécanisme de dissolution du fer, et la réduction d'hydrogène. Les modèles les plus connus sont attribués à Bockris et Heusler, pour ce qui est de la dissolution du fer et à Volmer –Heyrovsky et Volmer- Tafel, pour ce qui est de la formation de l'hydrogène [19].

Le mécanisme de Bockris stipule une dissolution en trois étapes :

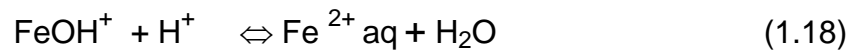
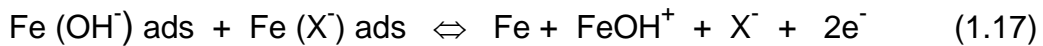


Le mécanisme de Heusler s'écrit :





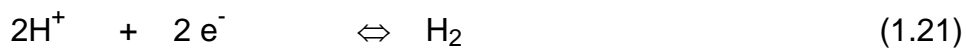
En présence d'ion halogénures adsorbés, le mécanisme de la dissolution évolue selon:



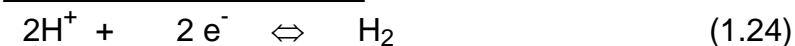
Quant à la réduction du proton, d'après le mécanisme Volmer –Heyrovsky, la formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :



limitante)



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



1.6. Caractéristiques des matériaux utilisés dans les pipes

On estime, à peu près, à 98% la part du minerai de fer employé pour la fabrication de l'acier. Ce pourcentage très élevé s'explique notamment par le

caractère extrêmement polyvalent de cet alliage en comparaison avec la fonte [20].

Etant donné, son faible coût et la maîtrise des techniques de son élaboration et sa production, l'acier au carbone est largement utilisé dans le secteur de l'énergie, comme le forage (plate-formes de forage), le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs [21,22]. Dans l'industrie pétrolière, l'acier au carbone est présent sous forme de tôles d'épaisseurs différentes, suivant les besoins à satisfaire, soudées destinées aux infrastructures de traitement, de transport et de stockage du pétrole brut et/ou ses dérivés.

L'acier au carbone est un alliage, composé essentiellement de fer contenant jusqu'à 2% en masse de carbone (au-delà, on parle de fonte). L'acier n'est pas un alliage fer-carbone pur. Un certain nombre d'éléments sont toujours présents tels que le silicium et le manganèse dont les teneurs peuvent atteindre 0,5% pour le silicium et 1,8% pour le manganèse dans les aciers de construction. On trouve également le soufre, le phosphore et des gaz tels que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, ainsi que des métaux, à des teneurs très faibles, tels que Cu, Cr, Ni, etc [20].

Les aciers au carbone sont répertoriés selon leur teneur en carbone comme il est illustré dans le tableau 1.3 (ci-dessous). Un acier est considéré comme fortement allié si l'un des éléments qui le composent représente plus de 5% du mélange. Dans le cas contraire, on dit qu'il est faiblement allié. Les aciers possèdent des caractéristiques spécifiques selon le ou les composants qui sont ajoutés : nickel, chrome, manganèse ou étain.

Les propriétés des aciers au carbone varient essentiellement avec leur teneur en carbone. En général, la densité de ces aciers est de l'ordre de 7,8 et leur point de fusion varie entre 1350 et 1450°C. Leur structure et leur sensibilité dépendent pour une grande part des traitements thermiques ainsi que de la cinétique de refroidissement employée, au cours de leur élaboration. De multiples

études ont été réalisées afin de prédire le comportement des aciers vis-à-vis de la corrosion, en fonction de leur teneur en éléments d'alliage. Le taux de carbone, par exemple, contenu dans les aciers semble exercer un effet majeur par rapport aux autres éléments dans un milieu alcalin ; la vitesse de corrosion augmente linéairement avec la teneur en carbone. Mais cet effet devient mineur dans un milieu acide concentré. Par ailleurs, la vitesse de corrosion croît fortement avec l'augmentation de la teneur en soufre et en phosphore. En revanche, le manganèse n'a aucun effet [15].

Tableau 1.3. Les nuances des aciers au carbone et leur utilisation.

Nuance	Pourcentage de carbone (C)	Emplois
extra-doux	$C < 0,15$	tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
doux	$0,15 < C < 0,20$	charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fils ordinaires
demi-doux	$0,20 < C < 0,30$	pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
demi-dur	$0,30 < C < 0,40$	petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
dur	$0,40 < C < 0,60$	pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
extra-dur	$0,60 < C$	outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

Les caractéristiques mécaniques de l'acier au carbone sont globalement dans les limites suivantes [17] :

- ❖ Résistance à la traction de 275 à 1385 MPa,
- ❖ Dureté entre 100 à 500 Brinell
- ❖ Allongement de 5% à 50%

Les pipelines sont conçus de telle façon qu'ils soient résistants contre la corrosion. Néanmoins, vu le changement de la composition et les conditions du milieu corrosif, il est très difficile d'obtenir des aciers très efficaces contre toutes les formes de corrosion. Un remplacement du matériel corrodé, même partiel

constitue pour l'industrie pétrolière une charge financière très élevée, à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. La méthode la plus couramment utilisée, pour la protection contre la corrosion interne des conduites métalliques, la plus souple et la moins coûteuse est le recours à l'emploi d'inhibiteurs de corrosion [3].

CHAPITRE 2

GENERALITES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION PETROLIERE

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés à tous les stades de l'élaboration des produits pétroliers, depuis l'extraction, jusqu'au stockage. Les formulations utilisées sont le plus souvent à base de produits organiques, mais aussi à base de molécules inorganiques [23].

2.1. Inhibiteurs de corrosion

Historiquement, le terme « inhibition » a été utilisé pour la première fois par Cushman en 1936 dans un article intitulé « Pouvoir inhibiteur des substances colorantes », paru dans le Chemical Abstracts, relatif à la corrosion du fer et des aciers [24]. Par ailleurs, un inhibiteur de corrosion est défini selon la norme ISO 8044 [6] comme :

« une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu considéré ». Ces inhibiteurs, composés minéraux ou organiques, favorisent la polarisation anodique et/ou cathodique et diminuent l'intensité du courant de corrosion. Ils peuvent agir, soit par réaction à la surface du substrat, soit par adsorption [19].

2.2. Mode d'action des inhibiteurs

Dans les milieux acides, les inhibiteurs de corrosion les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique [25]. Ces dernières bénéficient, à l'heure actuelle, de toutes les faveurs des utilisateurs en raison, en particulier, d'une plus faible écotoxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux [6].

Les molécules inhibitrices organiques sont constituées généralement d'une partie non polaire hydrophobe relativement volumineuse, formant généralement

une longue chaîne hydrocarbonée pouvant contenir des noyaux aromatiques et des liaisons multiples, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels à base d'azote, de soufre ou d'oxygène [25]. La molécule se lie éventuellement à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Lorenz et Mansfeld [26] classent les inhibiteurs selon leur mode d'action en trois catégories :

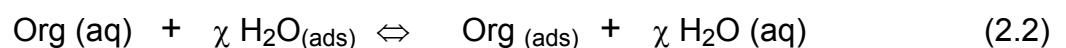
- 1- Inhibiteurs bloquant géométriquement la surface métallique.
- 2- Inhibiteurs bloquant les sites actifs de la surface du métal, par le biais des espèces inhibitrices adsorbées.
- 3- Inhibiteurs agissant par effet électrocatalytique.

Par ailleurs, Bockris et Drazic [27] ajoutent que le processus d'inhibition peut être expliqué par la formation à la surface d'un complexe réactionnel, métal (M) -inhibiteur (X) selon la réaction suivante, équation (2.1).



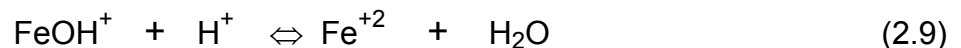
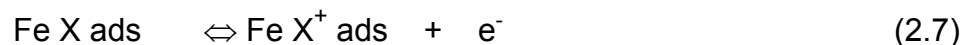
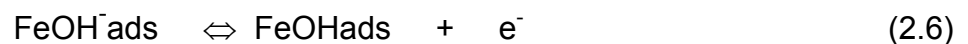
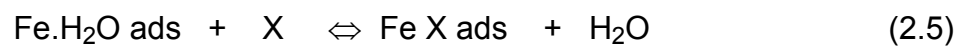
Popova et al. [28] supposent que les inhibiteurs dans la corrosion acide s'adsorbent généralement en agissant sur la structure de la double couche, en faveur d'une diminution de la vitesse de la réaction électrochimique partielle.

Toutefois, selon Sahin et al. [25], l'adsorption des molécules d'inhibiteur à partir des solutions aqueuses peut être considérée comme un processus d'une quasi-substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse $Org_{(aq)}$ et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode, $H_2O_{(ads)}$, équation (2.2).



Où χ est le facteur de dimension qui représente le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique.

Il est généralement admis que la cinétique d'oxydation du fer en milieu acide dépend de l'intermédiaire adsorbée FeOHads. Un mécanisme d'oxydation de fer en présence de l'inhibiteur pourrait être semblable à celui discuté par McCafferty et Hackerman et repris par Sternberg et Branzoi [29], équations (2.3)-(2.9).



où X est la molécule d'inhibiteur.

Les théories classiques de l'adsorption indiquent que deux types d'adsorption d'une molécule ou d'un ion sur une surface solide, peuvent être envisagés : une physisorption et une chimisorption [6]. Le tableau 1.2 met en évidence les différences essentielles entre les deux types d'adsorption.

En effet, l'adsorption est influencée par :

- ❖ La nature et la charge de la surface du métal .
- ❖ Les propriétés de l'inhibiteur organique : la structure chimique, la polarisabilité du groupement fonctionnel [30], l'orientation spatiale de la molécule qui dépend des valeurs de pH et/ou du potentiel de l'électrode [31], la taille et le poids de la molécule adsorbée [26,32] ainsi que la distribution de la charge dans la molécule (densité électronique) [32].

- ❖ Le type d'électrolyte agressif.
- ❖ Le type d'interaction entre les molécules organiques et la surface métalliques.

Les travaux de Vracar et Drazic [30] montrent que l'adsorption des molécules amphiphiles dépend de la partie hydrophile et hydrophobe.

Tableau 2.1. Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique [6].

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

2.3. Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface, son activité dans la solution et l'état électrique du système, à une température donnée, est donnée par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins

et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels [25]. Toutes ces isothermes sont de la forme générale, équation (2.1) :

$$f(x, \theta) \exp(-2ax) = KC \quad (2.1)$$

où $f(x, \theta)$ est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme.

θ : Le taux de recouvrement.

C : La concentration de l'inhibiteur dans électrolyte

x : La proportion du facteur de dimension.

K : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

a : Le paramètre d'interaction moléculaire

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

2.3.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique de sites [25, 33]. L'équation de l'isotherme est de la forme, équation (2.2) :

$$C/\theta = C + 1/K \quad (2.2)$$

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes :

- 1- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2- Absence d'hétérogénéité de surface.
- 3- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

Toutefois, les interactions entre espèces adsorbées compliquent le problème.

Ainsi, les isothermes qui tiennent compte de cette situation sont les isothermes de Temkin et de Frumkin selon le cas.

2.3.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [34], équation (2.3).

$$\exp(-2 a \theta) = KC \quad (2.3)$$

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

2.3.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [25, 35], équation (2.4).

$$\ln[\theta/C(\theta-1)] = \ln K + 2a\theta \quad (2.4)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : $J/mol \text{ mol} / \text{cm}^3$. Il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives. Si a est négatif, les interactions sont répulsives. Si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

2.4. Energie libre d'adsorption

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 (2.5), équation (2.5).

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R T \ln(55,5K) \quad (2.5)$$

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 [25], équation (2.6)

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T \Delta S^\circ_{\text{ads}} \quad (2.6)$$

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

2.5. Différentes classes d'inhibiteurs (organiques)

Trois classes de composés organiques sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté, les molécules à centre actif soufré et les composés contenant de l'oxygène [6].

2.5.1. Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques. Ils sont d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. A peu près 90 % des inhibiteurs utilisés actuellement dans l'industrie pétrochimique sont des composés organiques azotés, avec de longues chaînes hydrocarbonées (C_{18}), tels que les amides, les imidazolines, les dérivés aminés d'acides aliphatiques oléagineux et les sels d'ammonium quaternaire [24].

2.5.2. Composés organiques soufrés

Ils sont rarement utilisés en milieu chlorhydrique, beaucoup plus souvent en milieu sulfurique. Les sulfoxydes, les sulfures et les thiourées sont les inhibiteurs les plus fréquemment rencontrés dans les formulations commerciales.

2.5.3. Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux en regard des composés azotés ou soufrés. Les plus utilisés et les plus efficaces en milieu chlorhydrique sont l'alcool propargylique, le butynediol 1-4 et le 1-octyne-3-ol. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par la suite de la formation, catalysée par le fer, de films de polymère.

2.6. Caractère électrochimique des inhibiteurs de corrosion

D'après leur influence sur les vitesses de réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques et les inhibiteurs mixtes [6, 35].

- ❖ L'inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- ❖ L'inhibiteur cathodique diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- ❖ Alors que L'inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

Il est à signaler que dans le cas des inhibiteurs anodiques à faibles concentrations, les produits de corrosion forment des couches poreuses. Le proton peut ainsi pénétrer et engendrer par conséquent le risque d'une corrosion par piqûres [15].

2.7. Inhibiteurs dans la protection des pipelines

L'un des premiers inhibiteurs utilisé dans la production pétrolière est le formaldéhyde additionné à des composés inorganiques comme les chromates ou les polyphosphates [24]. Actuellement, les inhibiteurs les plus utilisés sont des substances organiques identifiées comme des espèces filmantes. Ils sont généralement constitués de longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une ou plusieurs fonctions polaires à base d'azote, de soufre ou d'oxygène qui leur permettent de s'adsorber sur la surface du métal par des liaisons physiques ou chimiques. Ils peuvent être classés en deux types principaux [1]: les inhibiteurs solubles dans l'eau et les inhibiteurs solubles dans les hydrocarbures .

Le processus de sélection d'inhibiteurs de corrosion commence toujours par la vérification de propriétés technologiques [1, 6] comme :

- ❖ Ne pas affecter les caractéristiques des produits dans lesquels ils sont injectés.
- ❖ Ne pas créer de difficultés de filtration ou de séparation d'eau lorsqu'il s'agit de carburant d'avion.
- ❖ Abaissement trop prononcé de la tension interfaciale eau-produit.

- ❖ Exempts de tout produit qui, même à l'état de traces, peut agir comme poison des catalyseurs utilisés dans les procédés de raffinage.
- ❖ Risques de moussage ou de précipitation.
- ❖ Stabilité dans le stockage.

Les taux d'injection utilisés varient selon les conditions de la ligne, le type d'inhibiteur, le degré d'agressivité des produits transportés, longueur à protéger. Ils sont généralement de l'ordre de quelques milligrammes par litre.

On a également le choix entre des traitements continus ou discontinus. Une injection continue est en fait nécessaire à chaque fois que les conditions sont un peu sévères. La dose injectée doit néanmoins rester la plus faible possible. Lorsque la sévérité du milieu le permet. Un traitement discontinu consiste au contraire en la répétition périodique d'un filmage temporaire par passage de bouchons de produits concentrés [24].

2.8. Effet de la température

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius déjà donnée dans la formule (1.1). Le tracé de la variation de la vitesse de corrosion en fonction de $(1/T)$ est linéaire. La pente de cette droite permet de déterminer l'énergie d'activation E_a .

Radovici [27] classe les inhibiteurs en trois groupes selon l'effet de température.

1- Les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la température augmente. La valeur de l'énergie d'activation E_a , en présence de tels inhibiteurs est plus grande que celle en absence d'inhibiteur. Ce comportement est considéré révélateur d'une adsorption physique des molécules inhibitrices.

2- Les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice s'accroît avec la température et qui ont des énergies d'activation plus faibles qu'en absence d'inhibiteur. Ce comportement est interprété par une chimisorption des inhibiteurs.

3- les inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice ne change pas avec la variation de température et par conséquent E_a ne change pas en présence d'inhibiteur.

2.9. Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes électrochimiques sont couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles sont connues pour la richesse d'informations qu'elles sont susceptibles de fournir telles que : le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, etc. Les méthodes de la cinétique électrochimique sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale établie par Butler – Volmer. Dans le cas d'une réaction sous contrôle de transfert de charge pur. Cette relation peut être donnée, pour un couple mixte, constitué d'un métal en présence d'un oxydant dans une solution donnée, par l'expression (2.7) [36].

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp \left(\frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{b_a} \right) - \exp \left(-\frac{2.3 (E - E_{\text{corr}})}{b_c} \right) \right] \quad (2.7)$$

$$b_a = 2,3 \cdot R \cdot T / \alpha \cdot n_a \cdot F \quad (2.8)$$

$$b_c = 2,3 \cdot R \cdot T / \beta \cdot n_c \cdot F \quad (2.9)$$

Où :

b_a : Pente anodique

b_c : Pente cathodique.

F : Constante de Faraday (96500 C/mole).

T : Température absolue (K).

α et β : Sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

n_a et n_c : Représentent le nombre des électrons échangés à l'anode et à la cathode respectivement.

2.9.1. Evolution du potentiel en fonction du temps ($e = f(t)$)

Cette tension exprime la différence de potentiel entre la solution et le métal. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Il est défini par

rapport à 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 [36].

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire, tout dépend des conditions expérimentales.

2.9.2. Méthode de Tafel

Cette méthode utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E_a \gg \gg E_{corr}$ (domaine anodique) où $E_c \ll \ll E_{corr}$ (domaine cathodique). L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée [37].

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

$$\Rightarrow i_a = i_{corr} \cdot \exp [(2.3 (E - E_{corr}) / b_a)] \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a + b \log (i) \quad (2.11)$$

$$\eta_a = a + b \log (i) \quad (2.12)$$

Où

η_a : polarisation.

a : l'ordonnée à l'origine

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

$$\Rightarrow i_c = -i_{corr} \cdot \exp [(-2.3 (E - E_{corr}) / b_c)] \quad (2.13)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a' + b' \log (i') \quad (2.14)$$

$$\eta_b = a' + b' \log (i') \quad (2.15)$$

Les équations (2.12) et (2.15) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log (i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée

couramment « droite de Tafel ». Cette dernière permet de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion ($E = E_{\text{corr}}$), comme il est illustré sur la représentation potentiodynamique (figure 2.1).

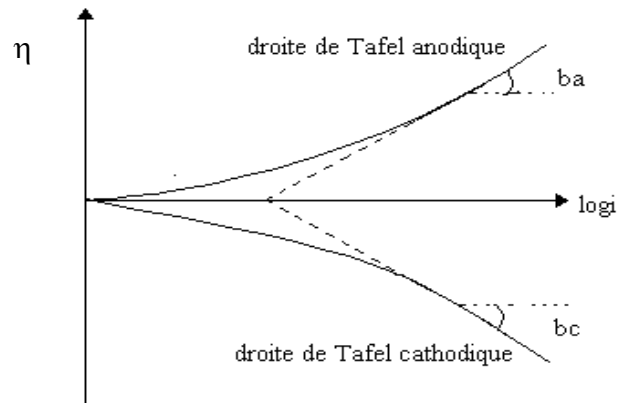


Figure 2.1. Courbe de polarisation

2.9.3. Méthode de la résistance de polarisation R_p (loi de Stern et Geary)

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la courbe de polarisation $E = f(i)$ au voisinage du potentiel de corrosion (voir la figure 2.2). Cette pente a la dimension d'une résistance désignée par le nom de résistance de polarisation R_p [37]. En pratique, on impose à l'électrode de travail un balayage de potentiel alternativement anodique et cathodique de très faible amplitude ($-5 \leq E - E_{\text{corr}} \leq +5$), autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary (2.18) obtenue par un développement limité de 1^{er} ordre de l'expression de Buttlar –Volmer lorsque : $E - E_{\text{corr}} \rightarrow 0$,

$$\Delta i = i_{\text{corr}} \cdot [1 + 2.3 \Delta E / b_a - 1 + 2.3 \Delta E / b_c] \Rightarrow \Delta i / \Delta E = 2.3 \cdot i_{\text{corr}} \cdot [1/b_a + 1/b_c] \quad (2.17)$$

Donc

$$\Delta E / \Delta i = R_p = b_a \cdot b_c / 2.3 [i_{\text{corr}} \cdot (b_a + b_c)] \quad (2.18)$$

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation, en réduisant ainsi les phénomènes de transport et en négligeant les chutes ohmiques.

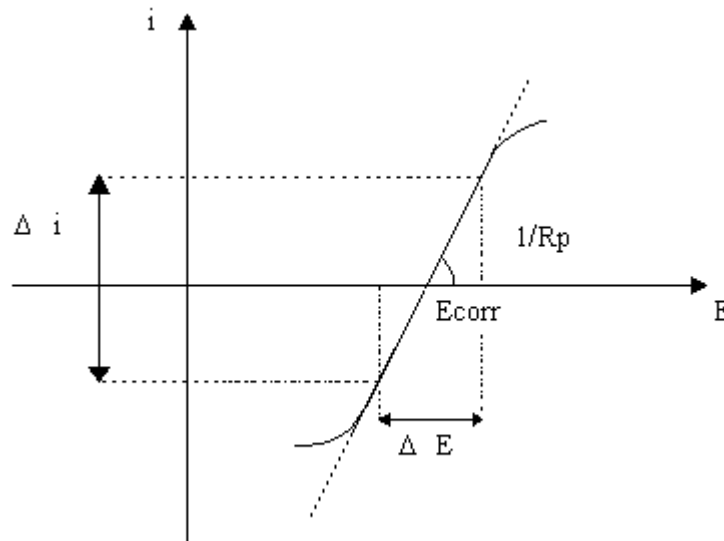


Figure 2.2. Courbe de polarisation linéaire

2.9.4. Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle est la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps sans perturbation importante [38].

La spectrométrie d'impédance électrochimique consiste à mesurer l'impédance, qui repose sur l'application d'une excitation électrique alternative, de faible amplitude de 5 à 10 mV, sur une large gamme de fréquences, à un point de la courbe de polarisation stationnaire. Les fréquences balayées le long des mesures d'impédance vont généralement de centaine de Kilohertz (kHz) à

quelques millihertz (mHz). A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface. Seuls les processus rapides sont visibles à hautes fréquences, et au fur et à mesure que celles ci diminuent, la contribution des étapes, de plus en plus lentes, apparaîtra.

2.9.4.1. Méthode de calcul

L'impédance Z est définie selon la loi d'ohm par le rapport entre le courant et la tension :

$$Z = E / I \quad (2.19)$$

Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport à ce potentiel, selon les équations suivantes :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.20)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.21)$$

Où :

E_0 : Amplitude maximale du signal.

I_0 : Amplitude maximale du signal résultant

ω : Pulsation (rad /seconde).

φ : Angle de déphasage entre la tension et le courant

t : Temps (seconde).

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en terme d'amplitude et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

2.9.4.2. Impédance d'une interface électrochimique

Une interface électrochimique est assimilée, au regard de son comportement, à un circuit électrique équivalent comprenant une impédance

caractérisée exclusivement par un effet capacitif et un effet résistif (figure 2.3). Ce circuit équivalent doit refléter effectivement, par ses composantes et son comportement, la réponse de l'interface électrochimique, à une excitation électrique identique.

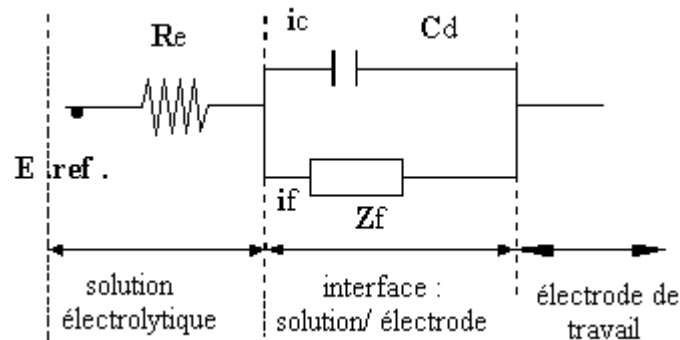


Figure 2.3. Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique

R_e : Résistance de la solution

i_c : Courant capacitif (ou de charge)

i_f : Courant faradique

C_d : Capacité de la double couche

Z_f : Impédance faradique

- ❖ Le condensateur C_d , traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique, de part et d'autre de l'interface électrode/solution.
- ❖ L'impédance faradique, Z_f , traduit la contribution électrochimique du système (transfert de charge, transport de matière ou adsorption-désorption) dans la réponse électrique observée

En négligeant l'effet de l'état de surface, l'impédance faradique (Z_f) a pour expression théorique :

$$1/Z_f = \partial I / \partial E + \sum (\partial I / \partial \theta_i) \cdot (\Delta \theta_i / \Delta E) + \sum (\partial I / \partial c_j) \cdot (\Delta c_j / \Delta E) \quad (2.21)$$

Où :

E : potentiel électrochimique.

I : le courant total traversant l'interface, fonction des constantes de vitesse K_i

θ_i : la fraction de surface occupée par l'espèce i .

c_j : la concentration de l'espèce j .

Le premier terme de l'expression théorique correspond à la réaction interfaciale (transfert de charge), le second terme à l'adsorption tandis que le troisième terme est relatif au transport de matière.

On se limite ici à présenter le cas d'un système électrochimique simple régi par le processus d'activation, donc l'impédance faradique est remplacée par une résistance de transfert R_t . Les valeurs des composants de ce circuit (R_e , C_d , R_t), peuvent être déterminées à partir des diagrammes de Nyquist ou de Bode.

2.9.4.3. Diagrammes d'impédance

Il existe deux types de diagrammes

1. Diagramme de Nyquist

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. La figure 2.4 indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$.

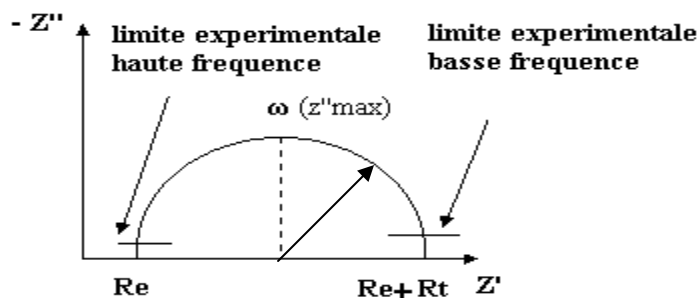


Figure 2.4. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation :

$$\omega (Z_{\max}) = 1/C_d.R_t \quad (2.22)$$

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_t Par la relation :

$$R_t = 2 \left| Z \right|_{\max} \tan \omega \quad (2.23)$$

La résistance de transfert de charge R_t , est identique à la résistance de polarisation R_p . Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. A partir de l'équation de STERN-GEARY on obtient, la vitesse de corrosion au potentiel de corrosion.

2.Diagramme de Bode

En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part. la figure 2.5 obtenue permet d'atteindre R_e et $(R_e + R_t)$ et par extrapolation de sa partie linéaire médiane $1/C_d$. L'autre courbe $\varphi = f(\log \omega)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d .

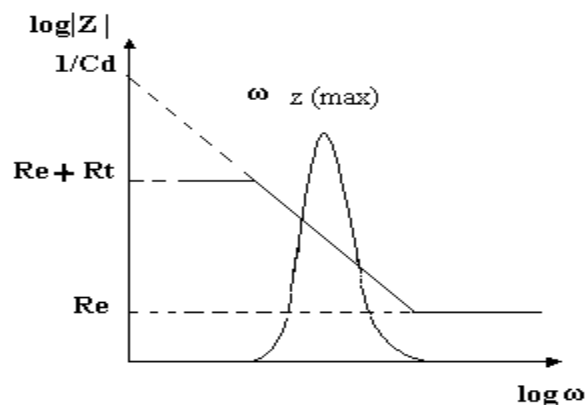


Figure 2.5. Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.

Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences.

2.10. Expression d'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons permettant d'exprimer l'efficacité d'une formulation inhibitrice, connaissant la densité de courant de corrosion (i), la résistance de polarisation (R_p) ou la résistance de transfert (R_t). La formule (2.24) donne l'expression générale de l'efficacité d'un inhibiteur.

$$E (\%) = [1 - X/X_0] \cdot 100 \quad (2.24)$$

Où :

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

❖ Si l'on utilise la méthode de Tafel.

X et X_0 représentent respectivement la densité de courant de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur.

❖ Si l'on utilise la méthode de l'EIS.

X et X_0 représentent respectivement la résistance de transfert en absence et en présence de l'inhibiteur.

❖ Pour la méthode de R_p .

X et X_0 représentent respectivement la résistance de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur.

CHAPITRE 3

SULFONATION ET INHIBITEURS A BASE DE SULFONATES

Le marché mondial annuel en tensioactif est évalué à une production de 2.10^6 tonnes. Les tensioactifs anioniques détiennent 60 % de ce marché. Ils sont en fait les moins coûteux en regard des autres classes de tensioactif. Il semble que 5% de cette production est destinée à l'industrie pétrolière. Une grande partie est employée comme inhibiteur dans la lutte contre la corrosion sous toutes ses formes, dans le secteur pétrolier [39,40].

Néanmoins, le besoin de développer de nouveaux inhibiteurs reste toujours d'actualité du fait de la diversité des systèmes corrosifs et des spécificités des formulations inhibitrices [41]. Le paramètre coût est encore un facteur majeur dans le choix d'un inhibiteur de corrosion. Les sulfonates de pétrole sont incontestablement très intéressants. Leur bas prix de revient et les performances généralement satisfaisantes rendent leur domaine d'application largement étendu.

Les produits pétroliers permettent, par les hydrocarbures qui les composent, la fabrication de produits non énergétiques comme les lubrifiants, les bitumes et les produits pétrochimiques tels que les sulfonates de pétrole dont la variété ne cesse d'augmenter [5]. Ces derniers sont un mélange complexe d'agents tensioactifs anioniques obtenus, en général, par sulfonation à l'oléum des coupes pétrolières ou du pétrole brut, [42,43]. La sulfonation a pour but d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des combinaisons obtenues et de leurs dérivés. Elle est considérée comme l'une des plus importantes réactions de préparation de substances à activité interfaciale [44,45], qui conduit à toute une série de produits fonctionnels entrant dans la composition d'huiles lubrifiantes, du fuel ou d'agents anticorrosifs. Ces produits sont également utilisés comme

détergents dans l'industrie textile et dans l'agriculture comme agent solubilisant d'insecticides [46-49].

3.1. Description d'un tensioactif

Les tensioactifs sont définis comme étant des molécules organiques amphiphiles d'origine naturelle ou plus souvent synthétique [46, 50-52] comprenant deux groupements, un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe, comme illustré sur la figure 3.1:

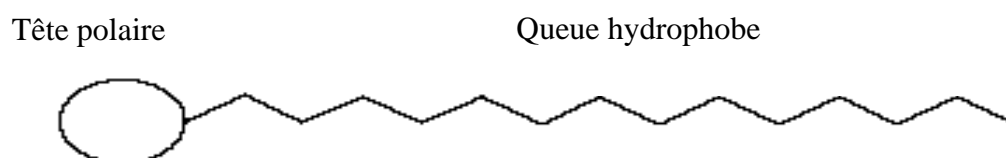


Figure 3.1. Représentation schématique conventionnelle d'un tensioactif [53]

Le groupement lipophile (ou queue hydrophobe compatible avec les corps gras) est en général une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkylaromatiques. Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène. Le caractère hydrophobe croît généralement avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. Les groupements hydrophobes sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales [54,55].

Le groupement hydrophile (aussi appelé tête polaire compatible avec l'eau), est constitué d'un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contient des hétéro-atomes comme O, S, P ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide, etc.

La classification universelle des tensioactifs est fonction de la nature de leur partie hydrophile. En effet, les tensioactifs sont répartis en quatre grandes classes : Les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs

cationiques et les tensioactifs amphotères. Les sulfonates sont des tensioactifs anioniques ; en s'ionisant dans la phase aqueuse ils peuvent donner des ions chargés négativement.

3.2. Sulfonation

Les sulfonates sont obtenus par sulfonation, qui est l'introduction directe au sein d'une molécule, souvent un noyau aromatique, d'un groupe sulfonique ($-SO_3H$) ou du sel correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une liaison multiple [45, 56]. C'est une réaction gaz-liquide ou liquide-liquide quasi instantanée, hautement exothermique et réversible. Industriellement, elle est réalisée en système continu [45].

3.3. Mécanisme de la réaction de la sulfonation par l'oléum

Les composés aromatiques réagissent avec des électrophiles puissants pour donner lieu à une réaction de substitution. La réaction de sulfonation a lieu aisément selon un mécanisme de substitution électrophile [57-59]. Les agents sulfonants les plus courants sont : l'acide sulfurique concentré, l'acide sulfurique fumant (oléum), le trioxyde de soufre, l'acide chlorosulfurique et le dioxyde de soufre, mais les trois premiers sont les plus utilisés [60,61].

3.4. Préparation et caractérisation des sulfonates de pétrole

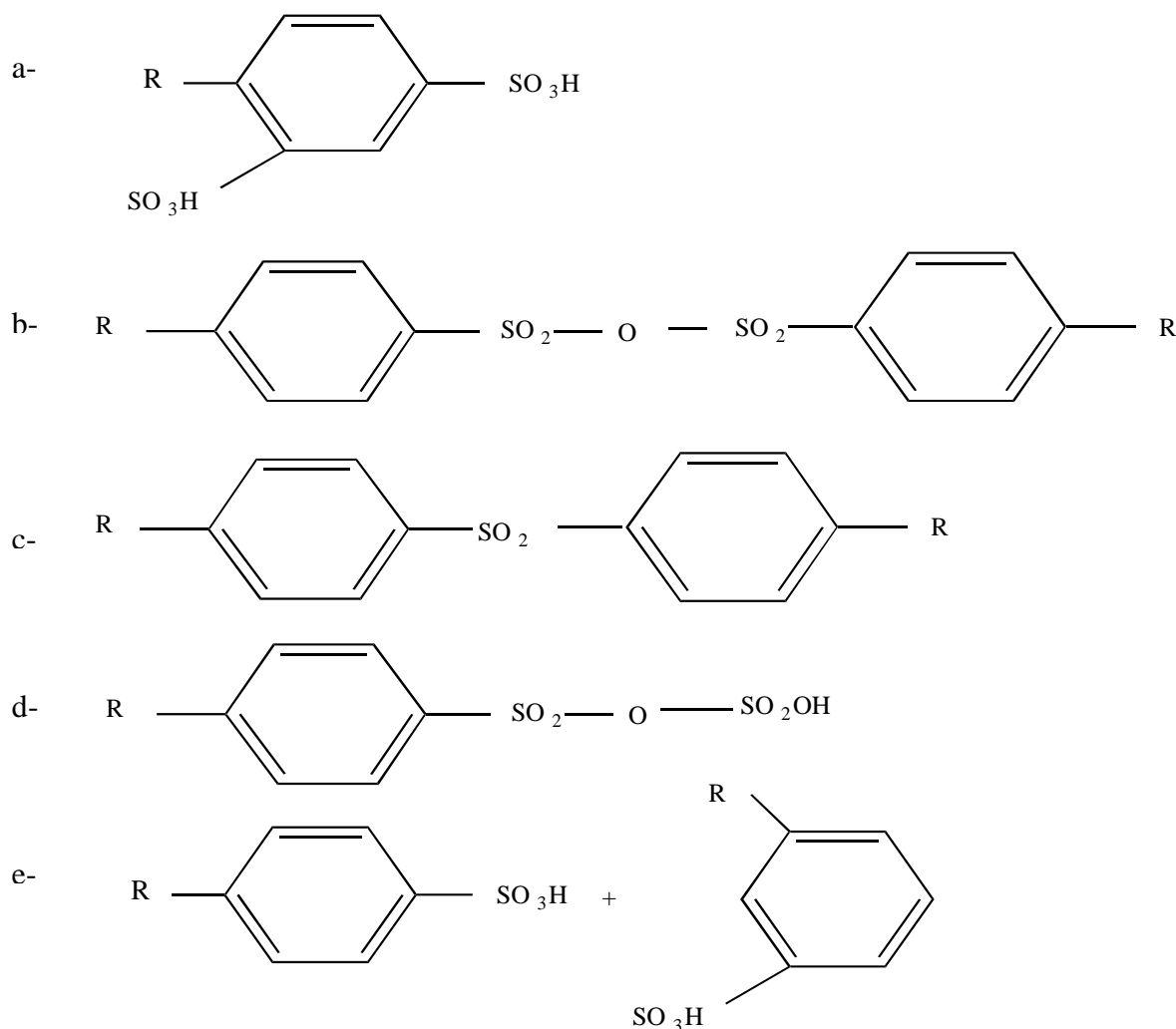
Durant la première moitié du siècle, une méthode d'extraction chimique consistait à produire un acide sulfonique à partir de toute molécule aromatique et à l'extraire de la phase huileuse par lavage avec une solution d'alcools à bas point d'ébullition. Gilbert [62] a montré que le rendement peut être augmenté dans le cas de sulfonation avec l'oléum en réalisant plusieurs traitements pour une quantité d'oléum donnée.

Après addition de l'alcool, il y a formation de deux phases dont la phase inférieure est concentrée en sulfonates. Après décantation, on observe parfois un dépôt de sels inorganiques qui peuvent être éliminés par dissolution dans l'éthanol chaud, après neutralisation suivie d'une filtration et évaporation sous vide.

Selon les conditions opératoires, les réactions secondaires de la sulfonations peuvent conduire à la formation d'acide disulfonique (a), d'anhydride

sulfonique (b) , de sulfone (c), et d'acide pyrosulfonique (d) et d'un mélange d'isomère monosulfonés (e) représentés ci - après.

Généralement, les sulfonates de pétrole sont caractérisés par la détermination de quelques propriétés telles que la solubilité, point de Kraft, poids moléculaire moyen, pourcentage en matière active, etc., [62]. et par les méthodes spectroscopiques comme l'UV et l'IR.



3.5. Propriétés des tensioactifs

L'existence de deux entités d'affinités opposées, hydrophile et lipophile, induit deux effets physiques :

3.5.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile /eau et partie lipophile / phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide- solide, qu'aux interfaces liquide-gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées. L'adsorption des tensioactifs aux

interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables de deux phénomènes, la dispersion et le mouillage.

3.5.2. Autoagrégation ou micellisation

Leurs propriétés thermodynamiques en solution sont gouvernées par la tendance à l'auto-association en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont en contact de l'eau comme le montre la figure 3.2. Ces agrégats se forment spontanément pour une concentration suffisante appelée «concentration micellaire critique : CMC». Leur dimension est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation qui varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (HLB) [63]. La formation de micelles fait appel à deux forces opposées :

- ❖ une force d'attraction de type "hydrophobe" entre les groupes hydrophobes.
- ❖ une force de répulsion de type électrostatique entre les têtes hydrophiles hydratées, qui se disposent à l'extérieur de ce volume et assurent l'interface avec l'eau.

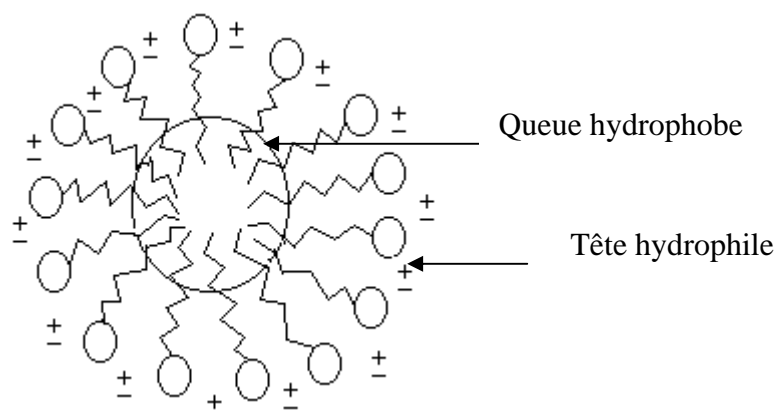


Figure 3.2. Micelle directe

3.5.3. La tension superficielle

La tension superficielle résulte de la distribution anisotrope des forces d'attraction que subissent les molécules d'un liquide à la surface de contact avec l'air. Au sein du liquide pur, toute molécule est soumise de la part des autres

adjacentes à des forces attractives dont la résultante est nulle (figure 3.3). Par contre, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette, dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces d'attraction des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite au maximum. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée.

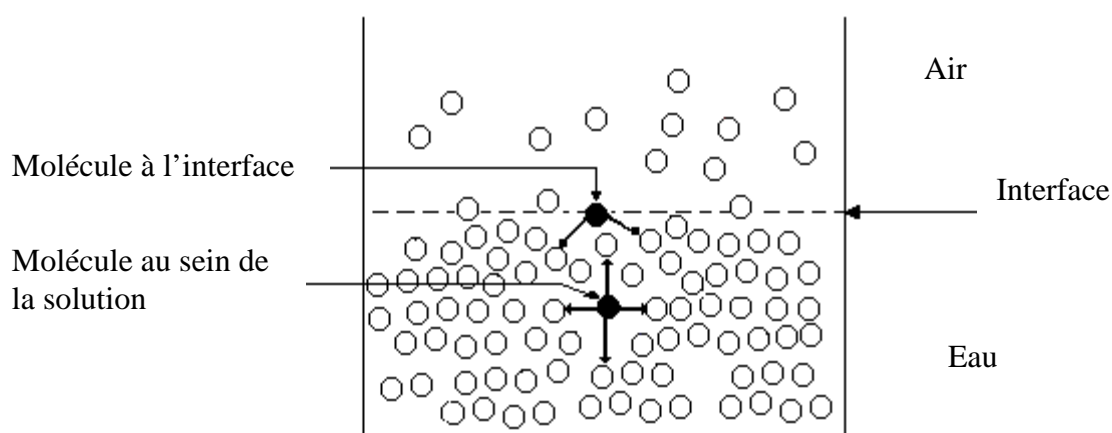


Figure 3.3. Origine de la tension superficielle [63]

3.5.4. Concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactifs s'associent pour former des micelles. Ce sont des microstructures de taille et de forme différentes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré. Les micelles prennent plusieurs structures à savoir sphériques, vésiculaires, micelles cylindriques, phases cubiques, phases lamellaires (bicouches) ou encore des phases inverses dans lesquelles la partie hydrophobe du tensioactif pointe vers la phase continue.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la forme des micelles évolue au delà de la CMC. Les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques, puis l'association de micelles entre elles forme des bâtonnets (micelles cylindriques). Cette association en bâtonnets est due à l'apparition d'un

ordre d'orientation entre cylindres. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe ensuite à des associations hexagonales de micelles cylindriques, puis à des micelles lamellaires pour finir par emprisonner l'eau en micelles inverses (figure 3.4) [52].

3.6. Facteurs influençant la CMC

La CMC est influencée par la nature du tensioactif, la température et la force ionique.

3.6.1. Nature de la molécule du tensioactif

La CMC varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe des molécules d'agents de surface. Pour une série homologue, elle décroît selon une relation de la forme :

$$\text{Log (CMC)} = A - B.n \quad (3.1)$$

où A et B sont des constantes, et n le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe. La valeur de B est de l'ordre de 0,3.

La nature de la partie hydrophile a une moindre influence sur la CMC que le tensioactif soit ionique ou non. Pour les tensioactifs ioniques, la charge de l'ion associé aux anioniques joue un rôle important. Pour les cationiques, c'est la taille de l'ion associé qui intervient [64].

3.6.2. Influence de la température

Les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. A partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution. La position du point de Kraft est très sensible à la structure de la molécule du tensioactif [64].

3.6.3. Influence de la force ionique

La formation des micelles est due à un équilibre entre les forces de répulsion électriques et les forces d'attraction hydrophobes. L'ajout d'un électrolyte produit une diminution des forces de répulsion entre les groupes hydrophobes

voisins et par conséquent permet l'agrégation à concentration plus faible des molécules tensioactives [64].

3.7. Balance hydrophile-lipophile : HLB

Le HLB est une caractéristique des surfactants qui peut être déterminée, soit par des corrélations empiriques, soit obtenue expérimentalement. Elle représente l'importance de la partie hydrophile d'un tensioactif par rapport à sa partie lipophile.

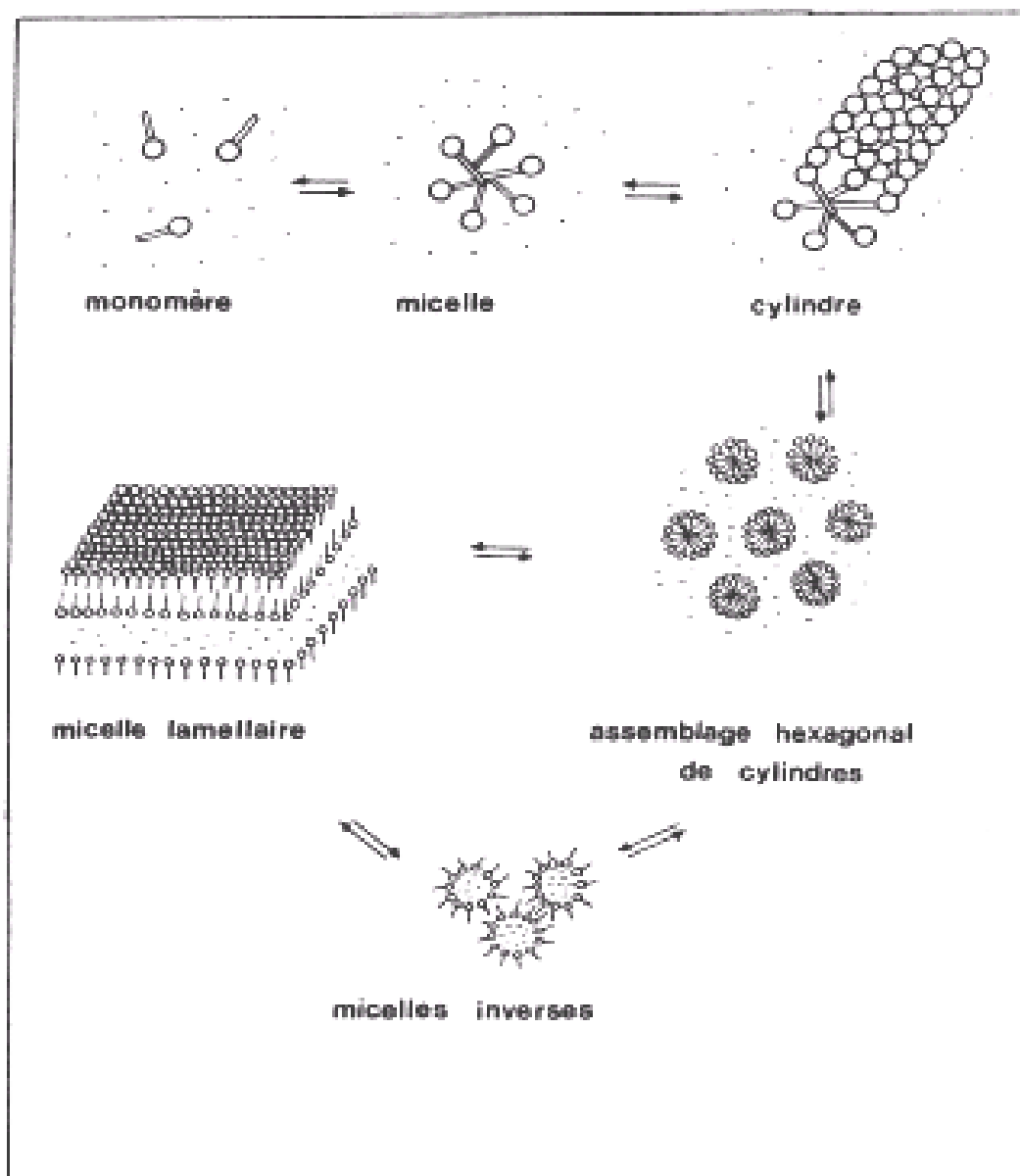


Figure 3.4. Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en tensioactif augmente [52].

Dès les années 1950, Griffin a introduit la notion semi-empirique de HLB. Une valeur positive est affectée à chaque élément de la partie hydrophile de la molécule, une valeur négative à chaque élément de la partie lipophile. La somme de toutes ces valeurs, augmentée de 7, donne la valeur de la HLB [52].

$$\text{HLB (molécule)} = 7 - \text{HLB (partie lipophile)} + \text{HLB (partie hydrophile)} \quad (3.2)$$

Les valeurs de HLB de chaque partie sont données dans la littérature à titre d'exemple :

$$\text{HLB}(-\text{SO}_3\text{Na}^+) = 11$$

$$\text{HLB}(-\text{C}) = -0.475$$

Des études ont été réalisées dans le but de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. La longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépend de la longueur de la queue hydrophobe, qui peut être modifiée par ramification, et qui a également une influence sur la HLB. Il est généralement admis que :

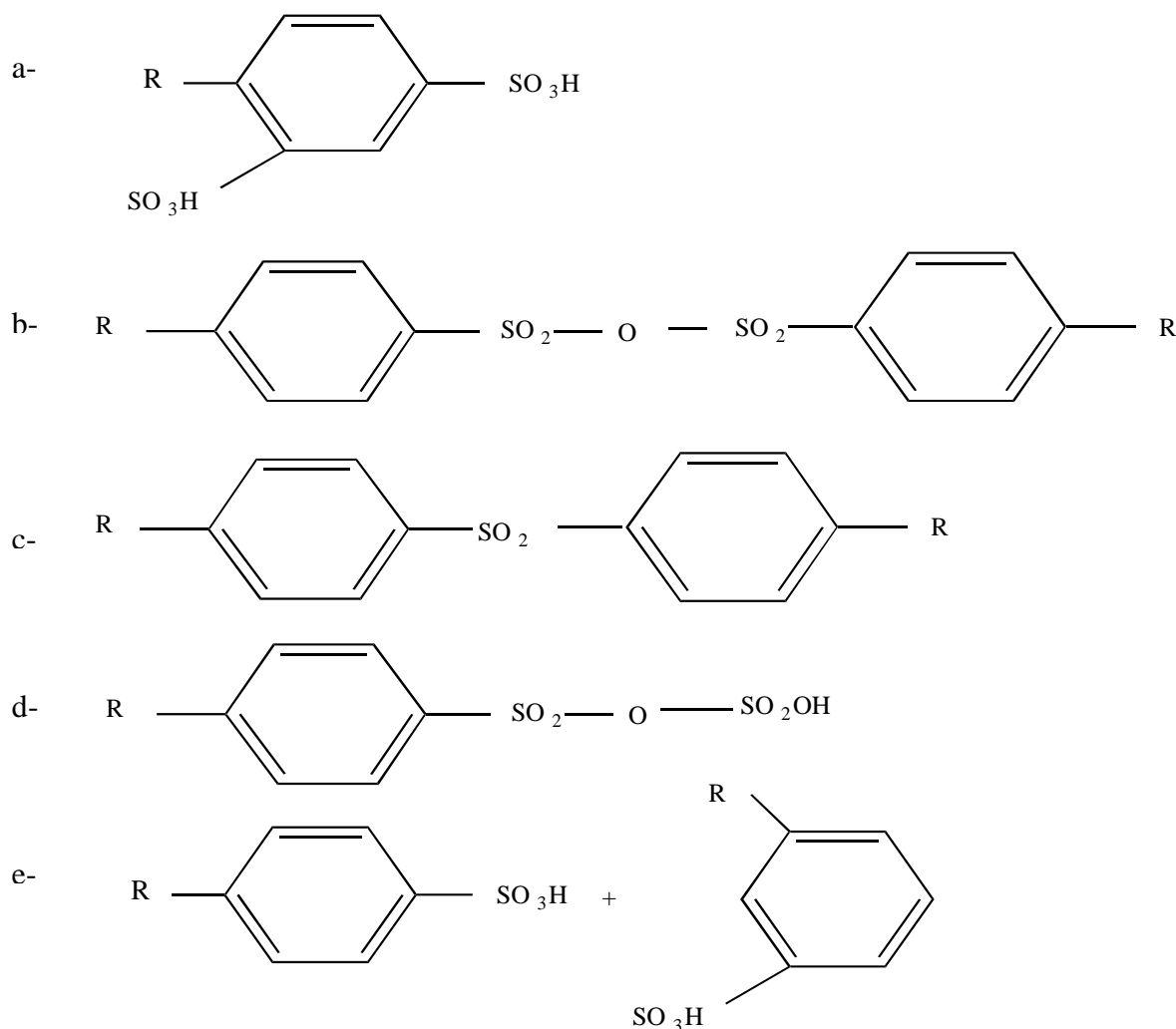
- ❖ Les chaînes courtes, de 8 à 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes,
- ❖ Les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes,
- ❖ Les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule un pouvoir émulsionnant et adoucissant.

Les valeurs de HLB ci-dessous, tableau 3.1, sont présentées avec en regard les fonctions principales associées aux tensioactifs caractérisés par ces valeurs.

Tableau 3.1. Les valeurs de HLB selon le caractère de tensioactif

Valeur de HLB	Fonction de tensioactif
3 - 6	émulsion d'eau dans
7 - 9	mouillage
8 - 15	émulsion d'huile dans

12 - 15	détergence
15-18	solubilisation, hydrotropie



3.5. Propriétés des tensioactifs

L'existence de deux entités d'affinités opposées, hydrophile et lipophile, induit deux effets physiques :

3.5.1. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile / phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide, qu'aux interfaces liquide-gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases

considérées. L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables de deux phénomènes, la dispersion et le mouillage.

3.5.2. Autoagrégation ou micellisation

Leurs propriétés thermodynamiques en solution sont gouvernées par la tendance à l'auto-association en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont en contact de l'eau comme le montre la figure 3.2. Ces agrégats se forment spontanément pour une concentration suffisante appelée «concentration micellaire critique : CMC». Leur dimension est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation qui varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (HLB) [63]. La formation de micelles fait appel à deux forces opposées :

- ❖ une force d'attraction de type "hydrophobe" entre les groupes hydrophobes.
- ❖ une force de répulsion de type électrostatique entre les têtes hydrophiles hydratées, qui se disposent à l'extérieur de ce volume et assurent l'interface avec l'eau.

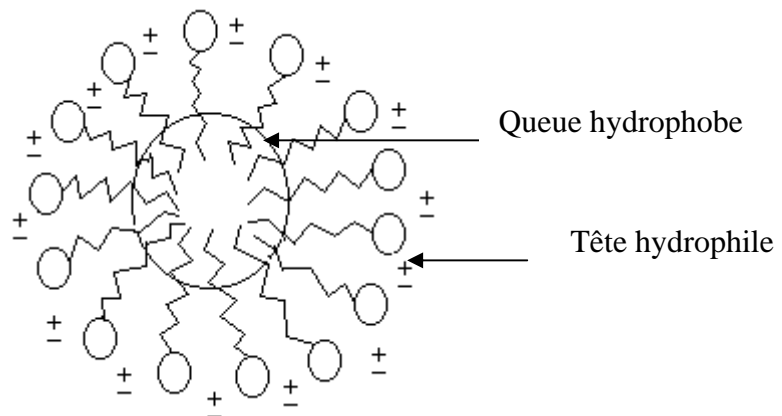


Figure 3.2. Micelle directe

3.5.3. La tension superficielle

La tension superficielle résulte de la distribution anisotrope des forces d'attraction que subissent les molécules d'un liquide à la surface de contact avec l'air. Au sein du liquide pur, toute molécule est soumise de la part des autres adjacentes à des forces attractives dont la résultante est nulle (figure 3.3). Par contre, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette, dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces

d'attraction des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite au maximum. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée.

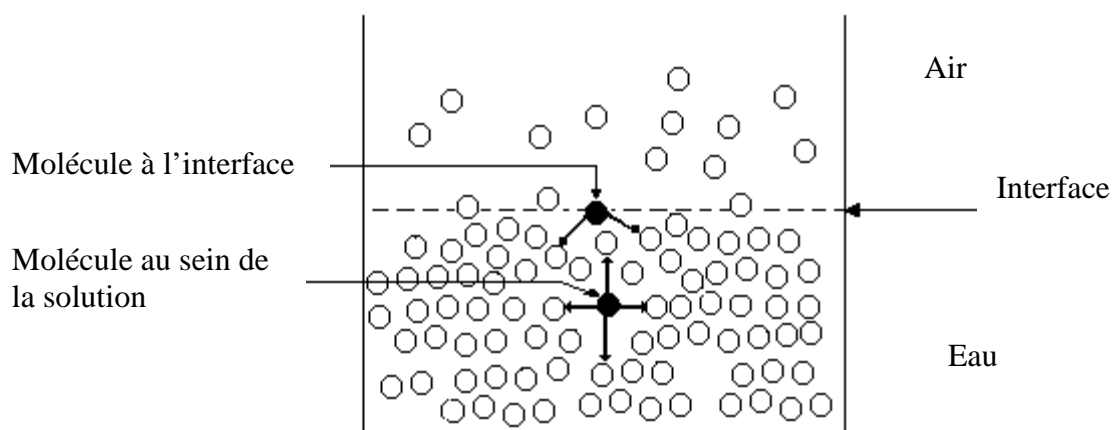


Figure 3.3. Origine de la tension superficielle [63]

3.5.4. Concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactifs s'associent pour former des micelles. Ce sont des microstructures de taille et de forme différentes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré. Les micelles prennent plusieurs structures à savoir sphériques, vésiculaires, micelles cylindriques, phases cubiques, phases lamellaires (bicouches) ou encore des phases inverses dans lesquelles la partie hydrophobe du tensioactif pointe vers la phase continue.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la forme des micelles évolue au delà de la CMC. Les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques, puis l'association de micelles entre elles forme des bâtonnets (micelles cylindriques). Cette association en bâtonnets est due à l'apparition d'un ordre d'orientation entre cylindres. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe ensuite à des associations hexagonales de micelles cylindriques, puis à des micelles lamellaires pour finir par emprisonner l'eau en micelles inverses (figure 3.4) [52].

3.6. Facteurs influençant la CMC

La CMC est influencée par la nature du tensioactif, la température et la force ionique.

3.6.1. Nature de la molécule du tensioactif

La CMC varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe des molécules d'agents de surface. Pour une série homologue, elle décroît selon une relation de la forme :

$$\text{Log (CMC)} = A - B.n \quad (3.1)$$

où A et B sont des constantes, et n le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe. La valeur de B est de l'ordre de 0,3.

La nature de la partie hydrophile a une moindre influence sur la CMC que le tensioactif soit ionique ou non. Pour les tensioactifs ioniques, la charge de l'ion associé aux anioniques joue un rôle important. Pour les cationiques, c'est la taille de l'ion associé qui intervient [64].

3.6.2. Influence de la température

Les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. A partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution. La position du point de Kraft est très sensible à la structure de la molécule du tensioactif [64].

3.6.3. Influence de la force ionique

La formation des micelles est due à un équilibre entre les forces de répulsion électriques et les forces d'attraction hydrophobes. L'ajout d'un électrolyte produit une diminution des forces de répulsion entre les groupes hydrophobes voisins et par conséquent permet l'agrégation à concentration plus faible des molécules tensioactives [64].

3.7. Balance hydrophile-lipophile : HLB

Le HLB est une caractéristique des surfactants qui peut être déterminée, soit par des corrélations empiriques, soit obtenue expérimentalement. Elle représente l'importance de la partie hydrophile d'un tensioactif par rapport à sa partie lipophile.

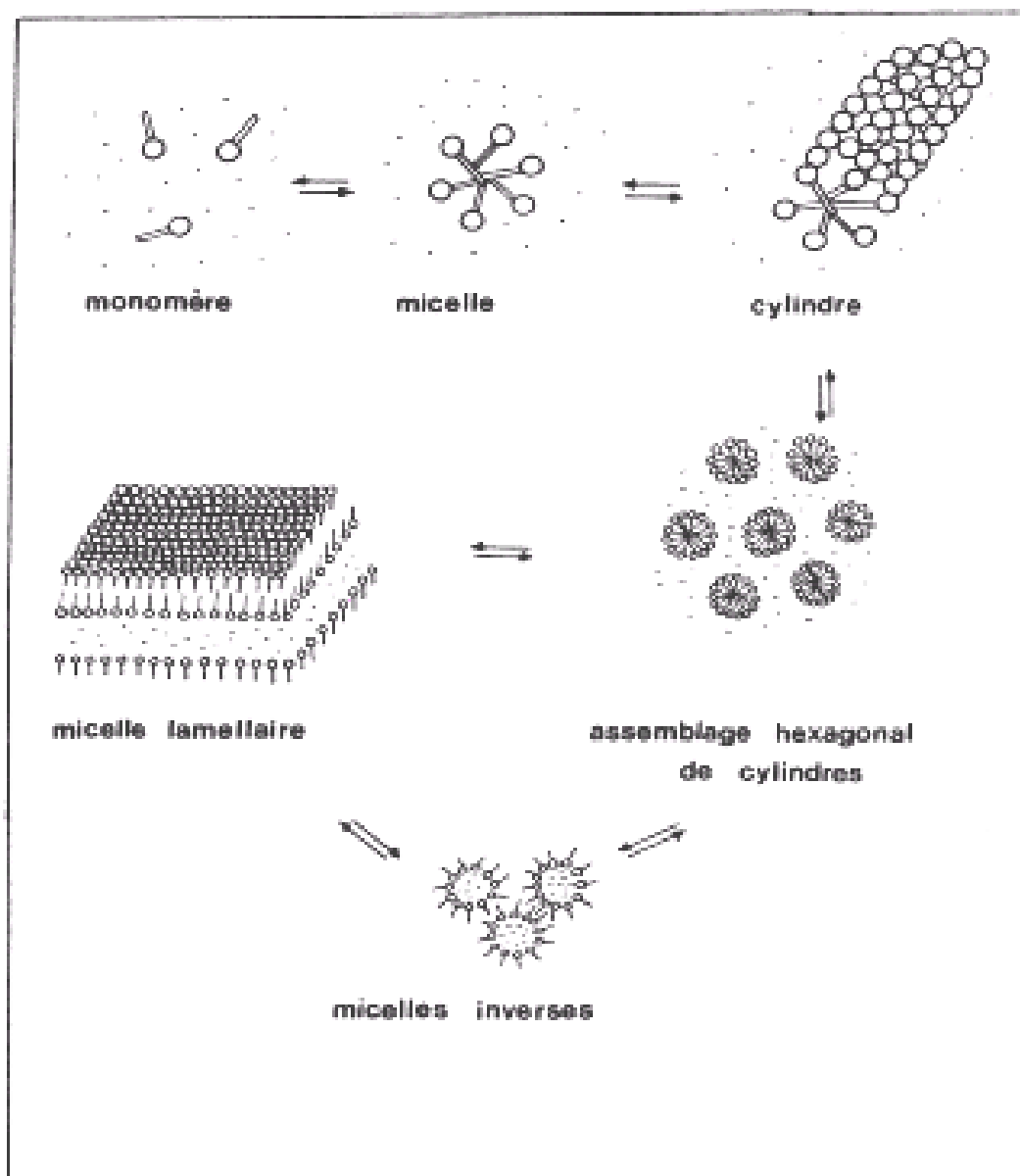


Figure 3.4. Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en tensioactif augmente [52].

Dès les années 1950, Griffin a introduit la notion semi-empirique de HLB. Une valeur positive est affectée à chaque élément de la partie hydrophile de la molécule, une valeur négative à chaque élément de la partie lipophile. La somme de toutes ces valeurs, augmentée de 7, donne la valeur de la HLB [52].

$$\text{HLB (molécule)} = 7 - \text{HLB (partie lipophile)} + \text{HLB (partie hydrophile)} \quad (3.2)$$

Les valeurs de HLB de chaque partie sont données dans la littérature à titre d'exemple :

$$\text{HLB} (-\text{SO}_3\text{Na}^+) = 11$$

$$\text{HLB} (-\text{C}) = -0.475$$

Des études ont été réalisées dans le but de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. La longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépend de la longueur de la queue hydrophobe, qui peut être modifiée par ramification, et qui a également une influence sur la HLB. Il est généralement admis que :

- ❖ Les chaînes courtes, de 8 à 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes,
- ❖ Les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes,
- ❖ Les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule un pouvoir émulsionnant et adoucissant.

Les valeurs de HLB ci-dessous, tableau 3.1, sont présentées avec en regard les fonctions principales associées aux tensioactifs caractérisés par ces valeurs.

Tableau 3.1. Les valeurs de HLB selon le caractère de tensioactif

Valeur de HLB	Fonction de tensioactif
3 - 6	émulsion d'eau dans l'huile
7 - 9	mouillage
8 - 15	émulsion d'huile dans l'eau
12 - 15	détergence
15-18	solubilisation, hydrotropie

CHAPITRE 4

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS PAR SULFONATION DES PRODUITS PETROLIERS

4.1. Matières premières et réactifs

4.1.1. Matières premières

Les produits utilisés comme matières premières de synthèse sont d'origine pétrolière : kérosène (KE), gasoil (GA), plat format (PF) et pétrole brut (PB), fournis par la raffinerie d'Alger. Les coupes pétrolières (kérosène, gasoil et platformat) sont obtenues par distillation atmosphérique du pétrole brut provenant du gisement de Hassi Messaoud. Les températures, initiale et finale, de distillation sont consignées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Les températures, initiale et finale, de distillation des produits pétroliers

Produits Pétroliers	Température initiale (°C)	Température finale (°C)
Gasoil	178	364
Plat format	25	198
Pétrole brut	40	380
Kérosène	142	247

4.1.2. Réactifs

Le tableau 4.2. rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs origines, puretés et destinations.

Tableau 4.2. Réactifs utilisés avec leurs origines, puretés et destinations

Produits	Origine	Pureté	Rôle
Oléum	Merck	30%	Agent de sulfonation
Alcool isopropylique	-	-	Extraction des sulfonates
Alcool éthylique	Merck	99%	Purification des tensioactifs (élimination des sels minéraux)
Aniline	Prolabo	Pur	Point d'aniline
Carbonate de sodium	Cheminova	Pur	Agent déshydratant
Chlorure de sodium	Merck	Pur	Tests de solubilité et d'inhibition
Chlorure de potassium	Fulka	98%	Etalonnage du conductimètre et préparation de l'électrode de référence
Soude caustique	Merck	pur	Neutralisation du mélange réactionnel
Indicateur mixte	/	/	
Hyamine	Merck	99%	Détermination du pourcentage en matière active
Chloroforme	Fluka	pur	
Acide chlorhydrique	Fluka	37.5%	Ajustement du pH

4.2. Caractérisation des produits pétroliers

La caractérisation concerne la détermination des paramètres physicochimiques : densité, indice de réfraction et point d'aniline d'une part et de l'estimation des teneurs en familles d'hydrocarbures : aromatiques, naphténiques et paraffiniques d'autre part.

4.2.1. Détermination des paramètres physico-chimiques des produits pétroliers

4.2.1.1. Détermination de la densité (d_{4-}^{20})

La densité est un paramètre physique sans dimension, spécifique à chaque produit. C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon sur un même volume d'eau à une température standard de 4°C [65]. C'est une grandeur aisément accessible expérimentalement [5]. La densité des produits pétroliers est déterminée à l'aide d'un densimètre type GECO L50.

4.2.1.2. Indice de réfraction (n_D^{20})

Cet indice est déterminé à l'aide d'un réfractomètre type Hilger Watts, qui est d'un usage répandu, et équipé de deux prismes entre lesquels on place une goutte de l'échantillon à étudier [66]. Enfin, un nettoyage est nécessaire entre deux mesures. Dans le cas des produits organiques, on utilise généralement l'acétone.

4.2.1.3. Point d'aniline (Pa)

C'est une caractéristique courante des produits pétroliers. Elle renseigne sur la composition des mélanges d'hydrocarbures. La notion du « point d'aniline » a été introduite par Chavanne et Simon pour l'analyse des essences de pétrole [67]. Par définition le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux, d'aniline et du produit à analyser, sont complètement miscibles. La rupture de la miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net.

Afin d'accéder au point d'aniline, nous avons fait appel à la méthode à tube ouvert recommandée par la norme NF M 07-021 [68].

4.2.2. Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures

En général, les produits pétroliers sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures. On trouve les trois familles : paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. Plusieurs méthodes ont été développées dans le but de pouvoir identifier la composition des produits pétroliers [5]. Parmi ces méthodes on note les méthodes expérimentales qui nécessitent une longue durée et un matériel coûteux telles que la chromatographie, la spectrométrie de masse, l'infrarouge, le RMN et la CPG couplée à la spectrométrie de masse. Et puis les méthodes utilisant les corrélations empiriques telles que la méthode ndM de Van Nest et Van West, La méthode ndPa de Robert et Riazi – Daubert, etc. Ce sont des méthodes simples, rapides et peu onéreuses qui reposent sur les résultats de corrélations et

sur le comportement de mélanges d'hydrocarbures. Elles permettent d'avoir rapidement une idée sur la composition. Leur précision, sans être parfaite, permet toutefois d'approcher la composition du pétrole brut ou de la fraction pétrolière. Dans le cas présent, nous avons opté pour l'emploi de la méthode ndPa. C'est une méthode basée sur la résolution d'un système d'équations comportant les paramètres suivants : densité (d^{20}_4), point d'aniline (Pa) et indice de réfraction (n^{20}_D). Le système d'équations se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039,4 n^{20}_D - 470,4 d^{20}_4 - 0,315 Pa - 1094,3$$

(4.1)

$$X_{np} = - 1573,3 n^{20}_D + 840,15 d^{20}_4 - 0,4619 Pa + 1662,2$$

(4.2)

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np})$$

(4.3)

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

4.3. Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des produits pétroliers

4.3.1. Description du montage expérimental

Le dispositif expérimental de la sulfonation comprend un ballon tricol en pyrex de 1l, une ampoule d'addition, une ligne de dégazage et un thermomètre. L'ensemble baigne dans un bain thermostaté (Figure 4.1).

4.3.2 Mode opératoire

La préparation des sulfonates est réalisée selon les étapes suivantes :

1- Une pesée de la quantité nécessaire de produit pétrolier est introduite dans le ballon tricol. L'oléum, contenu dans l'ampoule d'addition, est ajouté goutte à goutte sous forte agitation jusqu'à épuisement. Une arrivée d'un courant d'argon permet d'éviter les réactions d'oxydation.

2- On place ensuite le ballon dans un bain d'huile de paraffine à une température comprise entre 55 et 60°C pendant une heure. Le chauffage permet l'augmentation du rendement de la première réaction ayant lieu à froid.

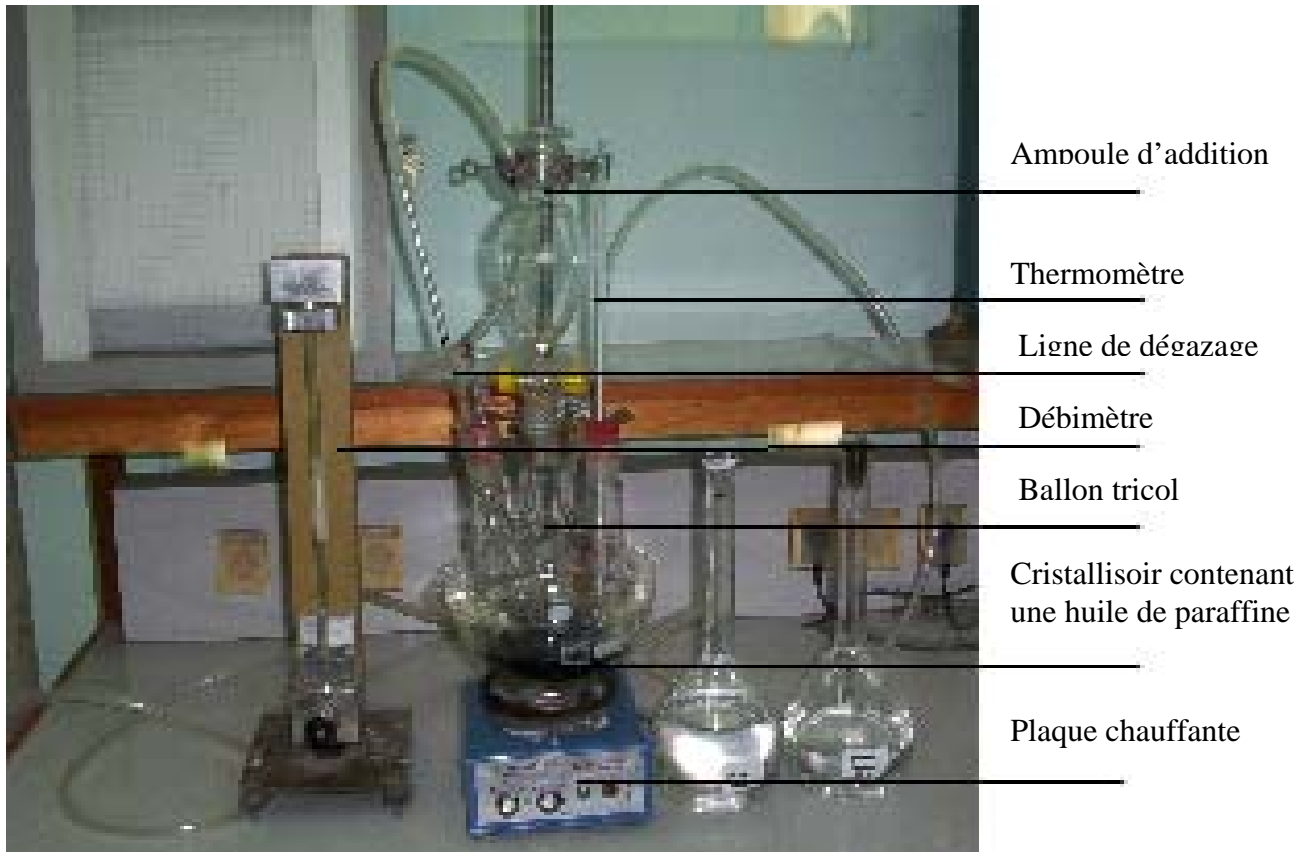


Figure 4.1. Le dispositif expérimental de sulfonation

3- On verse le contenu du tricol dans une ampoule à décanter et on laisse reposer pendant 24 heures afin d'obtenir une bonne séparation entre une huile non sulfonée et la boue acide.

4- Après séparation des phases, l'huile non sulfonée est recyclée dans un autre ballon dans les mêmes conditions opératoires pour une seconde sulfonation. L'huile non sulfonée encore récupérée est recyclée une nouvelle fois pour un dernier traitement.

5- On ajoute à la boue acide récupérée 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans l'eau et on neutralise le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à $\text{pH} = 6$ à 8 .

6- L'extraction des sulfonates de pétrole a lieu aisément en ajoutant au mélange 10% en volume d'alcool isopropylique dilué, avec une agitation intense. On laisse décanter et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonates dans la solution alcoolique et on y ajoute du carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3), à une température de $55 - 60^\circ\text{C}$, en agitant fortement jusqu'à saturation afin d'éliminer l'eau.

7- L'alcool est ensuite éliminé par évaporation sous vide à 100°C pendant une heure à l'aide de rota vapeur type MAKUTESZ 2108.

8- Le produit est séché à l'étuve sous vide, puis purifié de ses sels minéraux (sulfate de sodium) par dissolution dans l'éthanol chaud, suivie d'une filtration et d'une évaporation sous vide. Cette purification est répétée plusieurs fois.

La figure 4.2 (ci-après) schématise le procédé général de préparation des sulfonates de pétrole.

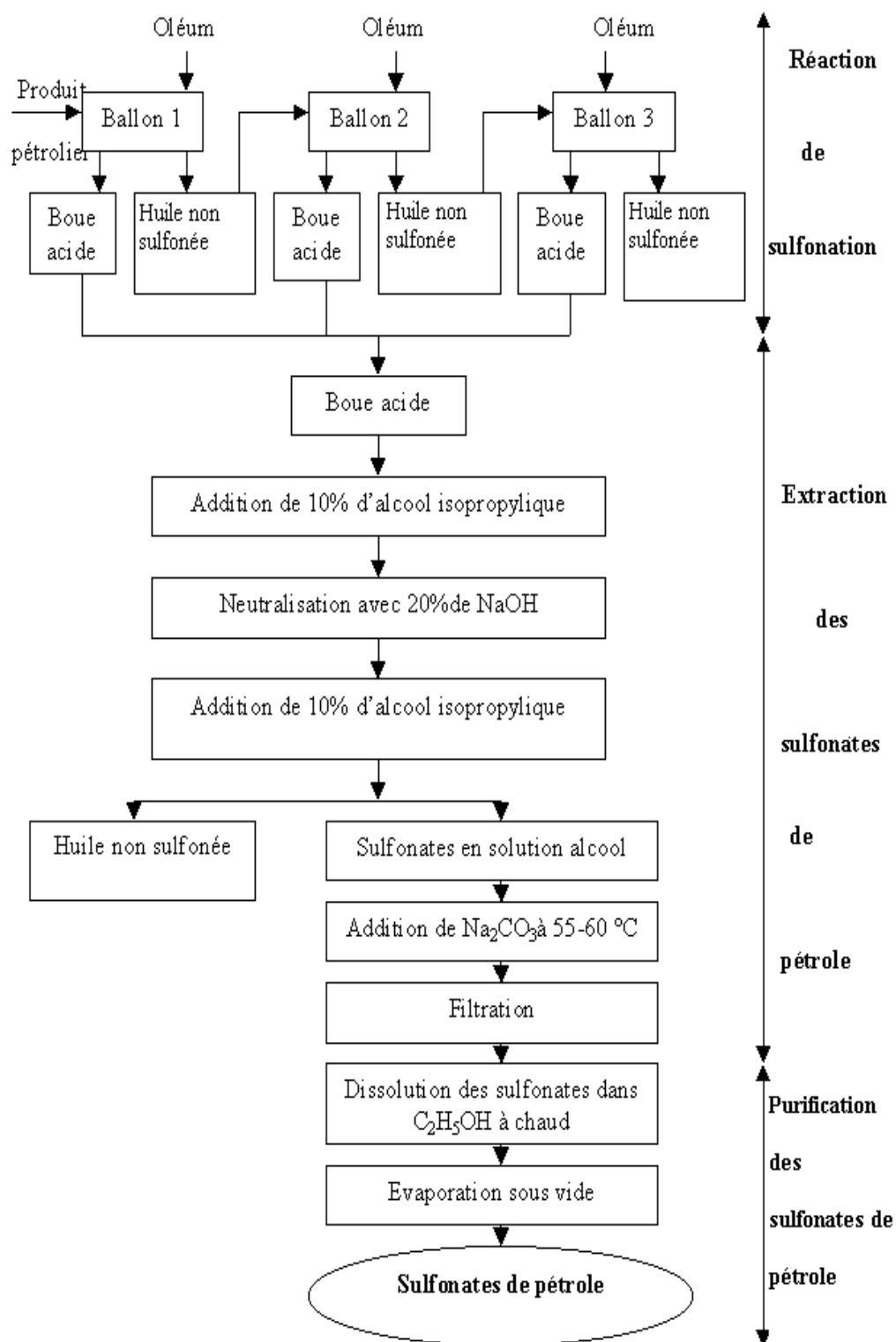


Figure 4.2. Procédé général de préparation des sulfonates de pétrole

4.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés

La caractérisation des produits de synthèse concerne l'analyse spectroscopique par Ultraviolet et par Infrarouge d'une part, et la détermination de quelques caractéristiques physicochimiques importantes telles que : CMC, solubilité, teneur en matière active et poids moléculaire moyen, d'autre part.

4.4.1. Spectroscopie UV

Etant donné que nos tensioactifs sont des alkylaryls sulfonés connus pour leur absorbance dans le domaine 260–280 nm, nous avons opté pour un balayage comportant ce domaine, [200–350 nm], afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale. Avant l'analyse par spectroscopie UV, nous avons procédé à une dilution maximale des solutions aqueuses de tensioactifs en raison de la couleur de ces derniers. Les analyses sont réalisées ensuite à l'aide d'un spectromètre type SHIMADZU 1201 UV–Visible.

4.4.2. Spectroscopie IR

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 [69]. On a aussi analysé les produits pétroliers par IR dans des pastilles de KBr.

4.4.3. Détermination de la concentration micellaire critique

Du fait de sa rapidité d'exécution et sa précision, l'analyse conductimétrique est souvent utilisée. Un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments a été utilisé pour la mesure des conductivités.

4.4.4. 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 et dans NaCl 3% car la solubilité par définition est la concentration de la solution saturée [70].

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 (après dilution) 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 exprimée en g/L .

4.4.5. Détermination du poids moléculaire moyen

De nombreuses méthodes ont été proposées pour la détermination du poids moléculaire moyen [71], comme l'ébulliométrie, la cryométrie, la tonométrie et l'osmométrie. Cette dernière méthode a été utilisée pour estimer le poids moléculaire moyen des produits synthétisés à l'aide d'un osmomètre type 030-D gonate. Ce dernier a permis de mesurer l'osmolarité. Pour des solutions diluées, la pression osmotique (Π) peut être donnée par la formule (4.12).

$$\Pi = k. (C / M) \quad (4.5)$$

Où

C/M : Osmolarité.

C : Concentration massique

M: Masse molaire.

Une courbe d'étalonnage est tracée à partir de différents tensioactifs de masse molaire connue.

4.4.6. Détermination du pourcentage en matière active

La teneur en matière active anionique contenue dans un tensioactif peut être évaluée par le titrage volumétrique à deux phases eau-chloroforme selon la norme ISO 2271-1989 à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzethonium, Hyamine) en présence d'un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu de méthylène) [72,73].

4.4.6.1 Principe

La matière active anionique forme avec le colorant cationique un sel qui se dissout dans le chloroforme et auquel il confère une coloration rouge-rosée. Au cours du titrage, le chlorure de benzethonium déplace, de ce sel, le bromure de dimidium. Celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroforme qui perd sa coloration rose. Un excès de chlorure de benzethonium conduit avec les anioniques à la formation d'un sel qui se dissout dans le chloroforme et auquel il confère une coloration bleue. La teneur exprimée

par le pourcentage en masse de la matière active anionique est donnée par la formule ci-dessous :

$$\% \text{surfactants anioniques} = \frac{0.9723 \cdot 0.005 \cdot M_{pe} \cdot V \cdot v}{m_{pe} \cdot V_p \cdot 100} \quad (4.6)$$

M_{pe} : Masse molaire de l'échantillon.

V : volume de la solution.

v : volume du titrant consommé.

m_{pe} : masse de la prise d'essai.

V_p : volume de la prise d'essai.

4.4.6.2. Méthode de titrage

On dissout une quantité de tensioactif dans l'eau. A l'aide d'une pipette on prélève 5 mL de la solution préparée et on l'introduit dans un flacon ou éprouvette. On ajoute 10 mL d'eau, 15 mL de chloroforme et 10 mL de solution de l'indicateur mixte. On titre ensuite par la solution de l'Hyamine à l'aide d'un titreur digital, qui nous permet de lire le volume nécessaire pour l'apparition de coloration bleue.

4.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés

La caractérisation des produits de synthèse concerne l'analyse spectroscopique par Ultraviolet et par Infrarouge d'une part, et la détermination de quelques caractéristiques physicochimiques importantes telles que : CMC, solubilité, teneur en matière active et poids moléculaire moyen, d'autre part.

4.4.1. Spectroscopie UV

Etant donné que nos tensioactifs sont des alkylaryls sulfonés connus pour leur absorbance dans le domaine 260–280 nm, nous avons opté pour un balayage comportant ce domaine, [200–350 nm], afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale. Avant l'analyse par spectroscopie UV, nous avons procédé à une dilution maximale des solutions aqueuses de tensioactifs en raison de la couleur de ces derniers. Les analyses sont réalisées ensuite à l'aide d'un spectromètre type SHIMADZU 1201 UV–Visible.

4.4.2. Spectroscopie IR

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 [69]. On a aussi analysé les produits pétroliers par IR dans des pastilles de KBr.

4.4.3. Détermination de la concentration micellaire critique

Du fait de sa rapidité d'exécution et sa précision, l'analyse conductimétrique est souvent utilisée. Un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments a été utilisé pour la mesure des conductivités.

4.4.4. 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 et dans NaCl 3% car la solubilité par définition est la concentration de la solution saturée [70].

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 (après dilution) 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 exprimée en g/L .

4.4.5. Détermination du poids moléculaire moyen

De nombreuses méthodes ont été proposées pour la détermination du poids moléculaire moyen [71], comme l'ébulliométrie, la cryométrie, la tonométrie et l'osmométrie. Cette dernière méthode a été utilisée pour estimer le poids moléculaire moyen des produits synthétisés à l'aide d'un osmomètre type 030-D gonate. Ce dernier a permis de mesurer l'osmolarité. Pour des solutions diluées, la pression osmotique (Π) peut être donnée par la formule (4.12).

$$\Pi = k. (C / M) \quad (4.4)$$

Où

C/M : Osmolarité.

C : Concentration massique

M: Masse molaire.

Une courbe d'étalonnage est tracée à partir de différents tensioactifs de masse molaire connue.

4.4.6. Détermination du pourcentage en matière active

La teneur en matière active anionique contenue dans un tensioactif peut être évaluée par le titrage volumétrique à deux phases eau-chloroforme selon la norme ISO 2271-1989 à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzethonium, Hyamine) en présence d'un mélange de colorant cationique (bromure de dimidium) et de colorant anionique (bleu de méthylène) [72,73].

4.4.6.1 Principe

La matière active anionique forme avec le colorant cationique un sel qui se dissout dans le chloroforme et auquel il confère une coloration rouge-rosée. Au cours du titrage, le chlorure de benzethonium déplace, de ce sel, le bromure de dimidium. Celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroforme qui perd sa coloration rose. Un excès de chlorure de benzethonium conduit avec les anioniques à la formation d'un sel qui se dissout dans le chloroforme et auquel il confère une coloration bleue. La teneur exprimée

par le pourcentage en masse de la matière active anionique est donnée par la formule ci-dessous :

$$\% \text{surfactants anioniques} = \frac{0.9723 \cdot 0.005 \cdot M_{pe} \cdot V \cdot v}{m_{pe} \cdot V_p \cdot 100} \quad (4.5)$$

M_{pe} : Masse molaire de l'échantillon.

V : volume de la solution.

v : volume du titrant consommé.

m_{pe} : masse de la prise d'essai.

V_p : volume de la prise d'essai.

4.4.6.2. Méthode de titrage

On dissout une quantité de tensioactif dans l'eau. A l'aide d'une pipette on prélève 5 mL de la solution préparée et on l'introduit dans un flacon ou éprouvette. On ajoute 10 mL d'eau, 15 mL de chloroforme et 10 mL de solution de l'indicateur mixte. On titre ensuite par la solution de l'Hyamine à l'aide d'un titreur digital, qui nous permet de lire le volume nécessaire pour l'apparition de coloration bleue.

4.5. Résultats et discussion

4.5.1. Caractérisation des produits pétroliers initiaux

4.5.1.1 Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures

Afin d'estimer les teneurs en familles d'hydrocarbures de nos produits pétroliers en utilisant la méthode ndpa avec la corrélation donnée par [74], nous avons déterminé les paramètres physicochimiques, à savoir la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline. Les paramètres physiques déterminés ainsi que les différentes teneurs en hydrocarbures contenus dans chaque produit sont regroupés dans le tableau 4.3.

Les densités à 20°C ont été retrouvées en utilisant le tableau A.1, de correction, donné en annexe. L'analyse de ces résultats nous permet de relever les constatations suivantes :

- La densité du pétrole brut Algérien permet de le classer dans la catégorie des produits légers, conduisant, dès le stade de distillation, à des rendements élevés en essences et en coupes moyennes [75].

- Les pourcentages en naphthéniques et en paraffiniques croissent d'une façon progressive avec l'augmentation de la densité et le point d'aniline.

- La teneur en aromatiques croît inversement avec l'augmentation de l'indice de réfraction et du point d'aniline. Ce dernier est généralement fonction de la nature chimique et de la masse molaire [5].

Tableau 4.3. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers recueillis

Propriétés des produits Produits	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}	Pa (°C)	Xar (%)	Xnf (%)	Xpf (%)
Gas oil (GA)	0,8387	1,4634	78	7,66	28,44	63,9
Plat format (PF)	0,7539	1,4430	29,2	42,03	11,36	46,61
Pétrole brut (PB)	0,7870	/	/	6.33	25.39	68.28

Kérosène (KE)	0,7888	1,4433	66	14,02	23,68	62,30
---------------	--------	--------	----	-------	-------	-------

4.5.1.2. Analyse des produits pétroliers par IR

Les spectres infrarouges nous aident surtout à déterminer le type de pétrole [5]. Les produits pétroliers utilisés comme matière première pour la synthèse ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 4.3- 4.6. Sur le tableau 4.4 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 de trois familles d'hydrocarbures dans les produits pétroliers utilisés. Les résultats obtenus confirment surtout la tendance paraffinique.

4.5.2. Caractérisation des produits de la sulfonation

La réaction de sulfonation des produits pétroliers est réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Rapport produit pétrolier (g)/ volume d'oléum (mL) = 10.
- ❖ Température de la réaction : 55-60°C.
- ❖ Nombre de traitements = 3.

Les produits de synthèse sont vraisemblablement riches en tensioactifs à base de sulfonates. En effet, selon [63], la sulfonation de produits pétroliers conduit essentiellement à de mélange de ce type.

Les produits obtenus par synthèse à partir de nos produits pétroliers bruts sont sous forme de poudre de couleurs variables, marron clair pour TAKE, plus foncée pour TAGA et TAPB et d'aspect jaunâtre pour TAPF.

Tableau 4.4. Nombres d'ondes, types de liaisons et l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison ou groupement	Composés	Type de vibration	Intensité	Produits pétroliers
742,50 730,40 745,40 731,90	C-C	Paraffiniques	Vibration de balancement	moyenne	KE GA PF PB
1379,0 1374,2 1378,0 1374,2	C-H	R-CH ₃	Déformation symétrique	moyenne	KE GA PF PB
1460,0 1458,1 1461,0 1457,0	C=C	Aromatiques	Allongement	variable	KE GA PF PB
1604,70 1608,52 1604,70 1602,70	C=C	Naphténiques	Allongement	moyenne	KE GA PF PB
2938,3 2924,8 2936,4 2926,8	C-H	Paraffiniques à chaîne linéaire	Déformation symétrique	moyenne	KE GA PF PB

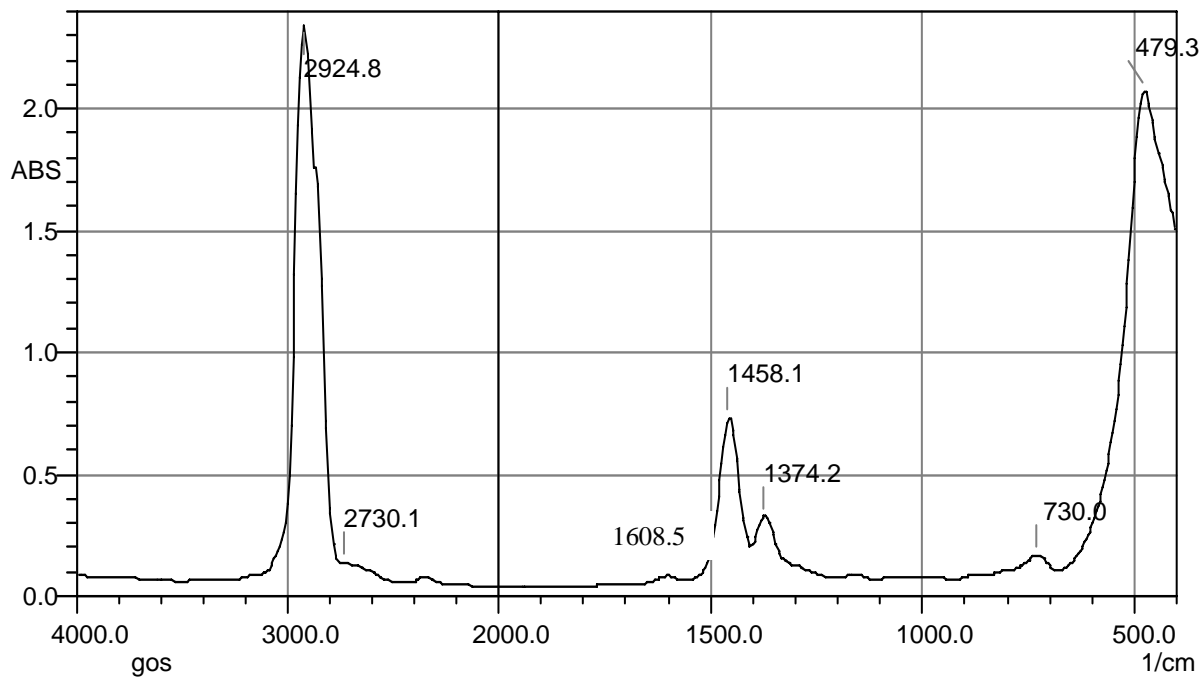


Figure 4.3. Spectre IR du GA

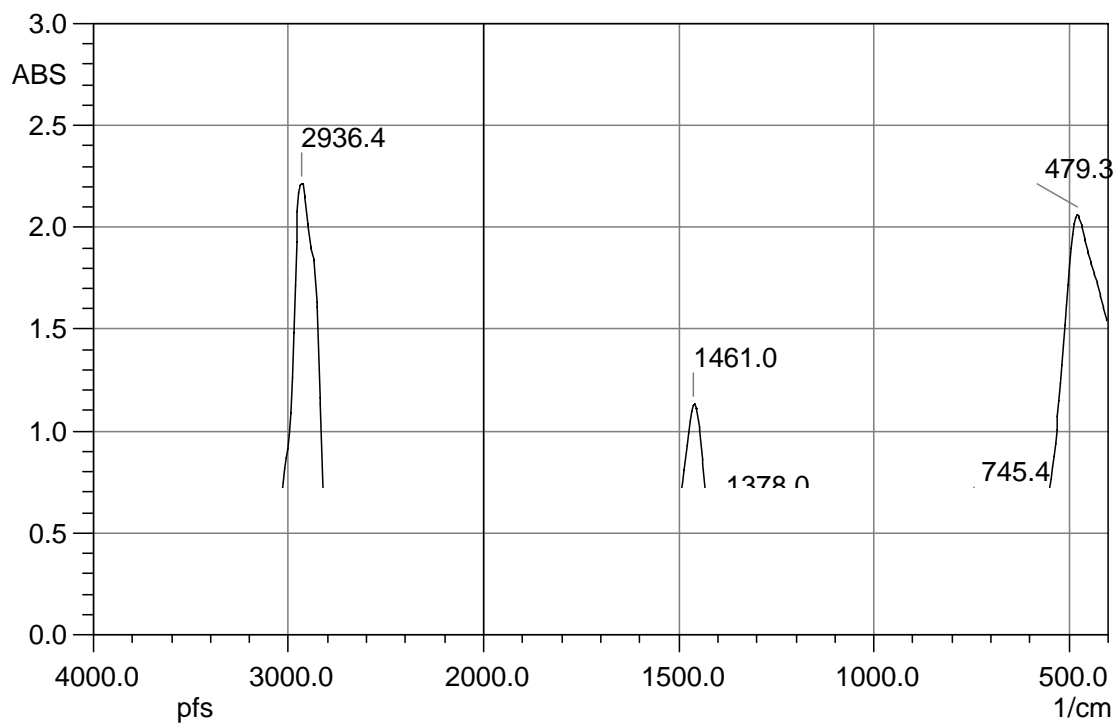


Figure 4.4. Spectre IR du PF

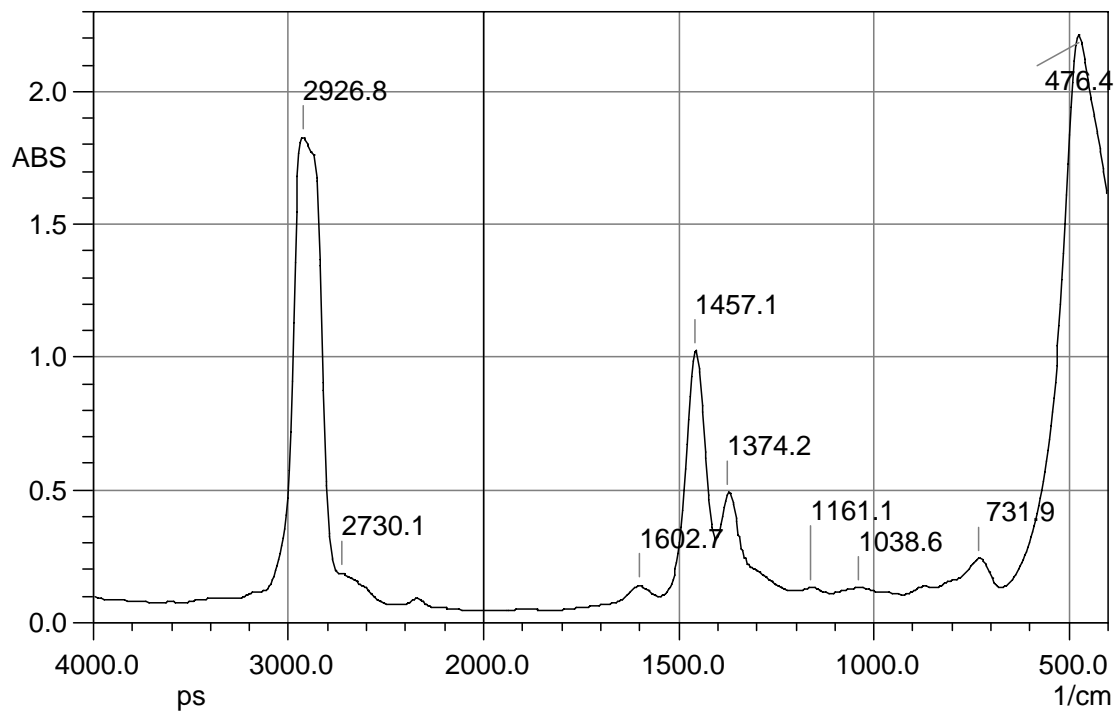


Figure 4.5. Spectre IR du PB

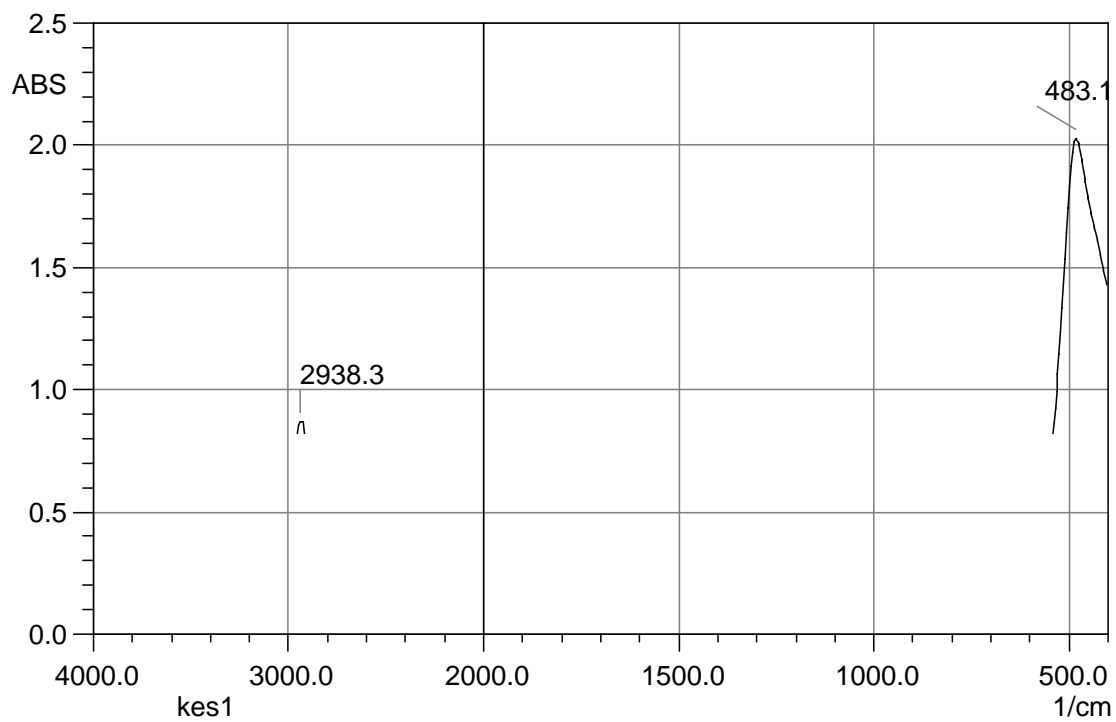


Figure 4.6. Spectre IR du KE.

La figure 4.7 représente l'aspect des produits synthétisés avant extraction et purification.



TA à base de GA
base de PF

TA à base de PB

TA à base de KE

TA à

Figure 4.7. Aspect des produits de synthèse avant extraction et purification

4.5.2.1. Rendement de la sulfonation

Les rendements calculés par rapport à la quantité initiale des produits pétroliers sont regroupés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Rendements de synthèse.

Produits synthétisés	TAGA	TAPF	TAPB	TAKE
Rendement (%)	6,20	19,38	5,39	6,27

Au vu des rendements obtenus, on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation du pourcentage en composés aromatiques. Le rendement dépend de quatre facteurs : la nature des produits pétroliers, le nombre de traitements, l'agent de sulfonation et la température de la réaction [76].

Par ailleurs, Chavane et Jullien [66] précisent qu'à haute température, il peut se former une certaine quantité de sulfone comme impureté. Aussi, Yadia et al.[42] ajoutent qu'une sulfonation en plusieurs étapes, de courtes durées, donne

des rendements meilleurs que ceux d'une sulfonation en une seule étape de longue durée. Dans l'ensemble, les rendements obtenus sont en accord avec la littérature [76].

4.5.2.2. Analyse par spectroscopie ultraviolette

La figure 4.8 représente les différents spectres d'adsorption des produits synthétisés dans le domaine situé entre 225 et 350 nm.

L'analyse de ces spectres montre que les produits de la sulfonation présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 184-287 nm. En se référant à la littérature [77], 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 substituants attachés aux noyaux aromatiques. L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif.

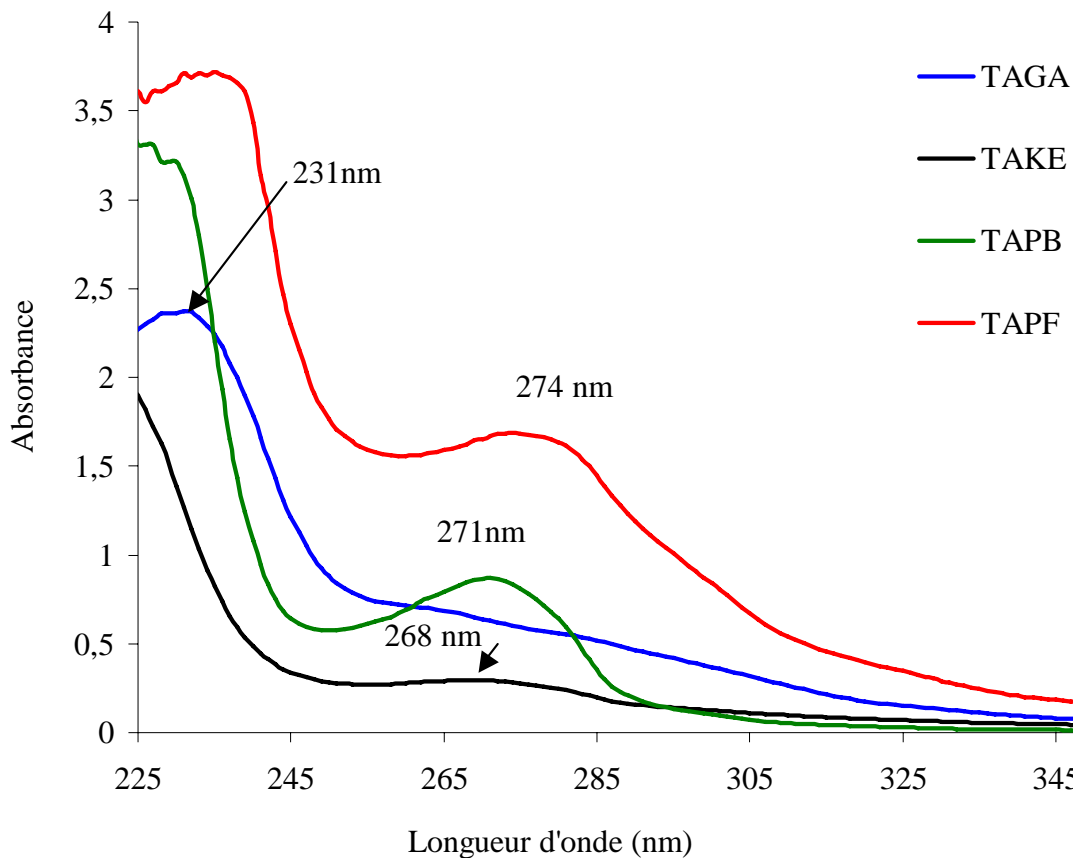


Figure 4.8. Spetres UV des produits de la sulfonation

4.5.2.3. Analyse par spectroscopie IR

Les figures 4.9- 4.12 représentent respectivement les spectres IR des produits obtenus. Dans le tableau 4.6 sont indiqués les nombres d'ondes, les types de liaisons et les intensités des différentes vibrations des molécules.

L'analyse de ces spectres nous permet d'identifier les groupes caractérisant les sulfonates du pétrole et ses dérivés, par la présence des composés paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et du groupement sulfonique SO_3H . 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.

La présence de liaison O-H est probablement due aux vibrations de valence des molécules d'eau sous forme d'humidité, formée au cours de l'analyse. Egalement l'apparition de certains autres pics est éventuellement attribuée à la présence de sous produits de réactions secondaires.

4.5.2.4. Détermination de la concentration micellaire critique, CMC

Les conductivités des solutions, préparées en dissolvant une quantité de nos produits synthétisés, ont été déterminées dans l'eau distillée et dans une solution de 3% de NaCl à 30 °C. Les figures C.1-C.8, données en annexe, montrent les variations de la conductivité en fonction de la concentration en produits synthétisés.

Le tableau 4.7 montre la diminution de la CMC en présence de NaCl. D'après Yang [65], cet électrolyte produit, semble-il, un effet d'écran en réduisant la force du champ électrique intermoléculaire qui conduirait à une réduction de l'épaisseur de la double couche électrique autour de la micelle ; ce qui provoque ainsi une agrégation à des concentrations plus faibles et donc une micellisation. La CMC dépend aussi de la structure et de la nature hydrophile -lipophile du tensioactif [65, 78].

Tableau 4.6. Nombres d'ondes, types de liaisons et intensité des différentes vibrations des molécules.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison ou groupe	Composés	Type de vibration	Intensité	Tensioactif (TA)
-----------------------------------	-------------------	----------	-------------------	-----------	------------------

628,8 628,8 586,3 624,9	S-C	C-SO ₂ -OH	Allongement	Faible	TAKE TAGA TAPF TAPB
879,48 883,30 825,50 891,10	S-O	C-SO ₂ -OC	Allongement symétrique	Moyenn e	TAKE TAGA TAPF TAPB
1130,2 1126,4 1118,6 1126,4	C=S -SO ₃	C=S R-SO ₃ ⁻ HO ₃ ⁺	Allongement Allongement	Moyenn e forte Forte	TAKE TAGA TAPF TAPB
1442,7 1446,5 1450,4 1446,5	C=C	Aromatiques p- Disubstitution	Allongement	Moyenn e	TAKE TAGA TAPF TAPB
1643,24 1635,50 1620,10 1627,80	C=C	Naphténiques	Allongement	Moyenn e	TAKE TAGA TAPF TAPB
2931,60 2935,50 2935,50 2939,30	C-H	Paraffiniques	Allongement	Forte	TAKE TAGA TAPF TAPB
3444,60 3452,30 3440,80 3436,90	O-H	Eau condensée	Allongement	Forte	TAKE TAGA TAPF TAPB

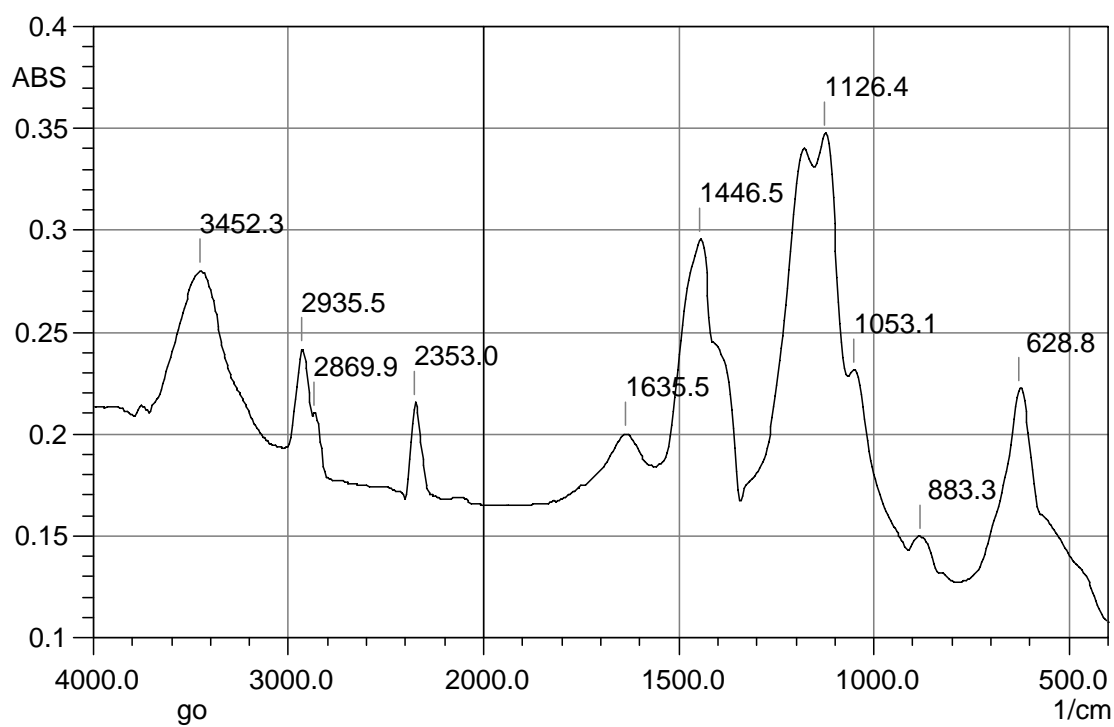


Figure 4.9. Spectre IR du TA GA

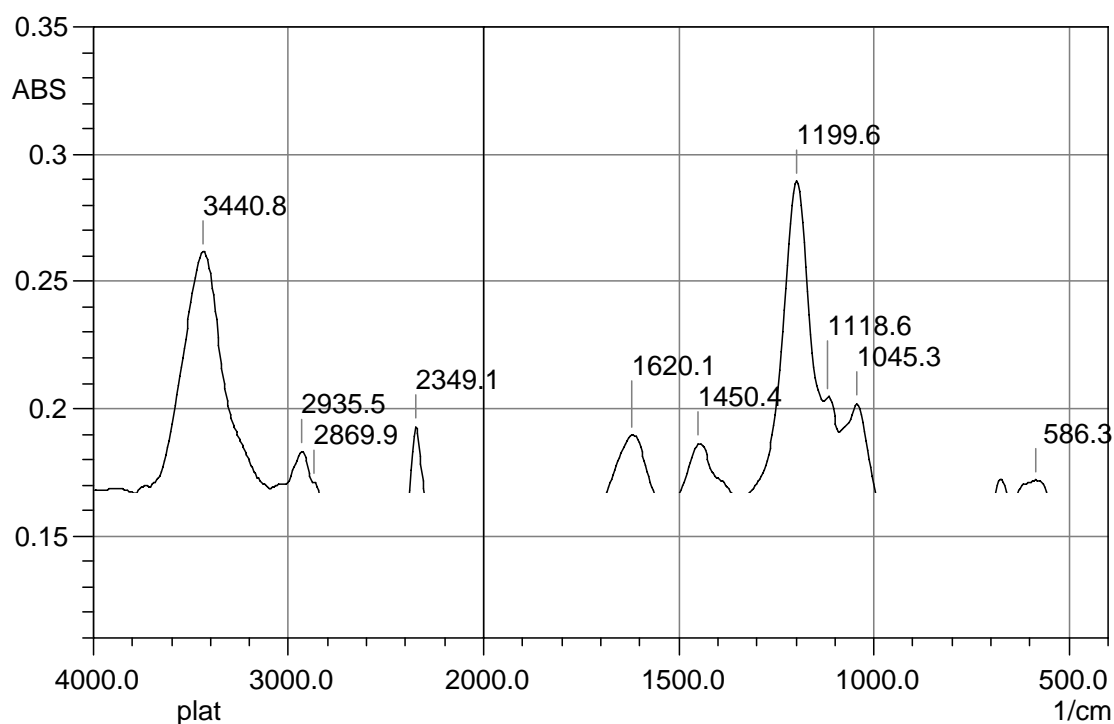


Figure 4.10. Spectre IR du TA PF

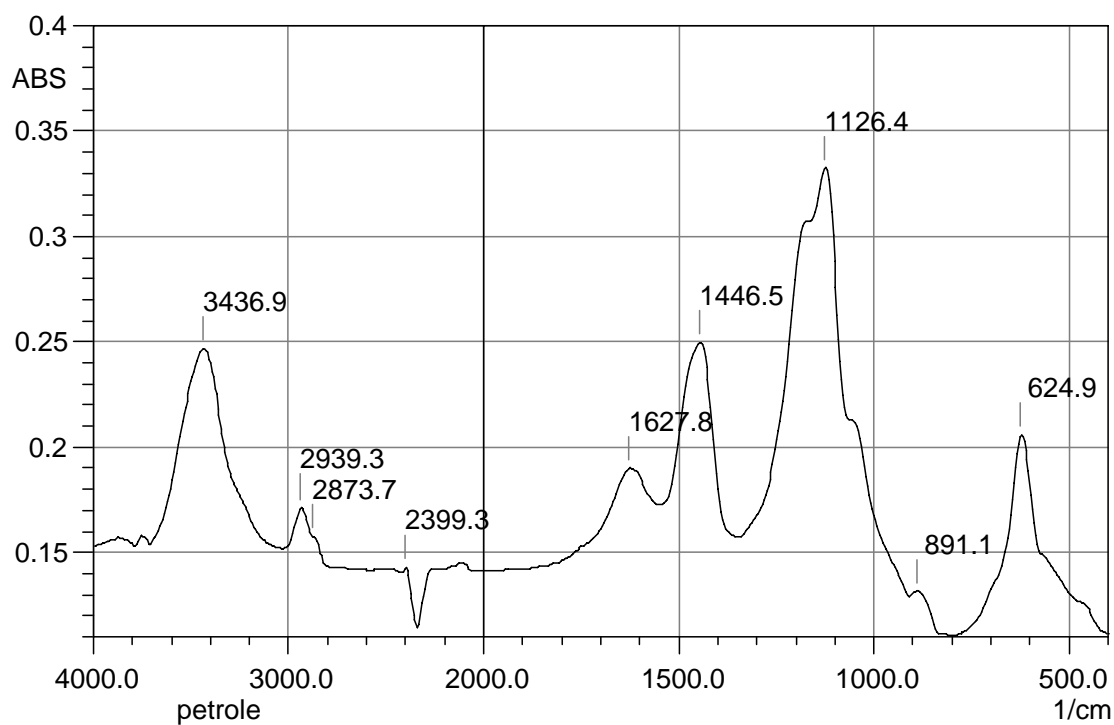


Figure 4.11. Spectre IR du TA PB

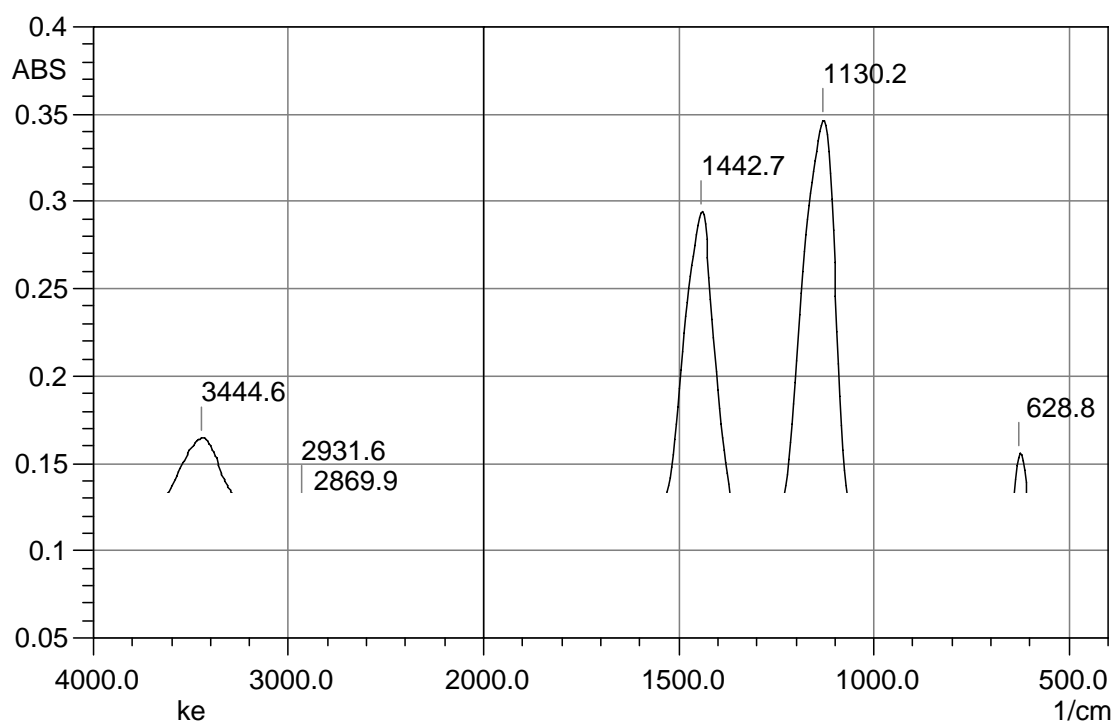


Figure 4.12. Spectre IR du TA KE.

Tableau 4.7. Concentrations micellaires critiques des quatre tensioactifs obtenus, dans l'eau distillée et dans NaCl 3% à 30°C et solubilité dans l'eau distillée à 30°C.

Tensioactif	TAPF	TAKE	TAGA	TAPB
CMC (mg/L)				
Eau distillée	29,7	31,5	42,9	49
NaCl 3%, pH = 3	12,0	15,0	20,0	22
Solubilité (mg/L)				
Eau distillée	42,0	90,0	95,0	130

4.5.2.5. Détermination de la solubilité

La détermination de solubilité a été effectuée, pour les produits élaborés, dans l'eau distillée à 30°C, en utilisant les courbes d'étalonnage représentées sur les figures D.1-D.4 données en annexe. Les valeurs des solubilités sont reportées dans le tableau 4.7.

Ces résultats montrent que la solubilité croît avec la CMC, en accord avec la littérature. La solubilité des produits tensioactifs augmente généralement avec l'augmentation de la température et diminue en présence d'électrolytes. L'addition d'électrolyte a tendance à diminuer la solubilité du fait d'une régression du pouvoir solvatant vis à vis des parties hydrophiles du tensioactif. La solubilité varie aussi en fonction de l'importance relative de la balance hydrophobe-hydrophile c'est à dire le HLB [65].

4.5.2.6. Détermination du poids moléculaire moyen

Les poids moléculaires moyens des produits synthétisés ont été déterminés par osmométrie en utilisant des sulfonates commerciaux comme étalons. La droite d'étalonnage, représentée sur la figure E.1, donnée en annexe, nous a permis de déterminer par extrapolation les poids moléculaires moyens dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.8.

Les poids moléculaires moyens déterminés sont relativement élevés, ce qui est probablement dû à la présence de l'huile non sulfonée et de sous produits, formés lors de la réaction, et qui pourraient jouer un rôle important et compétitif

lors de l'utilisation de ces tensioactifs en particulier dans l'inhibition de la corrosion.

Tableau 4.8. Poids moléculaires moyens (PM) des tensioactifs synthétisés et le pourcentage en matière active (MA).

Tensioactif	TAKE	TAGA	TAPF	TAPB
PM	540	615	520	570
% MA	14	13,06	31,08	12,91

4.5.2.6. Détermination du pourcentage en matière active

Le pourcentage en matière active a été déterminé par titrage volumétrique à deux phases, en utilisant l'équation 4.1. Le tableau 4.8 donne les résultats obtenus. On remarque que les valeurs des pourcentages en matière active sont relativement importantes, particulièrement ce qui concerne le produit à base de platformat. En effet, selon [76], pour les produits commercialisés, le pourcentage en matière active ne dépasse guère les 60%.

4.5.2.7. Conclusion

Il apparaît à la suite de cette partie consacrée à la synthèse et la caractérisation de nos produits que, partant de produits bruts nous avons pu obtenir par sulfonation des composés riches en matière tensioactive. Chaque produit est caractérisé par ses propres paramètres physicochimique : CMC, solubilité, poids moléculaire et teneur en matière active. En effet, son pouvoir inhibiteur dans le cas de la lutte contre la corrosion en dépend fortement. En outre, il serait intéressant de faire les constatations suivantes :

- ❖ La sulfonation s'effectue avec un rendement appréciable pour les quatre produits bruts considérés.
- ❖ Le rendement de la sulfonation et le pourcentage en matière active sont meilleurs lorsque la teneur en aromatique du produit initial est élevée. Néanmoins, nous avons remarqué qu'une teneur élevée en aromatique est

toujours associée à des produits de synthèse caractérisés par des CMC et des solubilités moins élevées.

CHAPITRE 5

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'EFFICACITE D'INHIBITION DES PRODUITS SYNTHETISES.

5.1. Aspect expérimental

5.1.1. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule électrochimique à double paroi de capacité de 250 ml. L'électrode de travail est un disque en acier au carbone (X60), de $0,78 \text{ cm}^2$ de section. La contre électrode est une grille en platine, de $4 \times 4 \text{ cm}^2$, placé vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS (+0.24 V/ENH).

5.1.2. Composition de l'acier utilisé

Le matériau étudié est un alliage fer-carbone, nuance X60, couramment utilisé dans l'industrie pétrolière [79]. 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 5.1.

Tableau 5.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60.

Elément	C	Mn	Si	S	Cu	Nb	Cr	P	Ni	Mo
% massique	0,176	1,500	0,320	0,043	0,042	0,018	0,012	0,01	<0,02	/

5.1.3. Préparation de l'électrode de travail

Au centre de la pièce métallique en acier, de forme circulaire, est soudé un fil conducteur. L'ensemble est enrobé d'une résine thermodurcissable à base de méthacrylate de méthyle. La section de la surface d'acier exposée au milieu corrosif est de $0,78 \text{ cm}^2$. La figure 5.1 décrit le schéma de l'électrode de travail.

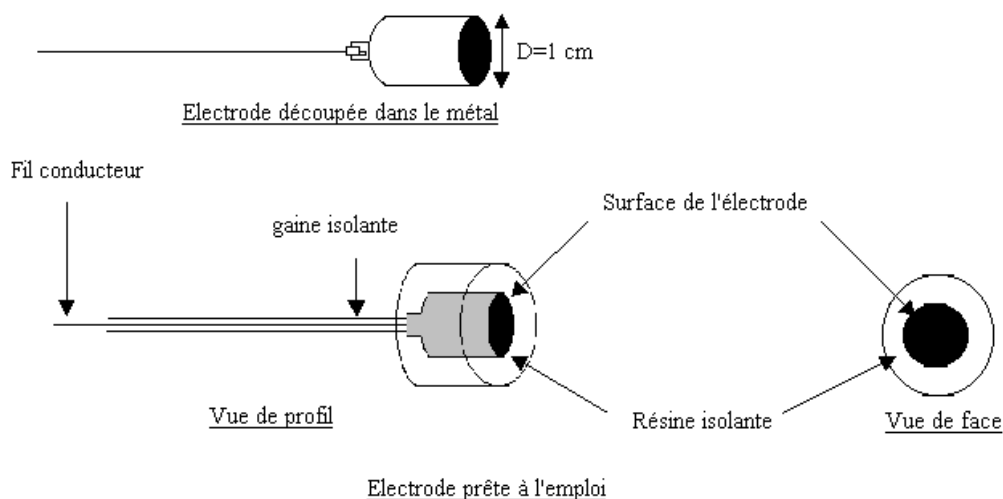


Figure 5.1. Schéma de l'électrode de travail

L'ensemble des essais a été effectué sur une surface propre. Avant chaque essai, la préparation de la surface de l'électrode de travail comportait un polissage mécanique en étapes successives à l'aide de papier émeri de granulométrie décroissante allant de 280 jusqu'à 1200 mesh, en utilisant une polisseuse sous jet d'eau type métasinax. L'électrode subit ensuite un dégraissage avec de l'éthanol, suivie d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

5.1.4. Electrolyte

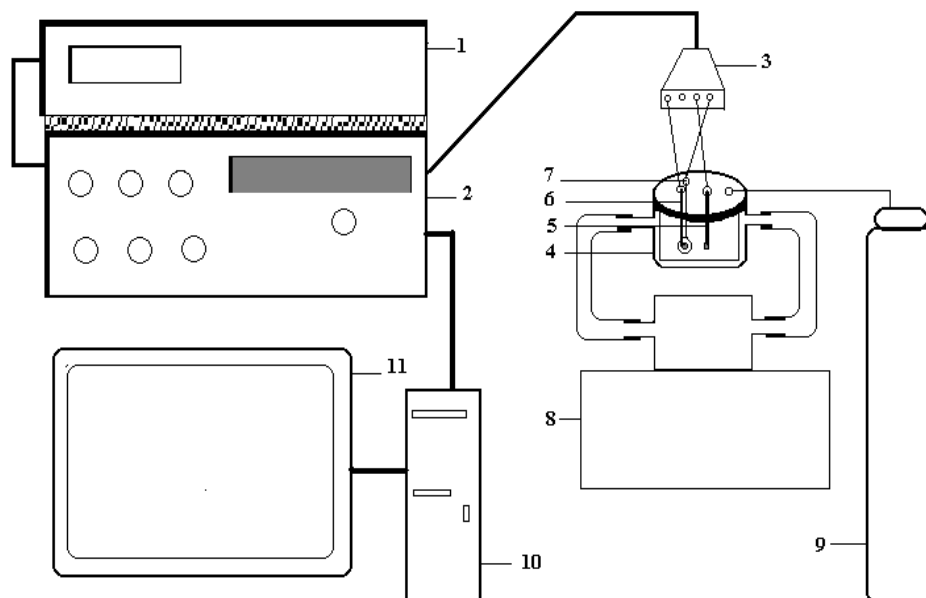
La mesure de l'efficacité de l'inhibiteur par les méthodes électrochimiques utilisées a été effectuée dans une solution aqueuse à 3% de chlorure de sodium. Le pH de la solution est ajusté à 3 avec de l'acide HCl. Le milieu électrolytique est préalablement désaéré pendant 20 minutes par un barbotage d'azote.

5.1.5. Chaîne de mesure électrochimique

La chaîne de mesure utilisée pour l'ensemble des techniques (résistance de polarisation R_p , droites de Tafel et impédance électrochimique) est schématisée par la figure 5.2, elle comprend :

- ❖ Un potentiostat/Galvanostat EG& G (PAR 273A) muni d'une carte d'interface.
- ❖ Un analyseur de fréquence EG& G (type 5210).
- ❖ Un micro-ordinateur.
- ❖ Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes.

La cellule électrochimique à double paroi est reliée au bain thermostaté par une circulation d'eau afin de contrôler la température de la solution.



- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| 1-Analyseur de fréquence. | 7-Electrode de travail. |
| 2-Potentiostat- Galvanostat. | 8-Bain thermostaté. |
| 3-Electromètre. | 9-Bouteille d'azote. |
| 4-Cellule électrochimique. | 10-Unité centrale. |
| 5-Electrode auxiliaire. | 11-Monitor. |
| 6-Electrode de référence. | |

Figure 5.2. Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique

5.1.6. Acquisition et traitement des données

Deux types de logiciels pilotent la chaîne de mesure à travers deux cartes d'interface:

- ❖ Le logiciel de corrosion SOFT CORRIII : Ce logiciel permet entre autres d'effectuer des mesures par la technique de la résistance de polarisation linéaire et celle des droites de Tafel.
- ❖ Le logiciel POWER SUITE : Ce logiciel permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

5.1.7. Techniques électrochimiques

Pour la caractérisation 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 pour l'étude des inhibiteurs [80].

- ❖ Evolution du potentiel de repos en fonction du temps.
- ❖ Tracé et détermination de la résistance de polarisation linéaire.
- ❖ Courbes de polarisation (intensité-potentiel) et détermination des droites de Tafel.
- ❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique

5.1.8. Paramètres électrochimiques :

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont consignés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Les paramètres des essais électrochimiques

Méthode utilisée	Paramètres fixés	Valeurs
Mesure du potentiel libre	Circuit ouvert (courant nul)	$I = 0A$
	Temps final de stabilisation du potentiel	2000 s
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	100000 – 0.01 (Hz)
	Amplitude de signal	10 mV
	Potentiel de travail	E_{corr}
Polarisation linéaire	Potentiel initial	-5 mV/ E_{corr}
	Potentiel final	5 mV/ E_{corr}
	Vitesse de balayage	0.16 mV/s
Technique de Tafel	Potentiel initial	-200 mV/ E_{corr}
	Potentiel final	200 mV/ E_{corr}
	Vitesse de balayage	0.16 mV/s

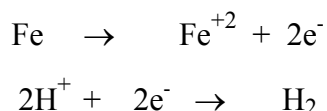
5.2. Comportement électrochimique et détermination de l'efficacité inhibitrice

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60, en employant les tensioactifs synthétisés : à base de Gasoil (TAGA), de Platformat (TAPF), de pétrole brut (TAPB) et de Kérosène (TAKE). Le milieu corrosif est constitué d'une solution aqueuse NaCl 3% de pH = 3. La température est de 30°C. L'influence de la température et du temps d'immersion sur le comportement de l'acier en présence de ces inhibiteurs ont été également examinés.

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

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

En absence d'inhibiteur (courbe F.1 donnée en annexe), il apparaît que le potentiel évolue dans le sens négatif pour atteindre, au bout de 20 min une valeur stable de -738 mV. En effet, ce comportement est dû vraisemblablement à une activation de la surface au départ, suivie d'une attaque uniforme de l'électrode dans la solution corrosive considérée. Les deux réactions responsables de ce phénomène sont en fait, l'oxydation du fer et la réduction de l'hydrogène (milieu désaéré) :



En présence d'inhibiteur, il apparaît à l'examen des courbes F.1-F.4 données en annexe, que l'évolution du potentiel libre est identique pour les quatre tensioactifs testés. Le potentiel pris par l'électrode, dès l'immersion, reste stable pendant toute la durée de l'essai. Les valeurs enregistrées sont très proches pour différents inhibiteurs quelque soit la concentration.

Aussi, il est important de noter que ces valeurs sont semblables à la valeur du potentiel libre dans une solution exempte d'inhibiteur. Ce comportement traduit le fait que la corrosion du fer dans ce milieu est uniforme d'une part, et que les inhibiteurs

agissent en toute vraisemblance par adsorption et blocage géométrique de surface d'autres part.

5.2.2. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la méthode d'impédance électrochimique (EIS)

Le potentiel de corrosion E_{corr} , la résistance de transfert R_t et la capacité de la double couche C_d relevées des diagrammes d'impédance en présence des inhibiteurs TAGA, TAPF, TAPB et TAKE représentés respectivement sur les figures 5.4 -5.7, le taux de recouvrement ainsi que l'efficacité sont regroupés dans les tableaux 5.3-5.6.

Tableau 5.3. Les paramètres : R_t , C_d , taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAGA, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.

Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-738	301,8	325,00	/	/
4	-737	338,3	289,83	0,1082	10,78
8	-745	364,5	269,00	0,1723	17,20
12	-744	425,6	230,38	0,2911	29,08
16	-744	494,7	198,20	0,3901	38,99
20	-741	676,4	144,96	0,5539	55,38
24	-742	947,3	103,51	0,6815	68,14
28	-740	499,2	196,42	0,3956	39,54

Tableau 5.4. Les paramètres : Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAPF, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.

Quantité (mg/L)	Ecorr (mV/ECS)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-738	301,8	325,00	/	/
4	-745	345,2	284,04	0,1260	12,57
8	-748	428,6	228,77	0,2960	29,58
12	-754	616,6	159,02	0,5107	51,04
16	-749	434,0	225,93	0,3048	30,46

Tableau 5.5. Les paramètres : Rt, Cd, taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAPB, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.

Quantité (mg/L)	Ecorr (mV/ECS)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-738	301,8	325,00	/	/
4	-737	388,3	252,51	0,2230	22,27
8	-740	475,8	206,07	0,3659	36,56
12	-743	500,7	195,83	0,3974	39,74
16	-747	539,2	181,85	0,4405	44,03
20	-748	681,6	143,85	0,5573	55,72
24	-748	945,8	103,67	0,6810	68,09
28	-743	1289	76,068	0,7659	76,60
30	-750	372,4	263,29	0,1898	18,95

Tableau 5.6. Les paramètres, R_t , C_d , taux de recouvrement et efficacité d'inhibition déterminés à partir des diagrammes de Nyquist en fonction de la quantité du TAKE, dans une solution de NaCl 3%, pH=3 à 30°C.

Quantité (mg/L)	E corr (mV/ECS)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Taux de recouvrement θ	Efficacité (%)
0	-738	301,8	325,00	/	/
4	-744	360,7	271,84	0,1635	16,32
8	-729	440,9	222,38	0,3157	31,54
12	-746	541,0	181,24	0,4423	44,21
16	-735	816,3	120,11	0,6304	63,03
20	-745	417,3	234,96	0,2770	27,67

Après chaque essai de corrosion en présence d'inhibiteur, l'examen de la surface de l'électrode à l'aide de microscope optique n'a décelé aucune sorte d'attaque localisée qui pourrait affecter fortement l'état initiale de la surface, obtenue après polissage, contrairement au cas où la solution corrosive est exempte d'inhibiteur. L'analyse des résultats regroupés dans les tableaux ci-dessus montre que :

- ❖ Les inhibiteurs synthétisés ont un effet bénéfique remarquable vis-à-vis de la corrosion uniforme de l'acier X60 dans le milieu considéré. Ceci est traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion.
- ❖ Il est intéressant de constater que le diamètre de la boucle capacitive (R_t) obtenue augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs, ce qui traduit une adsorption de ces molécules tensioactives synthétisées sur la surface métallique. Le changement des valeurs de R_t serait dû à un remplacement progressif des molécules d'eau et/ ou des anions de l'acide par l'adsorption de molécules organiques sur la surface, en diminuant ainsi la vitesse de la dissolution du métal [81].
- ❖ La capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ce phénomène semble se manifester, lorsque des molécules de

solvant (tel que l'eau) dont la constante diélectrique est élevée, sont remplacées par des molécules ayant des propriétés diélectriques moindres [82].

On remarque, également que les diagrammes de Nyquist obtenus ne présentent pas des demi-cercles parfaits. En effet, dans ce cas l'interface n'a pas un comportement capacitif idéal. Un tel comportement est généralement attribué à une dispersion de fréquence liée aux différents phénomènes physiques tels que l'hétérogénéité extérieure résultant de rugosité de surface, d'impuretés, de dislocations, de distribution des emplacements actifs, d'adsorption d'inhibiteurs et de formation de couches poreuses, etc. La forme apparente de demi-cercle constituée d'une seule boucle indique selon Moretti et al. [83] et Morad [84] que la corrosion du fer est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge.

Etant donné que nos inhibiteurs synthétisés sont une mixture de produits contenant des cycles aromatiques, des liaisons multiples et des atomes polaires tels que le soufre, l'azote et l'oxygène. L'adsorption de ces agents de surface donc est effectuée soit par l'interaction accepteur–donneur entre les électrons π du cycle aromatique (figure 5.3), ou entre les liaisons multiples et l'orbitale d vacante de l'atome du métal, ce qui correspond alors à une adsorption de nature chimique. Soit par l'interaction électrostatiques due au champ électrique entre la charge du métal et le moment dipolaire des molécules, ce qui caractérise une adsorption physique, ou encore par interaction du tensioactif avec les ions de chlorure déjà adsorbés sur le substrat.

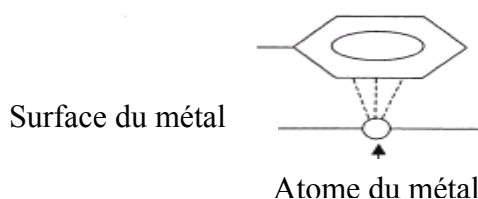


Figure 5.3. Interaction entre les électrons π du cycle aromatique et l'orbitale d vacante de l'atome du métal.

Dans les solutions acides, ces molécules tensioactives peuvent exister sous forme protonée, ce qui faciliterait leur adsorption sur les sites cathodiques de l'acier et ainsi ils peuvent agir et diminuer l'évolution de l'hydrogène. L'adsorption de ces molécules sur les sites anodiques peut cependant résulter de l'interaction avec les électrons des atomes de soufre et d'oxygène ce qui pourrait également réduire la dissolution anodique de l'acier.

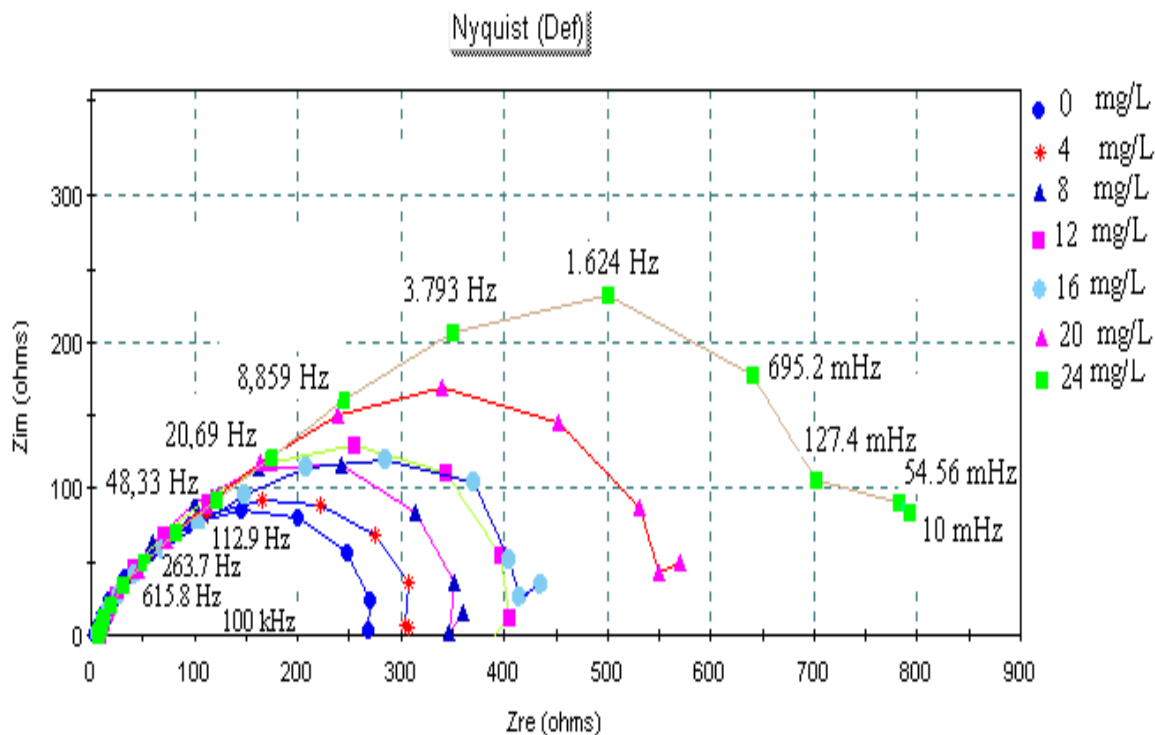


Figure 5.4. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAGA dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C.

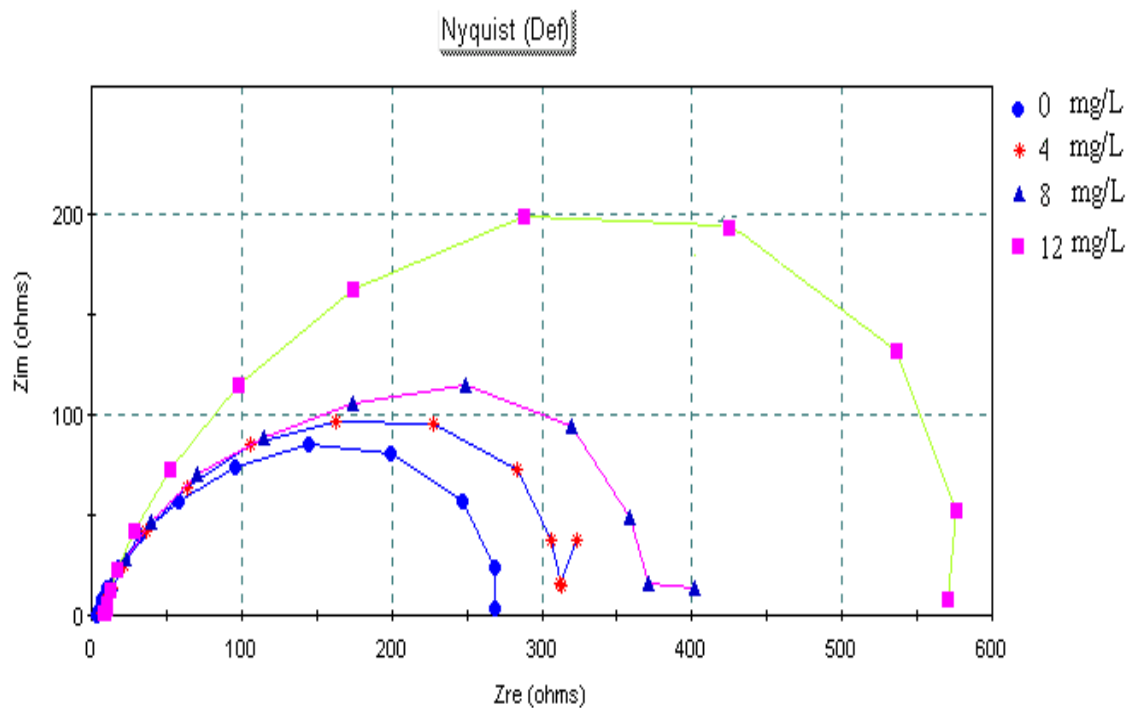


Figure 5.5. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAPF dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C.

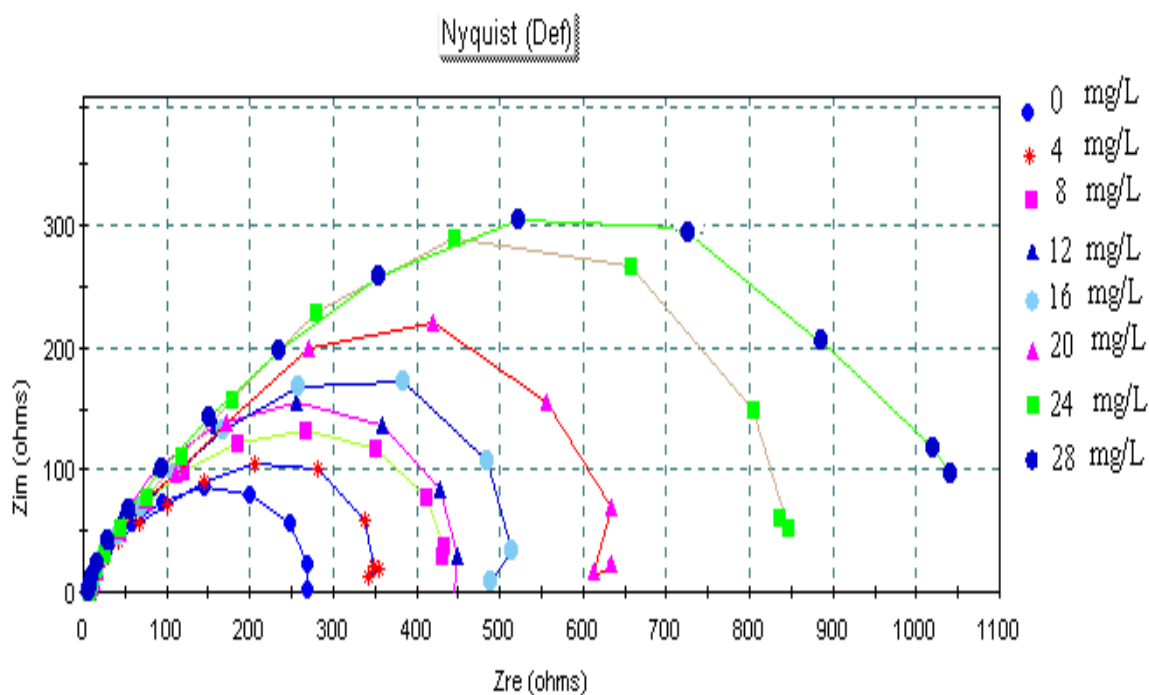


Figure 5.6. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAPB dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C.

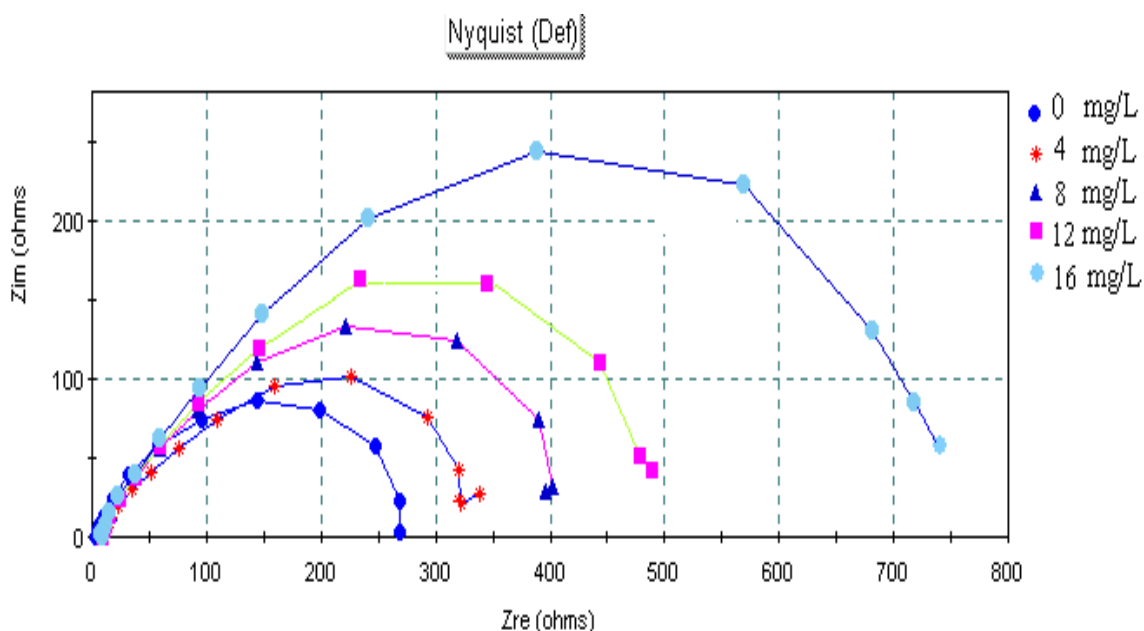


Figure. 5.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TAKE dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C.

5.2.2.1. Evolution des diagrammes de Nyquist avec le temps d'immersion

Il serait intéressant de rappeler que la spectrométrie d'impédance électrochimique est une méthode qui permet de suivre l'évolution d'un système électrochimique en fonction du temps sans perturbation importante. Aux basses fréquences, elle permet de mieux visualiser les phénomènes interfaciaux, alors qu'aux hautes fréquences, seuls les processus rapides sont visibles. En suivant, au potentiel de repos, l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction du temps, dans le domaine de fréquences [100 KHz, 1 mHz], nous pourrions tirer des informations intéressantes sur le pouvoir adsorbant de nos inhibiteurs.

Le TAGA, étant un inhibiteur d'une efficacité moyenne, a été choisi pour réaliser ce test, Deux diagrammes ont été élaborés, l'un après 20 min et l'autre après 24 heures d'immersion, toujours dans le milieu NaCl 3%, pH=3 et à 30°C, avec cette fois-ci 4 mg/l de TAGA. Les figures 5.8 et 5.9 représentent l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction du temps d'immersion.

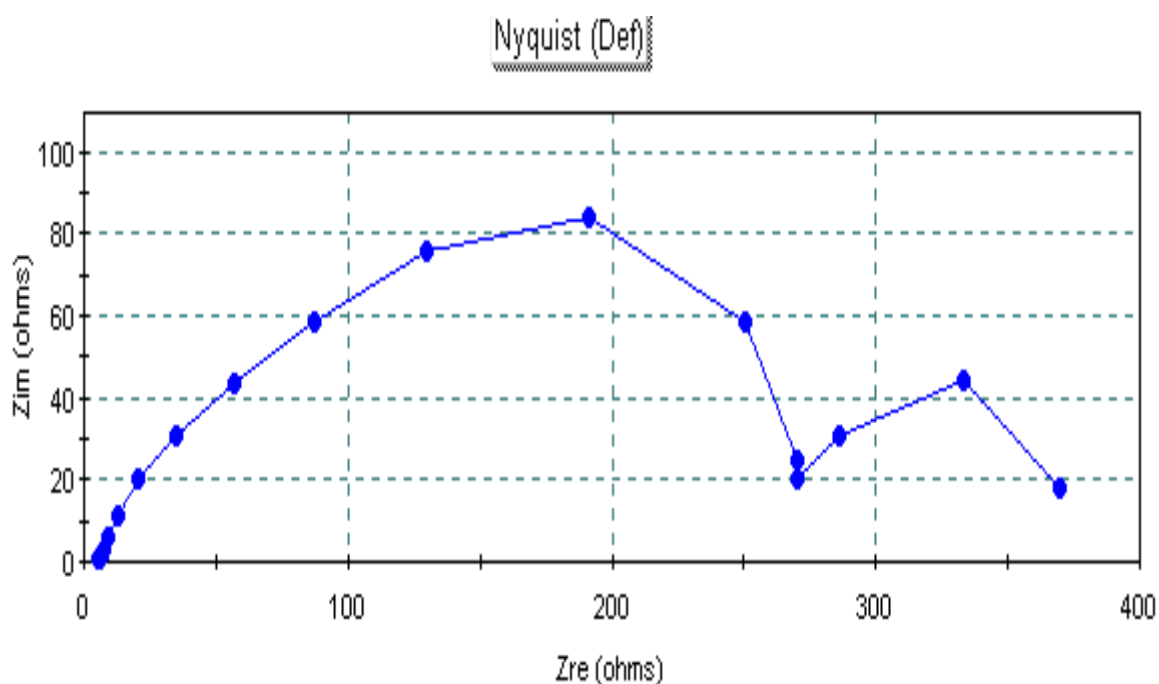


Figure 5.8. Diagramme d'impédance de Nyquist en présence de 4 mg/l de TAGA après 20mn d'immersion, à 30°C.

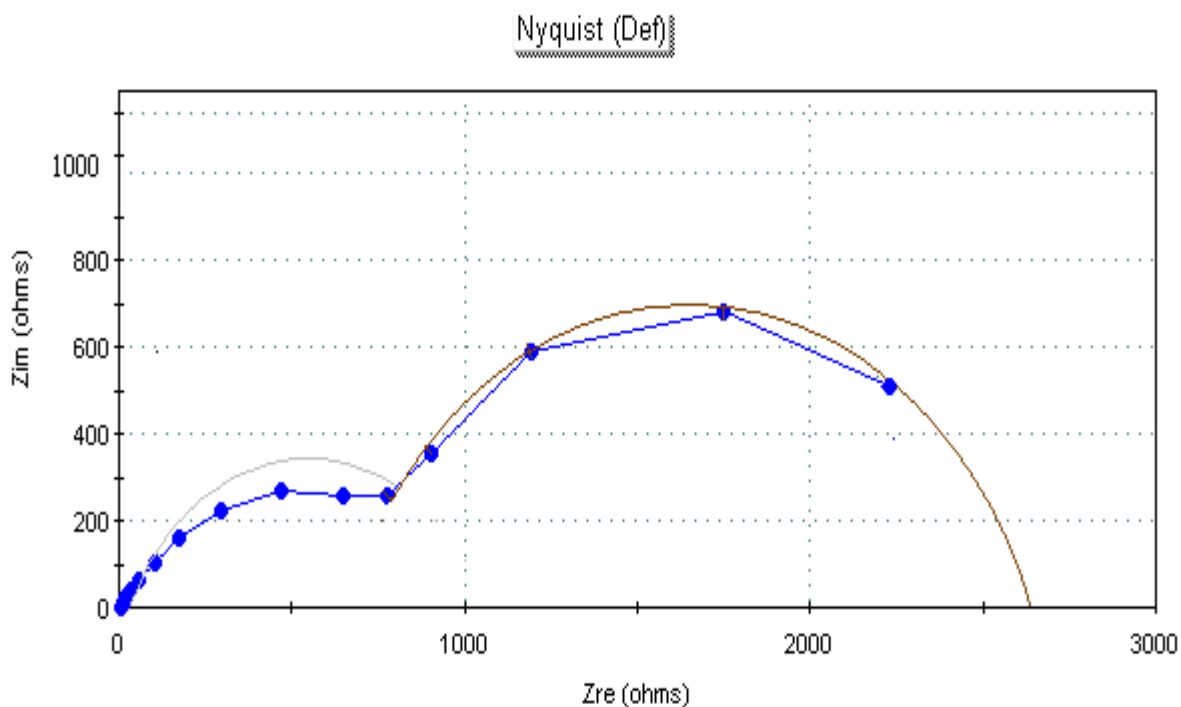


Figure 5.9. Diagramme de Nyquist en présence de 4 mg/l de TAGA après 24 heures d'immersion, à 30°C.

En présence de l'inhibiteur, les diagrammes de Nyquist présentent deux boucles, la première est due au fait que le système électrochimique est sous contrôle d'activation pur, alors que la deuxième boucle est la conséquence d'une adsorption, à la surface, d'un composé chimique [85]. Cette forme de diagramme est interprétée par la croissance d'un film passivant à la surface de l'électrode suite à l'interaction avec la substance inhibitrice injectée dans la solution. Ce qui permet de considérer que le TAGA est caractérisé par un pouvoir filmant qui augmente avec le temps.

5.2.3. Détermination de l'efficacité des inhibiteurs par la méthode de la résistance de polarisation (R_p)

Les courbes de polarisation, anodique et cathodique, de l'électrode dans notre milieu à différentes quantités injectées respectivement de TAGA, TAPF, TAPB et TAKE à 30°C sont représentées dans les figures 5.10 à 5.13. Les paramètres électrochimiques correspondants à savoir : la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation ainsi que l'efficacité, déterminés à partir de ces courbes, données directement et enregistrées à l'aide du logiciel d'exploitation de notre appareil de mesure, sont consignés dans les tableaux 5.7-5.10.

Tableau 5.7. Les paramètres de corrosion de X60 obtenus par la méthode de la résistance de polarisation, sans et avec différentes concentrations de TAGA, dans NaCl 3%, pH=3 et 30°C.

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	R _p (Ω.cm ²)	Efficacité (%)
0	70,85	41,96	306,5	/
4	62,65	37,10	346,6	11,57
8	58,15	34,44	373,4	17,92
12	50,04	29,64	433,9	29,37
16	42,22	25,01	514,3	40,40
20	31,57	18,70	687,8	55,44
24	22,68	13,43	957,4	68,00
28	41,18	24,39	527,3	41,87

Tableau 5.8. Les caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAPF, à 30°C dans NaCl 3% avec pH=3, obtenues par la méthode R_p.

Quantité (mg/L)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	R _p (Ω.cm ²)	Efficacité (%)
0	70,85	41,96	306,5	/
4	60,75	35,97	357,5	14,25
8	47,63	28,21	455,9	32,77
12	34,61	20,49	627,5	51,15
16	47,99	28,42	453,5	32,26

Tableau 5.9. Les caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAPB, à 30°C dans NaCl 3% de pH=3, obtenues par la méthode de Rp.

Quantité (mg/L)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/an)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	Efficacité (%)
0	70,85	41,96	306,5	/
4	54,53	32,29	398,2	23,03
8	42,26	25,05	513,9	40,35
12	41,36	24,49	525,0	41,62
16	39,46	23,37	550,3	44,30
20	31,42	18,61	691,0	55,65
24	24,38	14,44	894,5	65,58
28	18,03	10,68	1204	74,55
30	57,12	33,38	380,2	19,40

Tableau 5.10. Les caractéristiques électrochimiques de X60, sans et avec TAKE, à 30°C dans NaCl 3% de pH=3, obtenues par la méthode Rp.

Quantité (mg/L)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/an)	Rp ($\Omega.\text{cm}^2$)	Efficacité (%)
0	70,85	41,96	306,5	/
4	58,14	34,43	373,5	17,93
8	47,66	28,23	455,6	32,73
12	39,09	23,15	555,5	44,82
16	26,24	15,54	827,7	62,96
20	50,89	30,14	426,7	28,17

L'examen des valeurs consignées dans les tableaux nous permet de constater que l'augmentation de la concentration en inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la densité de courant de corrosion, et une augmentation de la résistance de polarisation

($R_p = \Delta E / \Delta I$), ce qui témoigne du pouvoir inhibiteur des tensioactifs TAGA, TAPF, TAPB et TAKE dans nos conditions de travail.

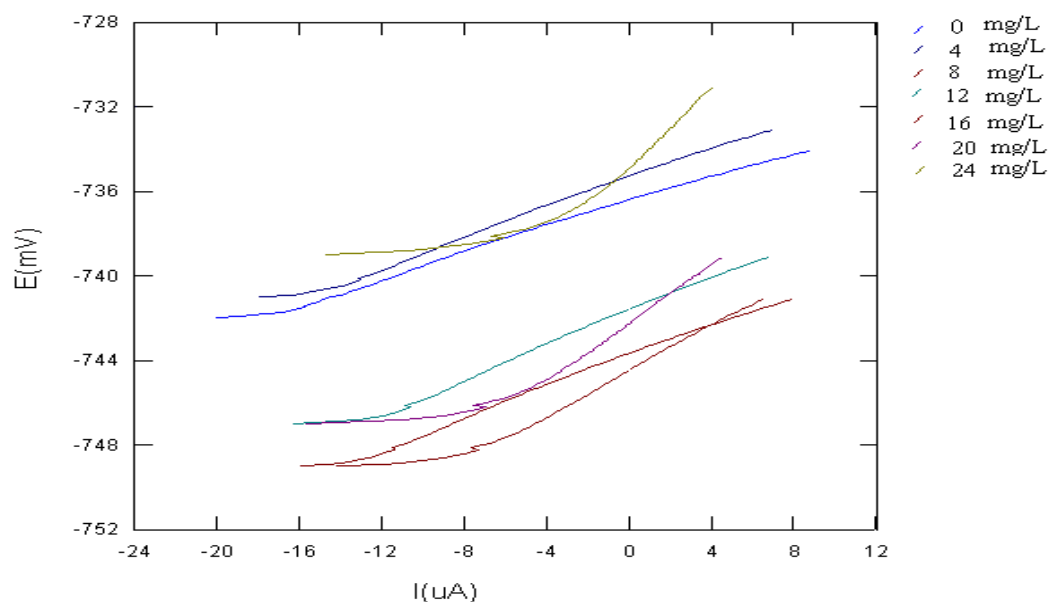


Figure 5.10. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations.

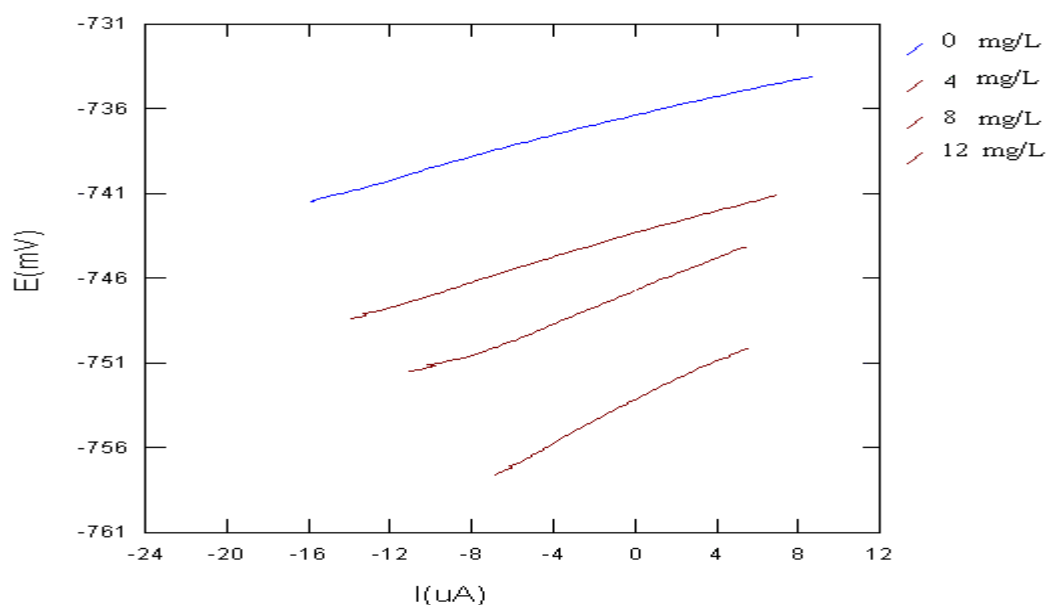


Figure 5.11. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations.

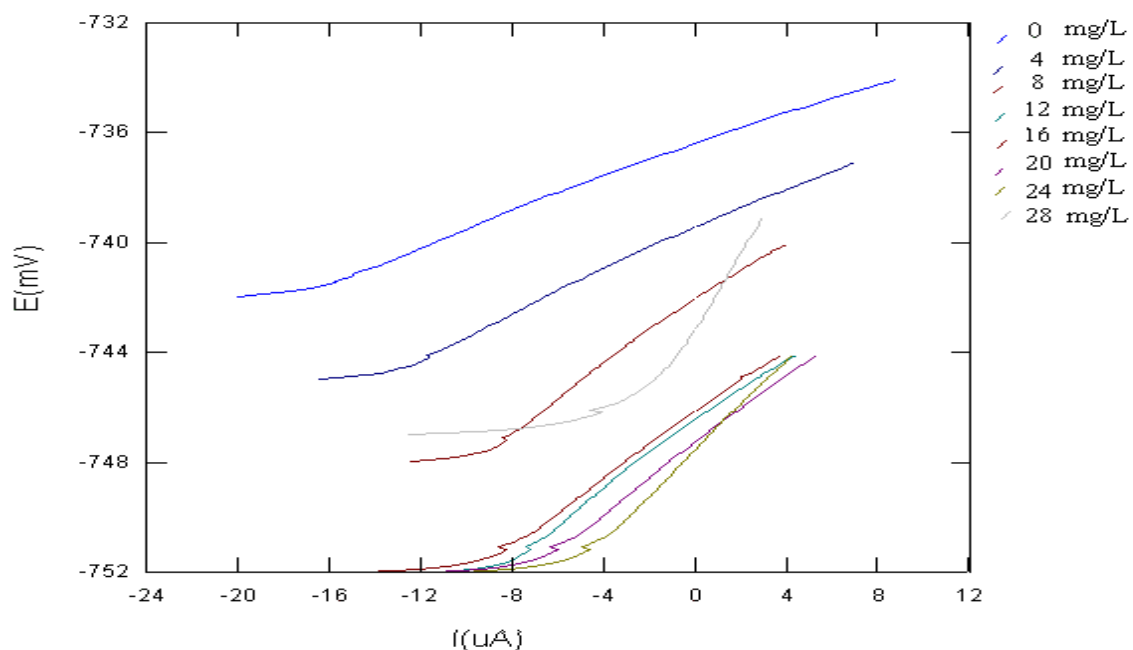


Figure 5.12. Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3 et à 30°C sans et avec TAPB, à différentes concentrations.

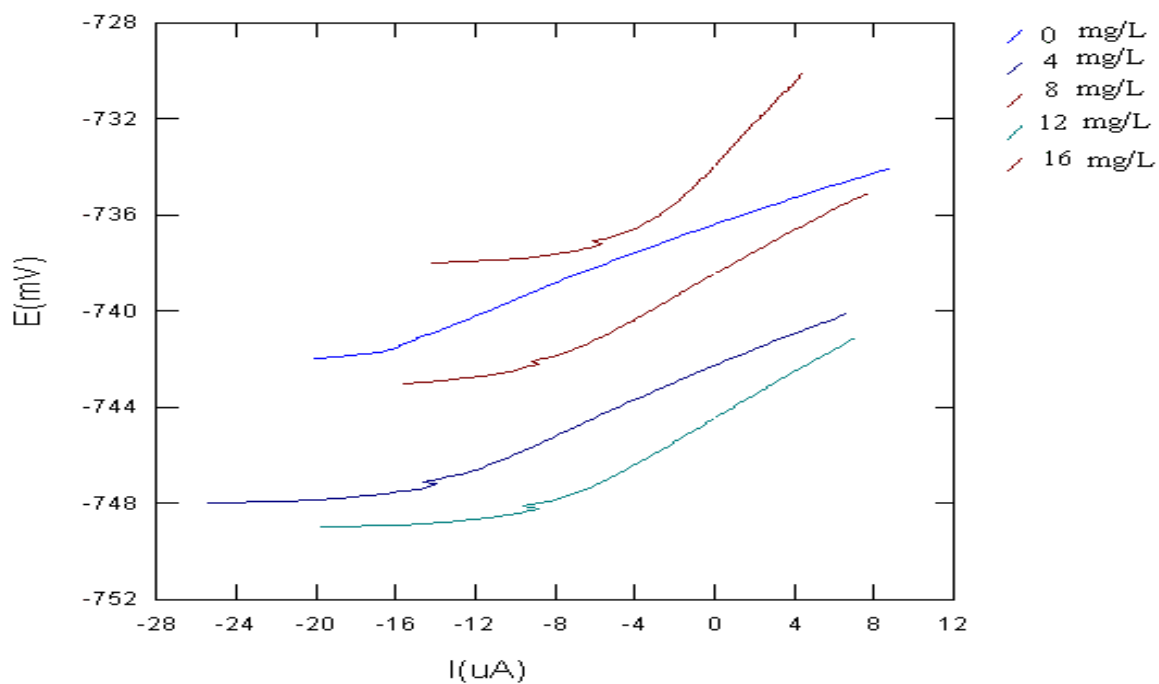


Figure 5.13 Courbes de polarisation linéaire du système : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAKE, à différentes concentrations.

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

Dans ces essais, relatifs à la méthode de Tafel, les densités de courant de corrosion sont déterminées graphiquement par l'intersection des droites de Tafel, anodique et cathodique, extrapolées. Les figures 5.14-5.17 représentent les courbes de polarisation cathodique et anodique du X60 dans le milieu corrosif, sans et avec addition de différentes quantités respectives de TAGA, TAPF, TAPB et TAKE. Les valeurs des paramètres électrochimiques, déterminés à partir de ces courbes de polarisation : densité de courant de corrosion, pentes cathodique et anodique ainsi que l'efficacité, sont regroupées respectivement dans les tableaux 5.11-5.14.

Tableau 5.11. Les caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.

Quantité (mg/L)	I _{cor} (μA/cm ²)	V _{cor} (mm/an)	Efficacité (%)
0	72,52	42,95	/
4	62,58	37,06	13,70
8	58,60	34,70	19,19
12	50,44	28,87	30,44
16	42,56	25,20	41,31
20	31,86	18,87	56,06
24	18,30	10,83	74,76
28	39,31	23,28	45,79

Tableau 5.12. Les caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.

Quantité (mg/L)	I _{cor} (μA/cm ²)	V _{cor} (mm/an)	Efficacité (%)
0	72,52	42,95	/
4	62,64	37,64	13,62
8	48,60	28,78	32,98
12	33,55	19,87	53,73
16	46,10	27,30	36,43

Tableau 5.13. Les caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec du TAPB, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.

Quantité (mg/L)	I _{cor} (μA/cm ²)	V _{cor} (mm/an)	Efficacité (%)
0	72,52	42,95	/
4	49,26	29,17	32,07
8	42,55	25,20	41,33
12	35,81	21,21	50,62
16	35,02	20,74	51,71
20	30,20	17,89	58,36
24	23,42	13,87	67,70
28	16,76	9,924	76,89
30	52,43	31,05	27,70

Tableau 5.14. Les caractéristiques électrochimiques de l'interface : acier X60/ NaCl 3%, pH=3, à 30°C sans et avec du TAKE, à différentes concentrations, obtenues par la méthode de Tafel.

Quantité (mg/L)	I _{cor} (μA/cm ²)	V _{cor} (mm/an)	Efficacité (%)
0	72,52	42,95	/
4	62,13	36,79	14,32
8	50,03	29,63	31,01
12	36,50	21,61	49,66
16	27,29	16,16	62,37
20	50,23	29,75	30,73

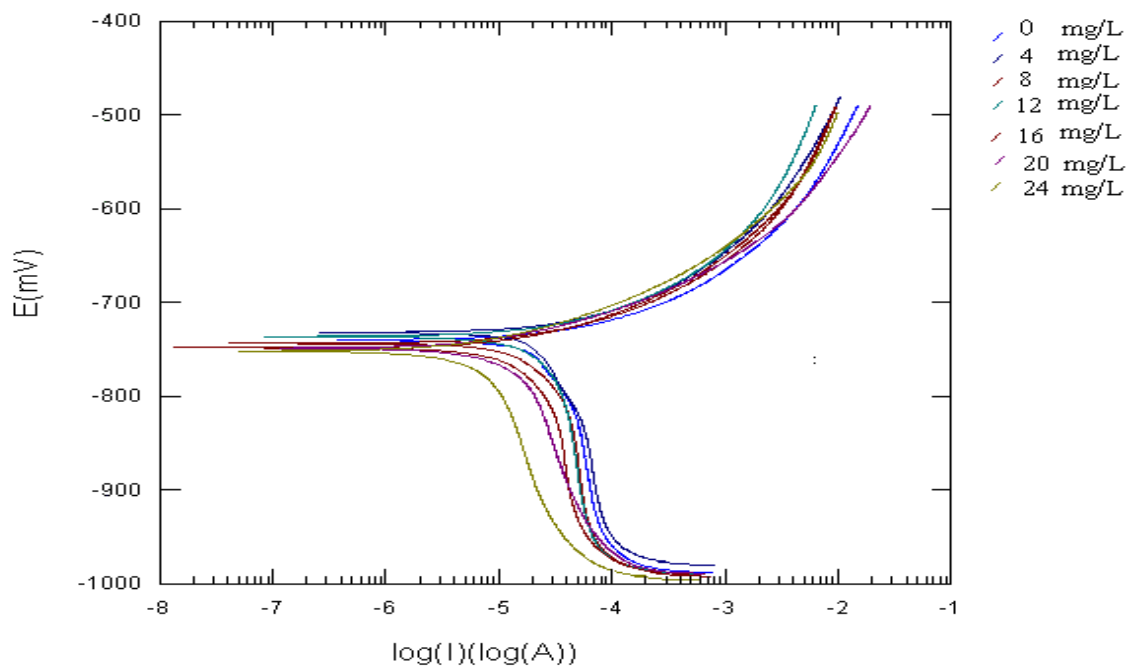


Figure 5.14. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAGA, à différentes concentrations.

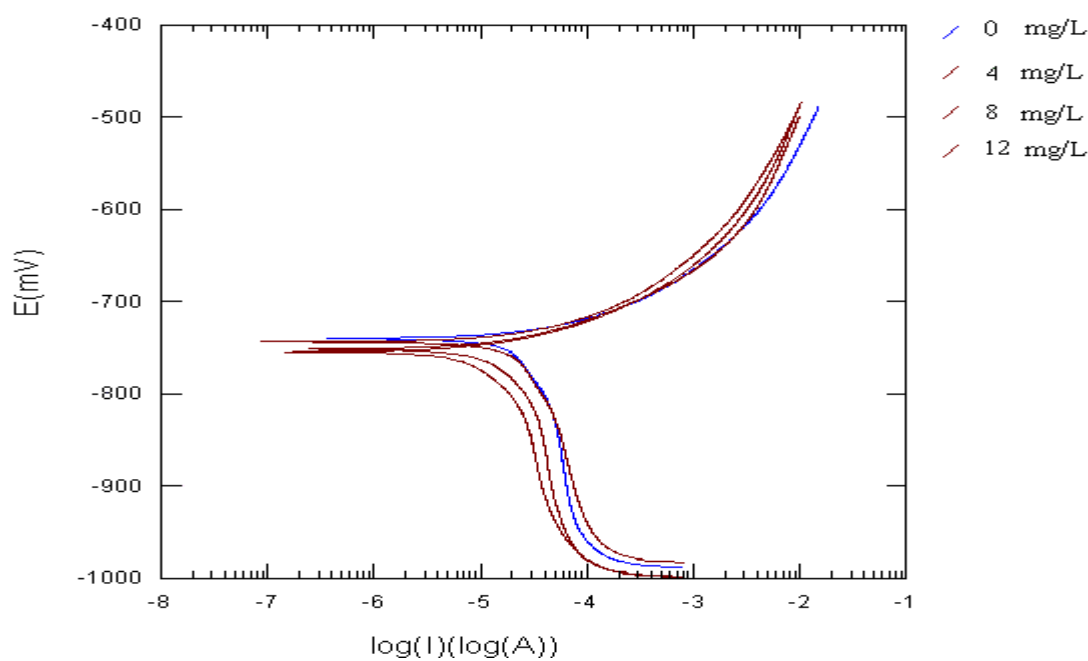


Figure 5.15. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAPF, à différentes concentrations.

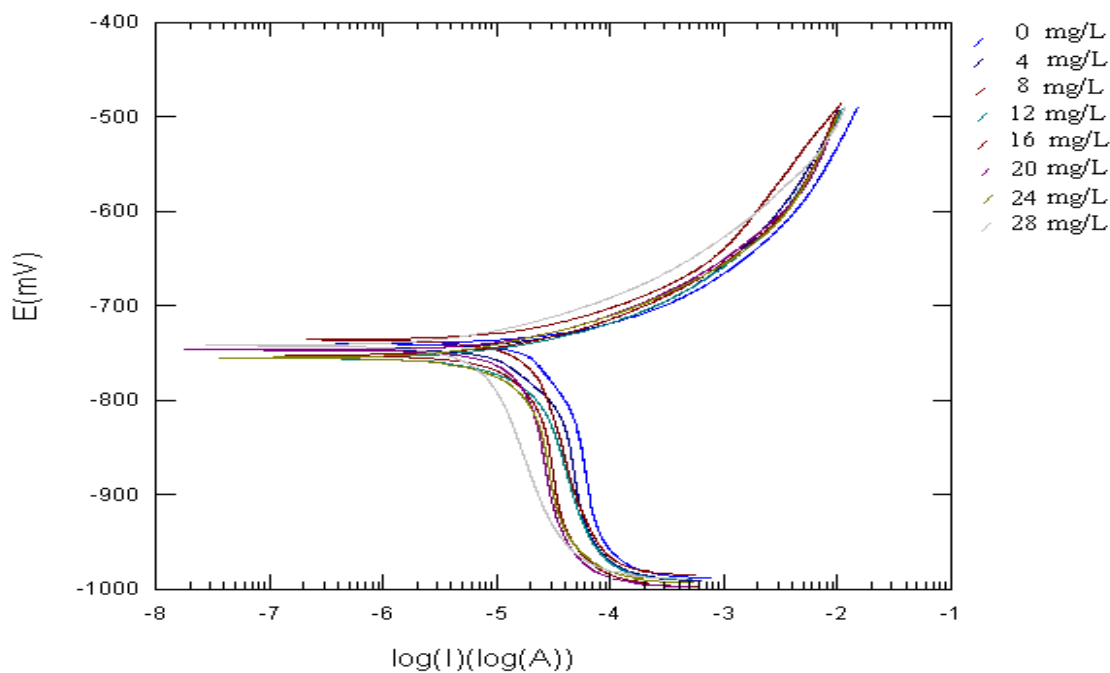


Figure 5.16. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAPB, à différentes concentrations.

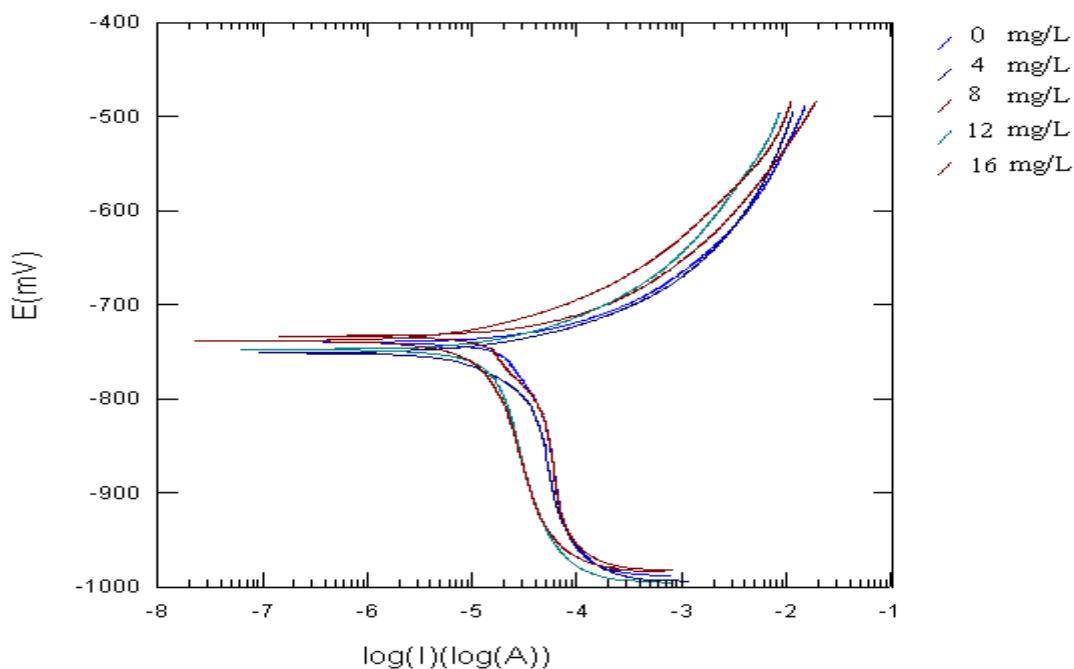


Figure 5.17. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans NaCl 3% de pH=3, à 30°C sans et avec TAKE, à différentes concentrations.

L'examen de ces résultats nous permet de relever les constatations suivantes :

- ❖ La détermination de la densité de courant par la méthode de Tafel en présence de tensioactifs synthétisés confirme leur pouvoir inhibiteur qui augmente en fonction de la quantité injectée jusqu'à une certaine valeur optimale.
- ❖ On observe que les deux branches cathodique et anodique, loin de Ecor, conserve leur linéarité ce qui indique que les réactions, d'oxydation du Fer et de réduction d'hydrogène, sont sous contrôle d'activation et que l'addition de l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme de ce processus.
- ❖ Les pentes anodique (ba) et cathodique (bc) de Tafel restent presque inchangées avec l'addition de l'inhibiteur. Il a ainsi une action par blocage de surface. Le même comportement a été observé par Abd El-Maksoud [26] lors de l'étude des dérivés de pyranocoumarin dans un milieu d'acide chlorhydrique à la température de 30°C, ainsi que par Osman et al [86] dans leur étude sur les dérivés d'acide maléique-oléique. Par conséquent, l'inhibiteur réduit l'aire de la surface sans modification du mécanisme de dissolution [87].
- ❖ L'addition des inhibiteurs dans le milieu d'étude diminue la densité de courant dans un domaine limité de potentiel. En s'éloignant vers des potentiels, anodiques ou cathodiques, élevés on constate que les branches de la courbe de polarisation ont tendance séparément, à converger et avoir les mêmes valeurs (qu'en absence d'inhibiteur). Cette convergence est expliquée selon Hui-Long Wang et al [27] par le fait qu'aux potentiels, élevés, appelés aussi potentiels de désorption, les produits organiques se désorbent. L'inhibition de corrosion dépend du potentiel de l'électrode. Le même phénomène a été observé par El Mehdi et al [29], dans le cas de l'adsorption d'une série de triazole sur l'acier dans un milieu acide, qui affirment que le phénomène est vraisemblablement dû à l'augmentation de la surface métallique dissoute par suite de désorption d'inhibiteur préalablement adsorbé, la vitesse de désorption étant plus élevée que la vitesse d'adsorption. Dans le cas où l'inhibition de corrosion est fonction du potentiel, ce phénomène serait lié à la formation d'une couche bi-dimensionnelle d'espèces inhibitrices adsorbées à l'électrode [88].

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

Les efficacités de TAGA, de TAPF, de TAPB et de TAKE déterminées par les trois techniques électrochimiques sont représentées respectivement sous forme d'histogrammes sur les figures 5.18-5.21. Ces histogrammes montrent que les trois méthodes (EIS, Rp et Tafel) donnent pratiquement les mêmes valeurs d'efficacité, ce qui prouve que la méthode transitoire (EIS) est en parfait accord avec les méthodes stationnaires (Rp et Tafel).

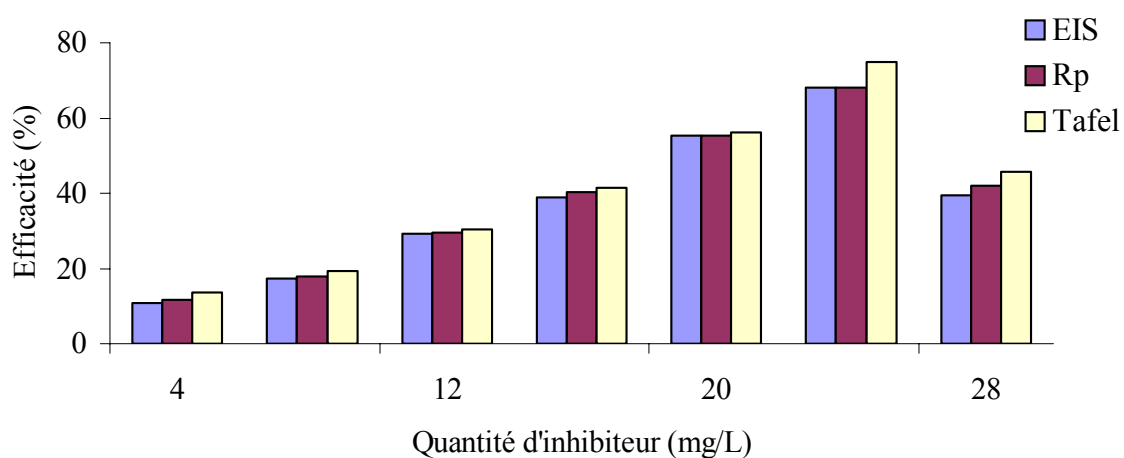


Figure 5.18. Comparaison entre les efficacités, déterminées par EIS, Rp et Tafel, pour différentes quantités de TAGA.

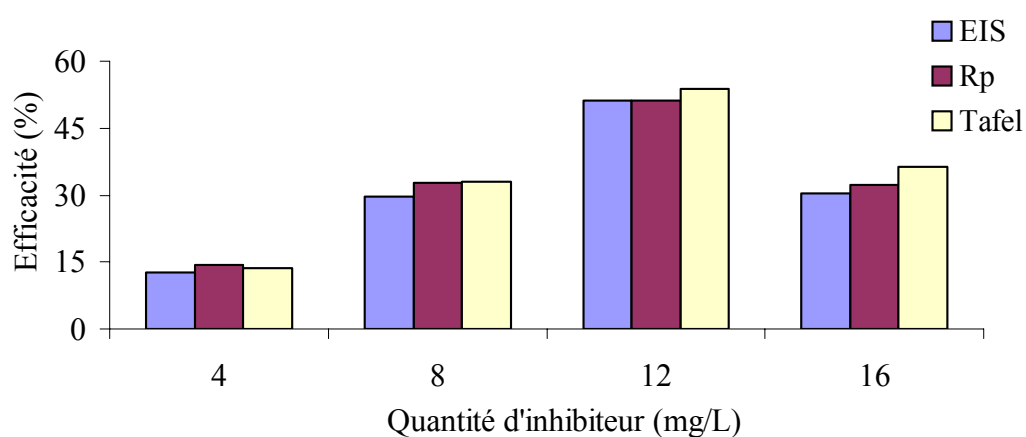


Figure 5. 19. Comparaison entre les efficacités de TAPF déterminées par EIS, Rp et Tafel

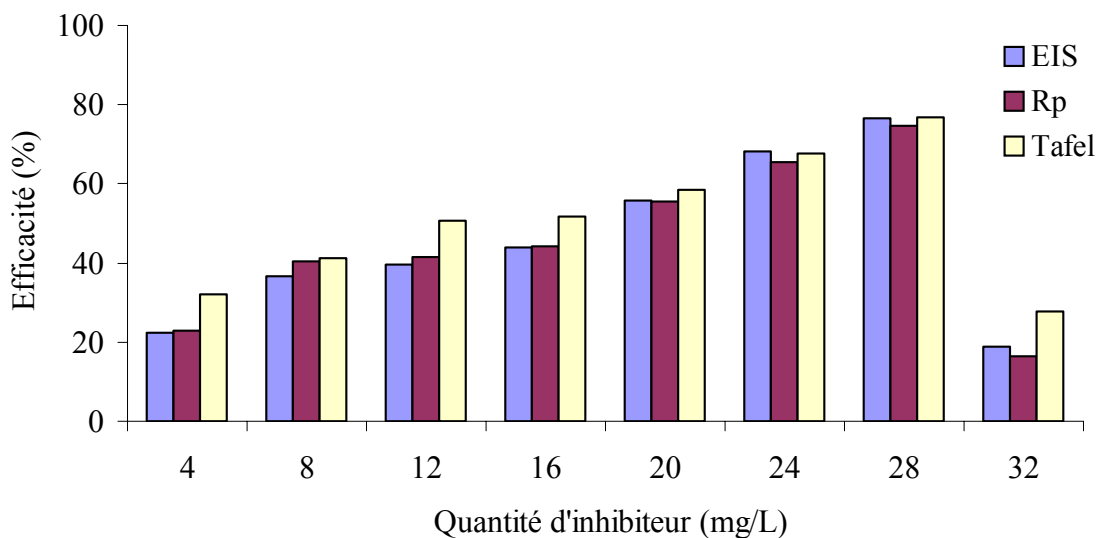


Figure 5.20. Comparaison entre les efficacités de TAPB déterminées par EIS, Rp et Tafel

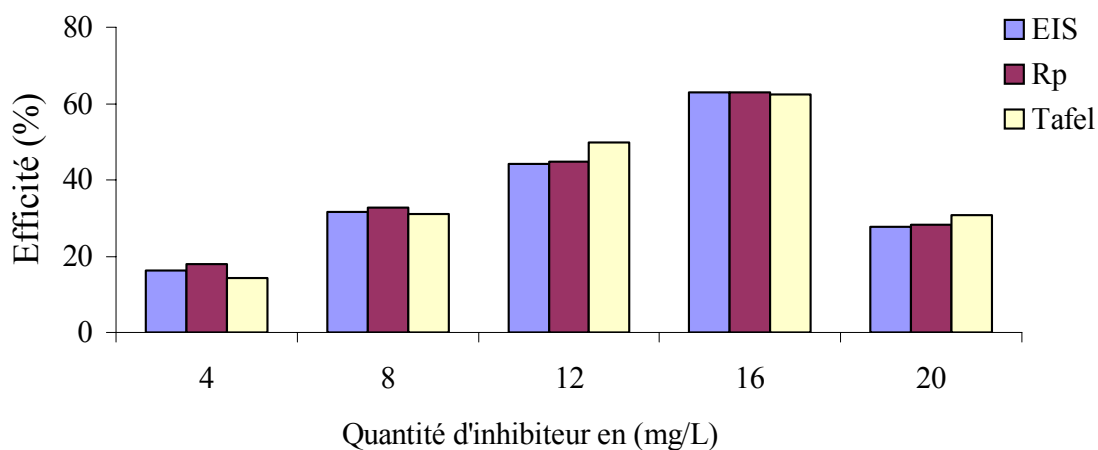


Figure 5.21. Comparaison entre les efficacités de TAKE déterminées par EIS, Rp et Tafel, pour différentes quantités de TAKE.

5.2.6 Isothermes d'adsorption

Si l'adsorption des espèces inhibitrices à l'interface métal/solution constitue le mode d'action principalement responsable de l'inhibition de corrosion de l'acier, plusieurs

isothermes d'adsorption peuvent être testées afin de juger de leur pertinence à décrire l'interaction entre inhibiteur et surface métallique, au moins à un niveau phénoménologique. Parmi les isothermes proposées telles que celle de Frumkin, de Temkin, et de Langmuir, etc. et dont on a testé la validité du modèle par rapport au comportement de notre système, seules les isothermes de Frumkin, et de Temkin ont vérifié la convenance des hypothèses considérées à l'égard des interactions, substances synthétisées-surface métallique.

En effet, pour le TAGA, le TAPF et le TAKE, la variation de $\ln [\theta / (1-\theta).C]$ en fonction du taux de recouvrement θ est linéaire selon l'équation :

$$\ln [\theta / C (\theta-1)] = \ln K + 2.a.\theta$$

Ce qui certifie que ces inhibiteurs s'adsorbent sur la surface métallique selon le modèle de Frumkin. Les figures 5.22, 5.23 et 5.25 représentent cette variation. Cependant, la figure 5.24 montre la variation du taux de recouvrement θ en fonction de $\ln C$ de l'inhibiteur TAPB dans le domaine des concentrations étudiées selon l'équation ci-dessous.

$$\exp (-2 a \theta) =KC$$

On constate que cette variation est linéaire, ce qui indique que l'isotherme d'adsorption de Temkin s'avère appropriée pour expliquer l'interaction TAPB-métal.

Les valeurs des constantes (a et K) correspondantes, selon chaque modèle d'adsorption ou isotherme, tirées des linéarités vérifiées sont données dans le tableau 5.15. Une représentation des isothermes, de Frumkin et de Temkin, avec un coefficient de corrélation proche de 1 confirme la validité des modèles ainsi testés et approuve le fait que les inhibiteurs synthétisés agissent effectivement par un mécanisme d'adsorption.

Tableau 5.15 Les valeurs de a et K des inhibiteurs synthétisés.

Inhibiteur	TAGA	TAPF	TAPB	TAKE
a	1,01575	1,1332	-1,9297	0,8350
K 10^{-3}	7,550	8,546	169,6	11,40

Selon Stoyavo et al [89], l'applicabilité des isothermes d'adsorption de Frumkin et de Temkin vérifie l'hypothèse de la formation d'une couche monomoléculaire uniforme sur une surface métallique hétérogène. Ils ajoutent que l'isotherme de Temkin, en particulier, plaiderait en faveur d'une action du type chimisorption des molécules d'inhibiteur. Benchekroun et Dalard [34] rapporte que ce mode d'action (adsorption) est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

Par ailleurs, une valeur négative de la constante d'attraction (a) traduit apparemment une interaction du type répulsif entre les espèces « organiques » adsorbées à la surface [90]. En outre, l'écart de la pente de l'isotherme par rapport au coefficient de corrélation unité est souvent interprété par le fait que les espèces occupent plus ou moins, à l'interface métal/solution, des emplacements typiques d'adsorption [84].

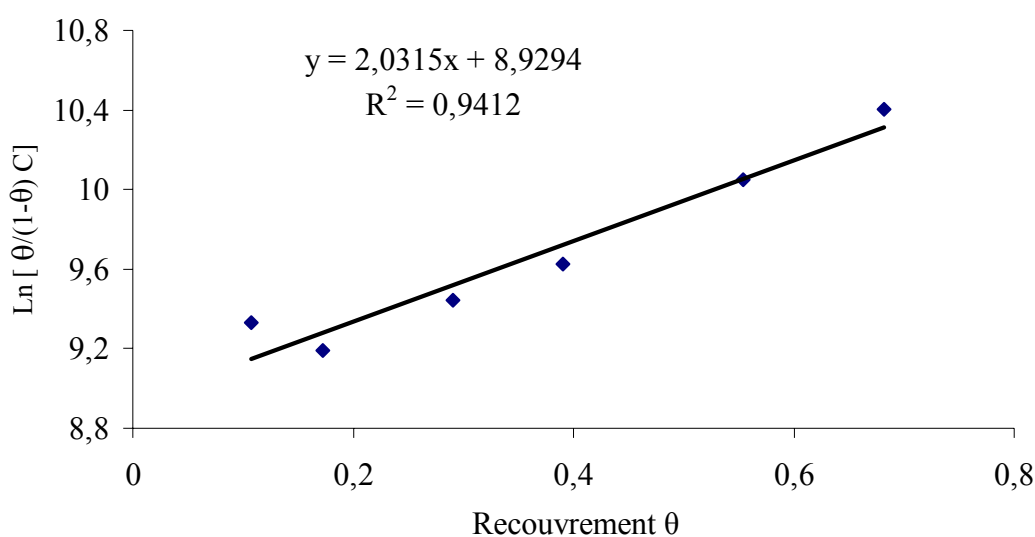


Figure 5.22. Courbe d'isotherme de Frumkin dans le cas du TAGA

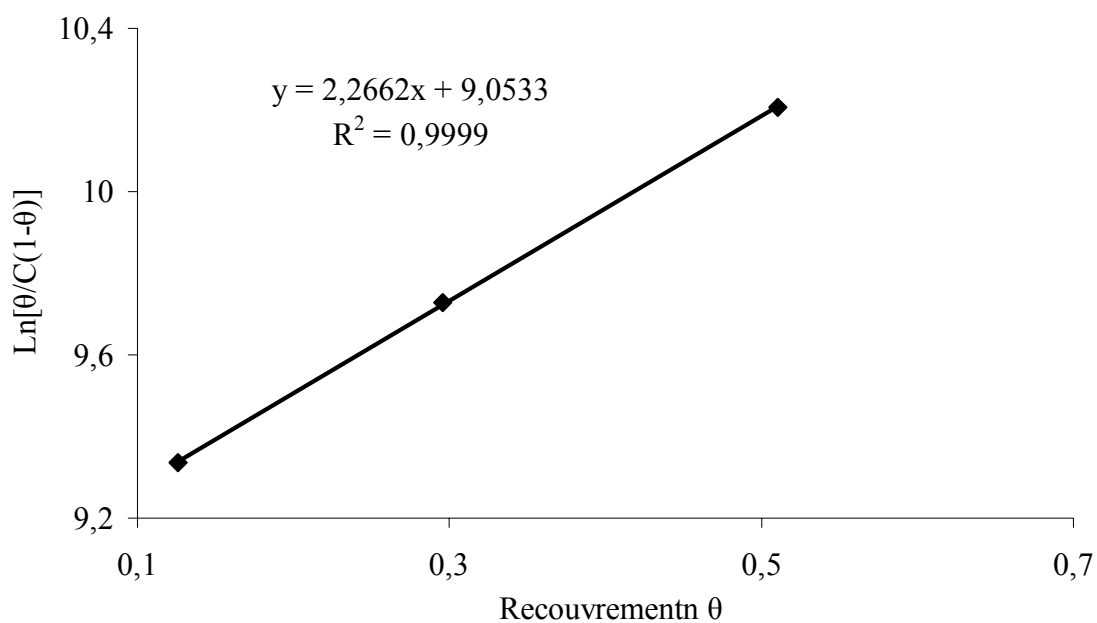


Figure 5.23. Courbe d'isotherme de Frumkin de TAPF

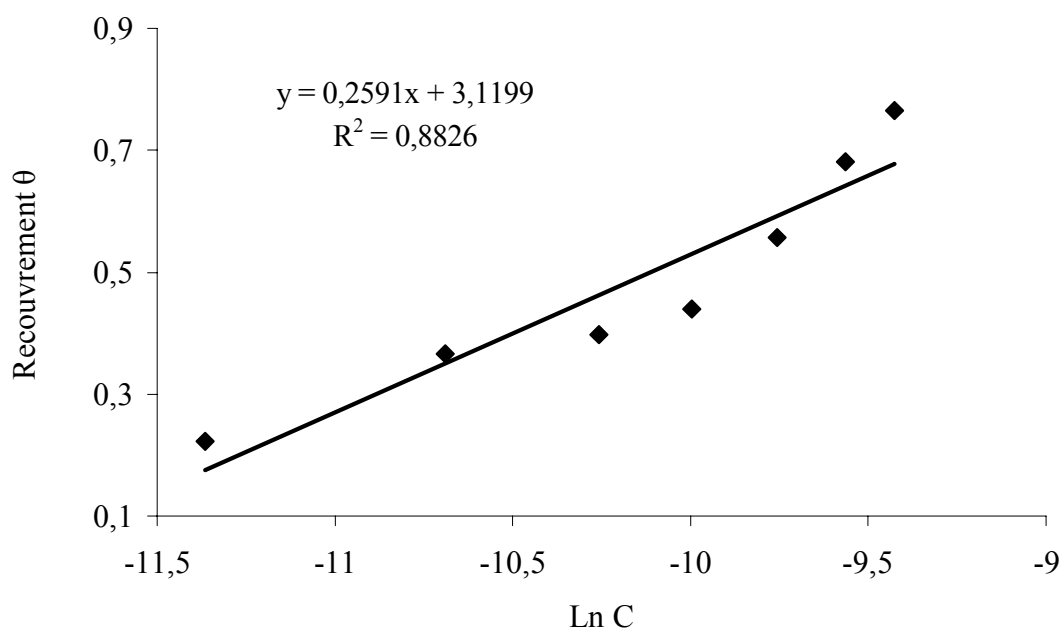


Figure 5.24. Courbe d'isotherme de Temkin pour TAPB

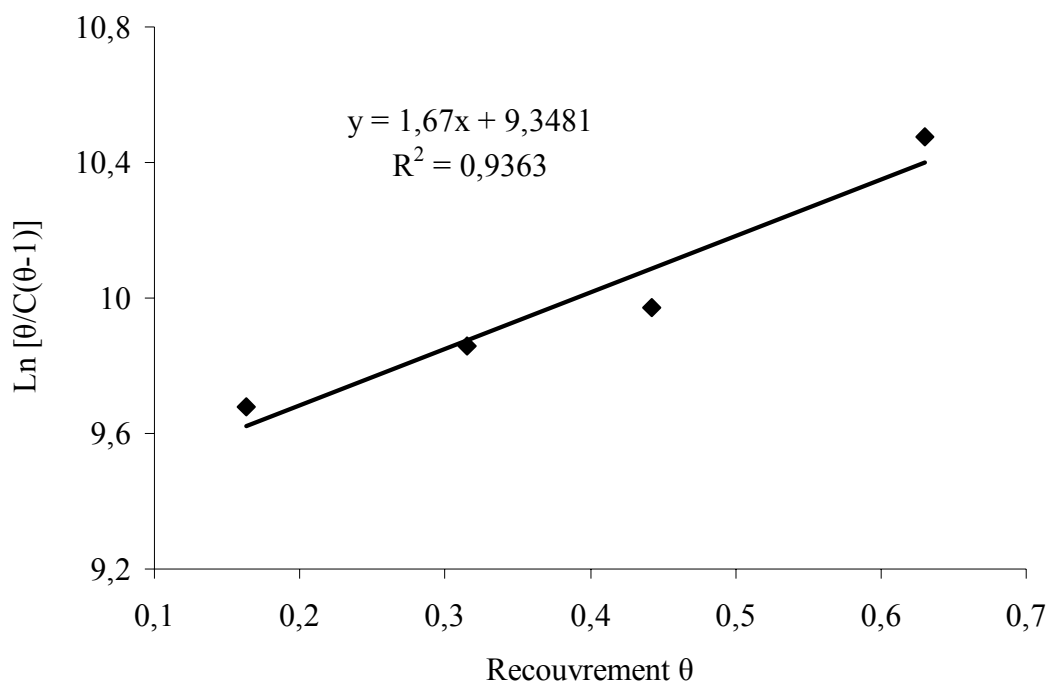


Figure 5.25. Courbe d'isotherme de Frumkin pour TAKE

5.2.7. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

Afin d'examiner le comportement du système en fonction de la températures, de déterminer son énergie d'activation et son énergie libre d'adsorption, on a réalisé des essais avec une quantité de 12 mg/l pour chaque inhibiteur, à différentes températures dans l'intervalle 30-60°C. Les valeurs du potentiel de corrosion, de la densité de courant de corrosion et de l'efficacité, évaluées par la méthode de la résistance de polarisation R_p , en absence et en présence de TAGA, TAPF, TAPB et TAKE respectivement, sont regroupées dans le tableau 5.16.

Il apparaît que l'efficacité des quatre inhibiteurs diminue d'une manière significative avec l'accroissement de la température. Cette détérioration de l'efficacité est due éventuellement à une désorption des molécules du tensioactif, adsorbées à la surface métallique à des températures moins élevées. Des comportements similaires ont été observés avec les dérivés d'oxadiazoles aromatiques en milieu acide [81], et avec le dodecylbenzene sulfonâtes de sodium dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium [88], lesquels ont été attribuée, dans ces conditions, à une adsorption de type physique.

5.2.7.1. Détermination de l'énergie d'activation apparente

Dans le cas de la corrosion du fer en milieu acide, on utilise généralement l'équation d'Arrhenius (1.1), pour rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion [34].

$$V_{\text{corr}} = A \exp (- E_a / RT)$$

Les pentes d'Arrhenius déterminées graphiquement à partir de la figure 5.26 nous ont permis d'estimer l'énergie d'activation dont les valeurs sont représentées dans le tableau 5.17.

A l'examen de ces valeurs, on peut remarquer, pour la concentration de 12 mg/l testée, que l'énergie d'activation E_a est plus élevée en présence d'inhibiteur qu'en son absence quelque soit sa nature. Il est admis [32] qu'une adsorption physique de molécules organiques à la surface métallique donne toujours lieu à un écart similaire, du même ordre de grandeur ou parfois encore plus faible.

Aussi on doit tenir compte de l'adsorption des ions de chlorure et des molécules d'eau, qui sont caractérisés habituellement par une adsorbabilité forte vis à vis du métal, et qui peuvent intervenir dans l'expression générale de l'énergie d'adsorption.

Tableau 5.16. Influence de la température sur le potentiel de corrosion, la densité de corrosion et l'efficacité des différents inhibiteurs synthétisés.

T (°C)	30	40	50	60
	Ecorr (mV/ECS)			
Sans	-736,4	-750,3	-755,4	-755,8
TAGA	-741,5	-746,7	-742,0	-745,5
TAPF	-753,1	-746,6	-754,7	-757,1
TAPB	-746,4	-744,2	-752,2	-745,5
TAKE	-744,4	-744,2	-754,1	-755,5
	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
Sans	70,85	100,4	142,0	186,4
TAGA	50,04	74,33	110,1	151,0
TAPF	34,61	68,77	94,69	137,0
TAPB	41,36	89,92	125,1	164,5
TAKE	39,09	87,15	123,6	165,6
	Efficacité E(%)			
TAGA	29,37	25,96	22,46	18,99
TAPF	51,15	31,50	33,31	26,50
TAPB	41,62	10,14	11,90	11,75
TAKE	44,82	13,25	12,95	11,16

Tableau 5.17. Energie d'activation E_a (kJ mol^{-1}) et énergie libre d'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ mol^{-1}) de X60 en absence et en présence de 12 mg/l des inhibiteurs synthétisés.

Inhibiteur	Sans	TAGA	TAPF	TAPB	TAKE
E_a (KJ/mol)	27,22	31,06	37,39	37,69	39,44
$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ mol^{-1})	/	-32,59	-32,90	-40,43	-33,63

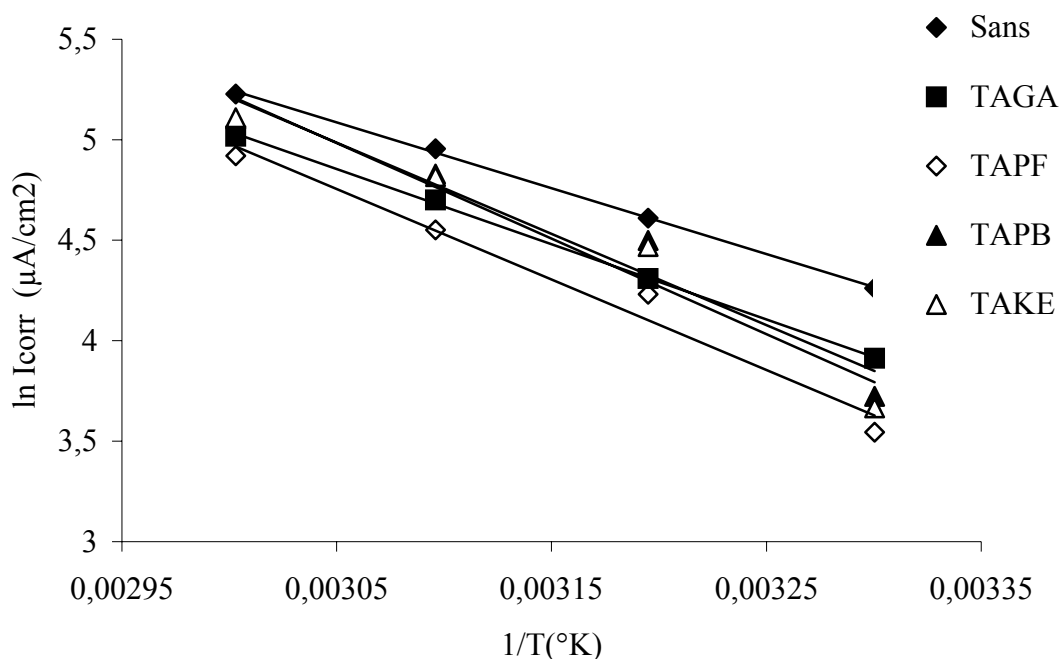


Figure 5.26. Variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence d'une quantité de 12 mg/l des différents inhibiteurs

5.2.7.2. Détermination de l'enthalpie libre d'adsorption

La constante d'équilibre du processus d'adsorption, déterminée à partir des isothermes, est liée à l'enthalpie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par la relation (2.5) :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - R.T \ln (55,5.K)$$

Les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues sont mentionnées dans le tableau 5.17.

Il est intéressant de rappeler que l'énergie libre d'adsorption des agents tensioactifs à l'interface solide-liquide peut être considérée comme étant la somme de plusieurs termes, tels que l'énergie de liaison d'hydrogène, l'énergie des interactions électrostatiques, l'énergie d'interactions hydrophobiques et celles des interactions spécifiques comme la formation de liaisons covalentes [87]. Et que une valeur négative de ΔG°_{ads} traduit éventuellement une adsorption spontanée des inhibiteurs à la surface de l'acier [27].

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{H}} + \Delta G^{\circ}_{\text{elec}} + \Delta G^{\circ}_{\text{hydrophobe}} + \Delta G^{\circ}_{\text{specific}} + \dots \quad (5.1)$$

En outre, l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ semble donner des indications sur la nature physique ou chimique de l'adsorption [91]. En effet un classement des types d'adsorption a été établi en fonction de la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$. Des valeurs supérieures à -20 kJ.mol^{-1} sont considérées être favorables à une adsorption physique, alors que des valeurs inférieures à -40 kJ.mol^{-1} sont au contraire favorables à une adsorption chimique. Les valeurs intermédiaires seront par conséquent appropriées à une adsorption mixte.

Il apparaît à la lecture des valeurs déterminées de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ que le processus d'adsorption est spontané dans l'ordre suivant : TAPB > TAKE > TAPF > TAGA. Aussi, selon le classement précédent nous pouvons déduire que le mode d'action de nos inhibiteurs se caractérise par une adsorption du type mixte, autrement dit une adsorption plutôt physique, consécutive à la formation de liaisons plus ou moins fortes mais de nature physique.

5.2.8. Conclusion

En conclusion de cette partie, il ressort de l'étude électrochimique les constatations suivantes :

- ❖ Le potentiel de repos pris par le métal dans la solution considérée reste pratiquement stable en absence et en présence de différents inhibiteurs quelle que soit leur concentration.
- ❖ Les trois techniques employées sont en parfait accord. Les valeurs obtenues de l'efficacité pour chaque inhibiteur sont du même ordre de grandeur.
- ❖ Les quatre produits synthétisés possèdent un pouvoir inhibiteur intéressant vis-à-vis de la corrosion uniforme de l'acier X60 dans le milieu considéré. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir dans le sens TAPF < TAKE < TAGA < TAPB.

- ❖ Ces inhibiteurs agissent par adsorption, et vérifient les isothermes, de Temkin pour TAPB et de Frumkin pour TAGA, TAKE et TAPF.
- ❖ Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'enthalpie libre d'adsorption déterminées semblent être favorables à une adsorption du type mixte, c-à-d à une adsorption plutôt physique avec la formation de fortes liaisons physiques entre le métal et les substances inhibitrices.

5.3. Relation entre efficacité inhibitrice et propriétés des produits pétroliers :

A partir de produits bruts à savoir GA, PF, PB et KE qui se différencient par les pourcentages en aromatiques, naphthéniques et paraffiniques, auxquels on a fait subir une sulfonation par l'oléum, nous avons pu obtenir des produits de synthèse riches en matière tensioactive. Les produits obtenus sont TAPF, TAKE, TAGA et TAPB. Rappelons que la sulfonation est une substitution électrophile aromatique.

Après caractérisation, chaque produit est défini par ses caractéristiques ou propriétés propres, en particulier : la CMC, la solubilité, le pourcentage en familles d'hydrocarbures et le pourcentage en matière active.

L'étude électrochimique du comportement de l'acier X60 dans une solution 3% NaCl de pH 3, en présence de ces inhibiteurs, a montré que leur efficacité augmente dans le sens TAPF < TAKE < TAGA < TAPB, et que le mode d'action semble bien être par adsorption d'espèces chimiques présentes finalement dans les produits de synthèse obtenus.

Par ailleurs, Il s'avère qu'une relation étroite, entre les propriétés physicochimiques des produits synthétisés et l'efficacité d'inhibition, semble se confirmer à l'examen de l'évolution de celle-ci avec : la CMC, la solubilité, le pourcentage en famille d'hydrocarbures et la teneur en matière tensioactive ; ce qui expliquerait en particulier le changement du pouvoir inhibiteur, d'un produit à un autre, et son évolution en fonction du temps d'immersion.

5.3.1- Relation entre efficacité et concentration en produit synthétisé

L'examen de l'évolution de l'efficacité inhibitrice de nos produits en fonction de la quantité injectée, figure 5.27, met en évidence l'existence d'une valeur limite optimale

pour chaque produit. A chaque fois que le produit ait une efficacité meilleure sa concentration optimale est plus élevée. Une autre courbe représentant l'efficacité en fonction de la concentration optimale pourrait en être extraite. Elle évoluerait dans le sens TAPF, TAKE, TAGA, et en fin TAPB.

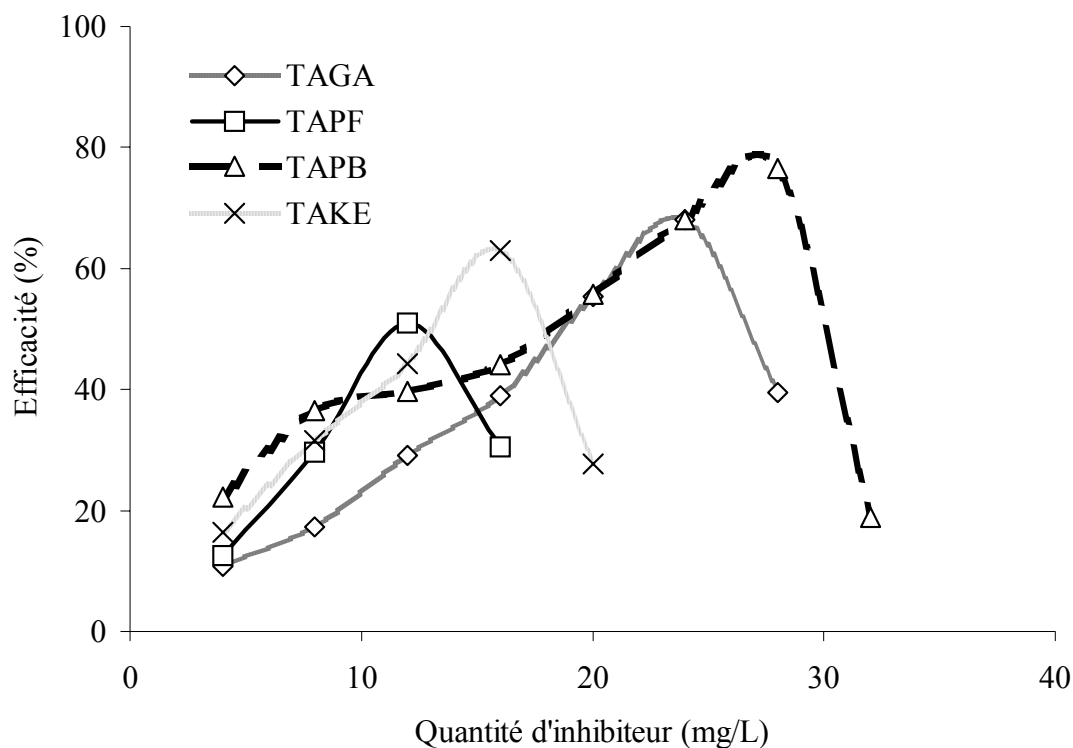
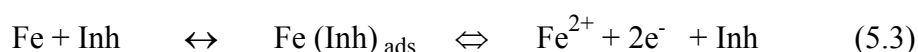


Figure 5.27. Variation de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de la concentration

Ce comportement donc peut être expliqué par l'existence d'une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale [34]. En effet, Selon Branzoia [90], le processus d'inhibition s'explique par la formation d'un film adsorbé à la surface selon les équilibres suivants :



Ces équilibres permettent d'interpréter la faible efficacité, à de faibles concentrations, par l'insuffisance, de la quantité de $\text{Fe}(\text{Inh})_{\text{ads}}$ formée, à couvrir l'ensemble de la surface du substrat. En outre, comparées à la CMC, des concentrations

relativement faibles donnent lieu selon Osman et al [86], à une efficacité d'inhibition minimale. Dans ce domaine, la tension interfaciale suit l'équation de Gibbs et la vitesse d'adsorption serait par conséquent suffisamment réduite.

L'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique s'effectue, en fait, par fixation de la partie hydrophile, alors que la partie hydrophobe, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active en s'orientant vers le milieu aqueux ou en se rangeant parallèlement à la surface (figure 5.28.a). En augmentant la concentration de nos inhibiteurs, leur efficacité augmente car le taux de recouvrement augmente. En effet, à une concentration supérieure à la CMC, l'effet inhibiteur augmente rapidement où des hémimicelles ainsi que des admicelles sont formées à la surface comme illustré sur la figure 5.28.b.

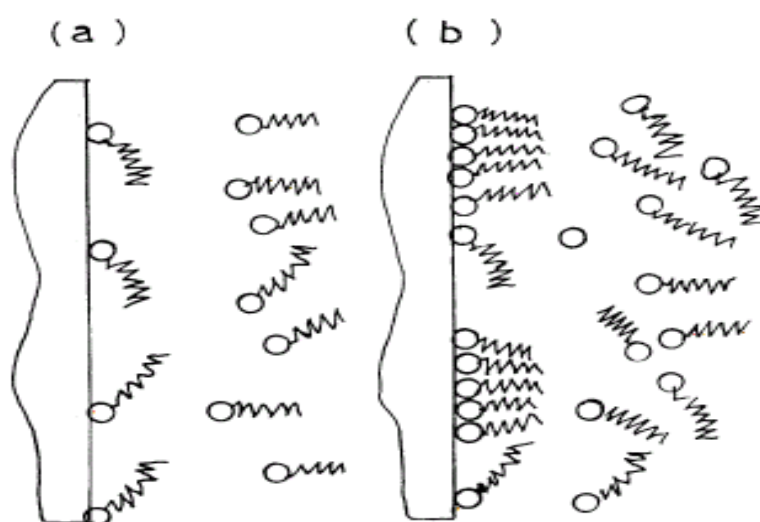


Figure 5.28. Adsorption des inhibiteurs sur une surface métallique

(a) adsorption des molécules tensioactives à faible concentration.

(b) adsorption des molécules tensioactives à une concentration plus élevée.

Toutefois, à des concentrations encore plus grandes l'efficacité chute, la formation, semble-t-il, d'agrégats micellaires mais hémicylindrique [82] serait responsable de la désorption de ces produits inhibiteurs. Car de telles dispositions affaiblissent l'interaction entre inhibiteur et métal, et facilite le remplacement de l'adsorbant par l'eau ou par les ions agressifs. En s'éloignant donc de la CMC, l'inhibiteur se désorbe et son retour au sein de la solution est vraisemblablement plus favorisé.

5.3.2 Relation entre efficacité et concentration micellaire critique, CMC

L'évolution de l'efficacité des produits élaborés avec la CMC est représentée sur la figure 5.29. Il est intéressant de constater que l'efficacité de nos produits augmente avec l'augmentation de leur concentration micellaire critique et que la valeur de la CMC déterminée pour chaque inhibiteur est souvent inférieure, ou parfois égale, à celle de sa concentration optimale.

Ce comportement s'avère en parfait accord avec ce qui est relaté au paragraphe précédent. En effet, il traduit le fait qu'avec l'augmentation de la CMC la plage des concentrations efficaces s'élargit encore, avant d'atteindre la limite de la formation d'agrégats micellaires hémicylindrique où l'efficacité chute. Et d'autre part, il confirme que même à des concentrations plus élevées que la CMC, l'efficacité augmente finalement d'une manière significative [86].

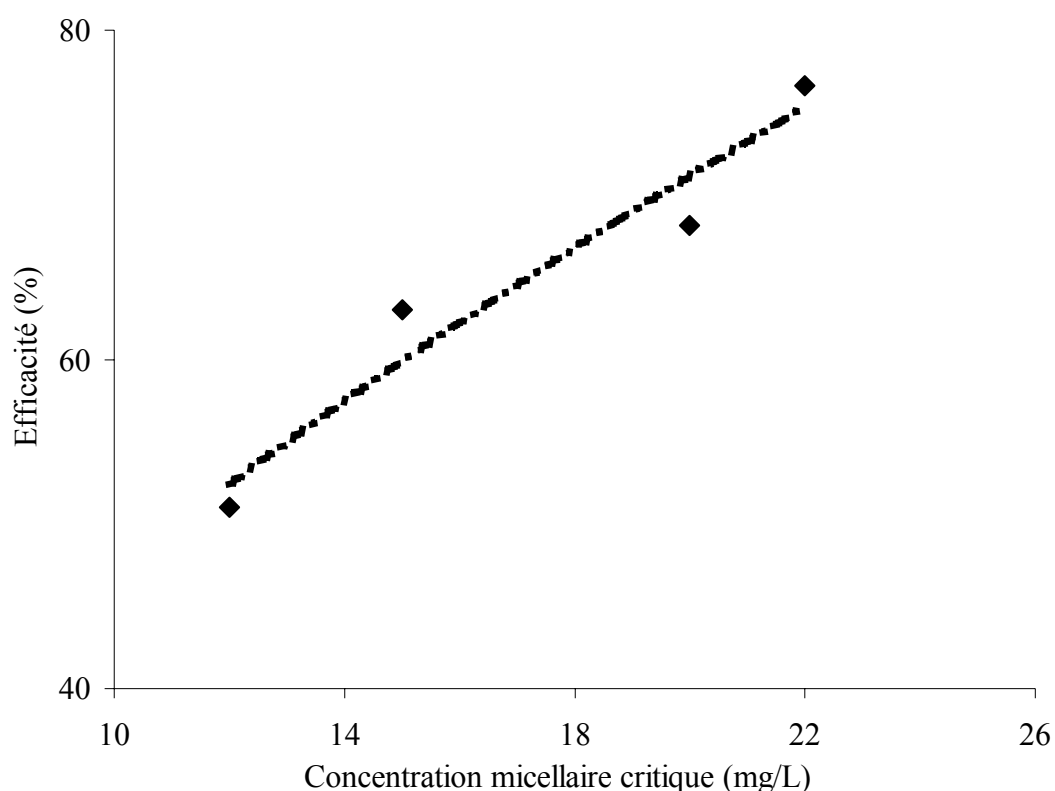


Figure 5.29. Evolution de l'efficacité avec la CMC des produits synthétisés

5.3.3 Relation entre efficacité et solubilité

L'évolution de l'efficacité des inhibiteurs synthétisés en fonction de leur solubilité est représentée sur la figure 5.30. Cette figure montre que l'efficacité des produits élaborés croît avec leur solubilité. Également on s'aperçoit que la solubilité évolue dans le même sens que la concentration micellaire critique, plus la solubilité est importante plus la CMC est élevée. En fait le phénomène de solubilisation dépend de l'importance relative des parties hydrophiles et hydrophobes du produit synthétisé [92,93], laquelle intervient encore directement dans le processus de micellisation.

Aussi, on relève qu'à solubilités comparables, les efficacités sont proches. C'est le cas du TAGA et TAKE.

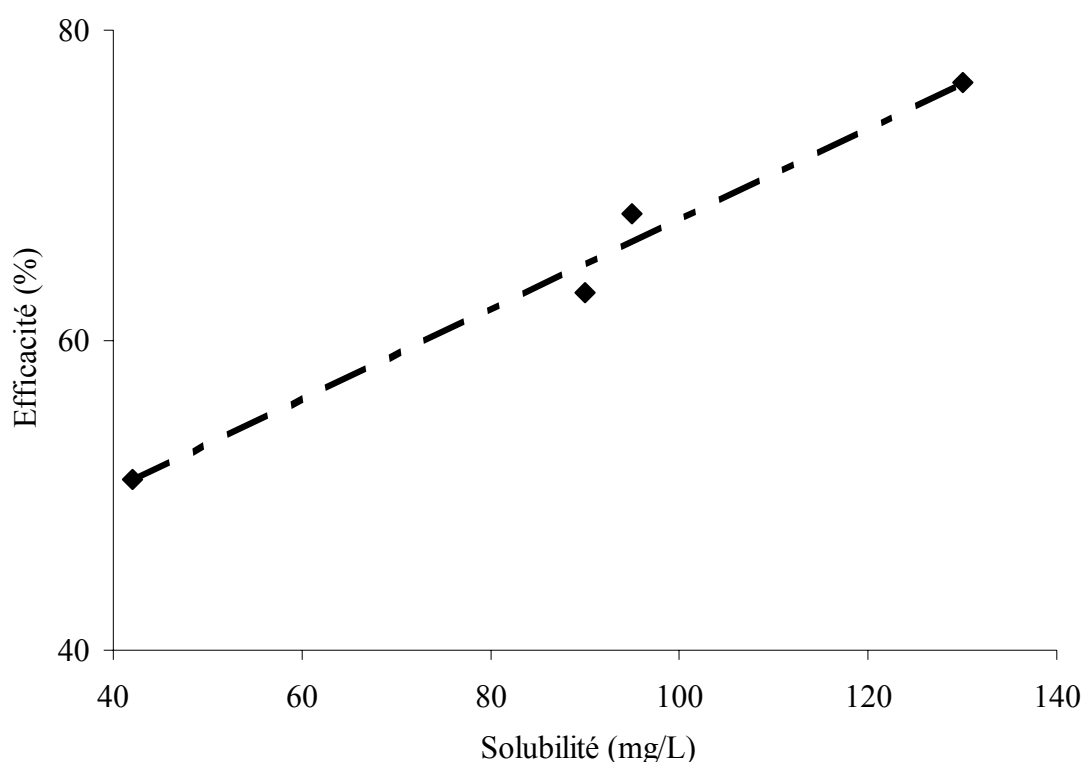


Figure 5.30. Evolution de l'efficacité avec la solubilité des produits synthétisés

5.3.4. Relation entre efficacité et pourcentages en aromatiques, naphthéniques et paraffiniques des produits bruts

La teneur en famille des hydrocarbures aromatiques, naphthéniques et paraffiniques semble jouer un rôle essentiel sur le comportement de nos inhibiteurs et leur efficacité. La figure 5.31 montre que plus les pourcentage, surtout en paraffiniques et d'un degré moindre en naphthéniques, augmentent, et simultanément, par voie de conséquence, le pourcentage en aromatiques diminue, plus l'inhibiteur jouit d'une capacité supérieure de protection.

Egalement, on a remarqué que l'apparence du produit, récolté après synthèse, est apparemment en rapport avec l'efficacité. Cette apparence serait en relation avec les teneurs en familles d'hydrocarbures pour chaque produit. En effet plus l'aspect du produit est sombre foncé plus l'efficacité est meilleure. Les produits sont classés par ordre décroissant d'efficacité tel que dans les images de la figure 4.7.

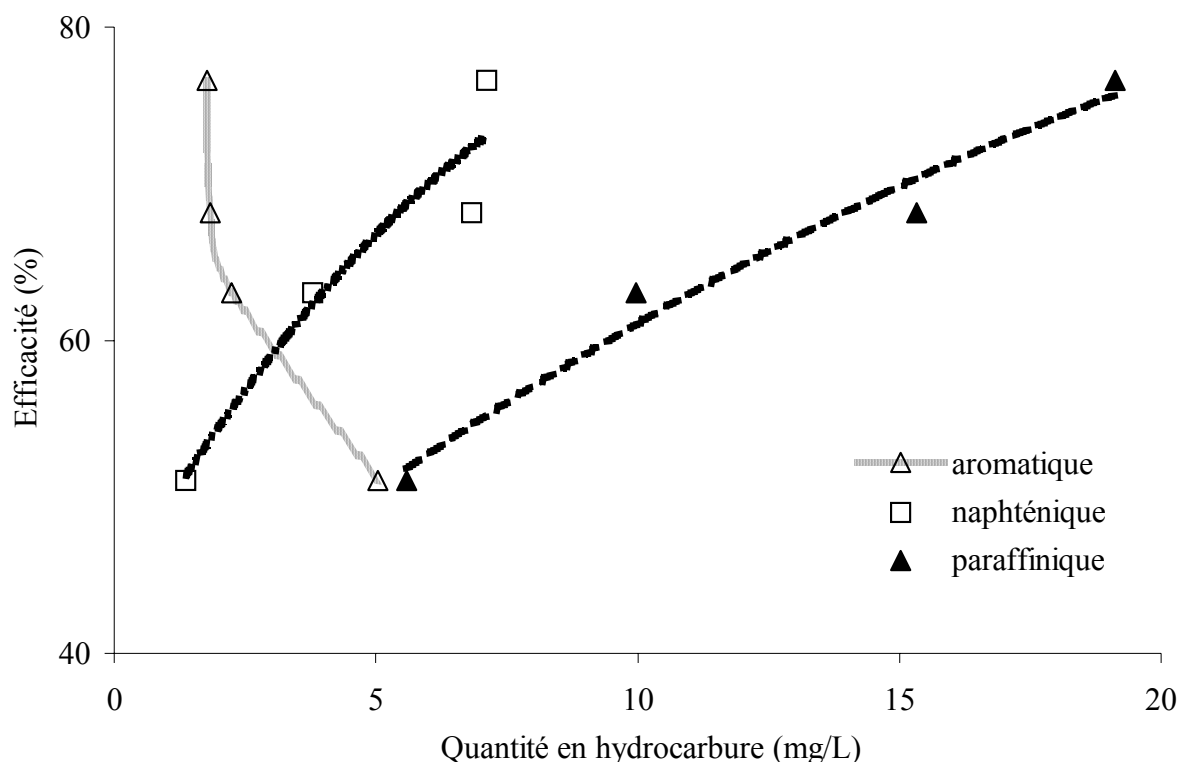


Figure 5.31. Evolution de l'efficacité avec les teneurs en familles des hydrocarbures

5.3.5 Relation entre efficacité et teneur en matière active

La figure 5.32 donne l'évolution de l'efficacité en fonction de la teneur en matière active des produits obtenus. On note que toute augmentation du pourcentage en matière active est associée à une diminution de l'efficacité de ces produits.

La méthode ndpa utilisée pour déterminer le pourcentage en matière active est propre aux sulfonates. Elle ne révèle que la présence du groupe sulfonique attaché au cycle aromatique sans donner des indications sur la nature des autres composés. Néanmoins, la présence de sous produits de réaction, détectés par IR, peut être responsable de l'évolution de l'efficacité par un effet de synergie. Aussi, La présence, dans les produits pétroliers à l'état brut, de composés soufrés tels que les mercaptants, les alkylthiophènes, les benzothiophènes, les dibenzothiophènes, etc., de composés azotés tels que la pyridine, la quinoléine, la pyrole, etc., et/ou des oléfines, peut apporter un effet avantageux à l'efficacité inhibitrice des produits synthétisés. D'autres facteurs peuvent aussi influencer

l'adsorption en particulier : l'effet stérique, l'orientation, la polarisabilité des molécules inhibitrices et la charge de la surface du métal.

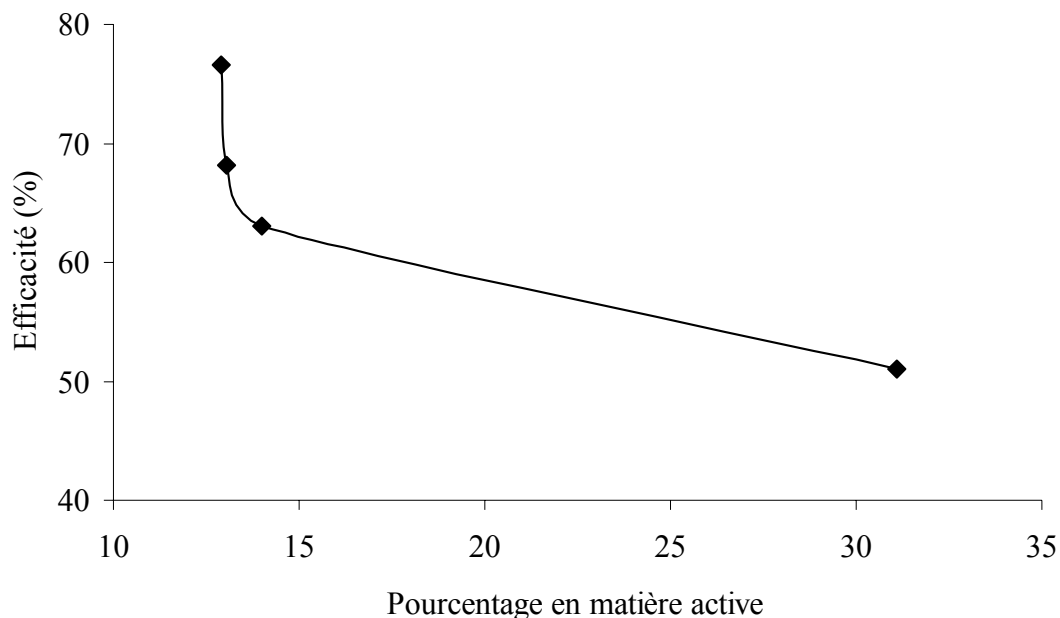


Figure 5.32. Evolution de l'efficacité avec le pourcentage en matière active

Finalement, la présence de la matière active synthétisée aurait beaucoup plus un rôle de solubilisation, de nos produits dans la solution aqueuse, qu'un rôle d'inhibition de la corrosion. Cette dernière est influencée surtout par la présence et la teneur en hydrocarbure paraffiniques. Plus la quantité de composés paraffiniques est importante plus l'efficacité inhibitrice est meilleure. Par contre, la matière active est un indicateur de composés aromatiques, dont la présence défavoriserait le pouvoir inhibiteur de nos produits vis à vis de la corrosion.

En conclusion, suite à cette étude il apparaît que les produits synthétisés sont dotés d'une efficacité inhibitrice appréciable et qui dépend de la nature du produit pétrolier brut utilisé. Cette efficacité augmente avec la teneur en paraffiniques et en naphténiques. Aussi les produits obtenus caractérisés par une solubilité et une concentration micellaire critique élevées ont un pouvoir inhibiteur relativement important.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'étudier le pouvoir d'inhibition, de tensioactifs anioniques synthétisés par sulfonation de produits pétroliers bruts, vis à vis de la corrosion acide des aciers. A partir de produits bruts disponibles tels que : le gasoil (GA), le platformat (PF), le pétrole brut (PB) et le kérosène (KE), nous avons pu obtenir des substances tensioactives, nommées respectivement : TAGA, TAPF, TAPB et TAKE, dotées d'un pouvoir inhibiteur intéressant.

Avant l'opération de synthèse, les quatre produits ont été caractérisés par la détermination de paramètres physicochimiques à savoir : la densité, l'indice de réfraction, le point d'aniline et par conséquent les teneurs en familles d'hydrocarbures. Les produits synthétisés obtenus ont été toutefois caractérisés par la détermination de quelques propriétés caractéristiques telles que : la CMC, la solubilité et le pourcentage en matière active d'une part et par des analyses spectroscopiques, IR et UV, d'autre part. Il ressort de cette première partie que la CMC évolue avec la solubilité dans le sens TAPB, TAGA, TAKE et TAPF, et que la teneur en matière active est proportionnelle au pourcentage en aromatiques, dans le produit brut, et inversement aux pourcentages des paraffiniques et naphthéniques.

L'étude du comportement électrochimique de l'acier X60 dans un milieu corrosif, constitué de NaCl 3% à PH 3, à une température de 30°C, en présence de nos inhibiteurs, a montré que les quatre produits synthétisés possèdent un pouvoir inhibiteur remarquable dans le milieu considéré. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir dans le sens TAPF < TAKE < TAGA < TAPB. En terme d'efficacité, ils atteignent des valeurs respectivement de l'ordre : 76,6 ; 68,14 ; 63,03 et 51,04%. En outre, il a été

montré, par analyse et étude des différentes isothermes d'adsorption, que leur mode d'action semble être par adsorption de nature physique.

Par ailleurs, l'examen de la relation entre l'efficacité et les caractéristiques physicochimiques révèle que l'efficacité inhibitrice dépend de la nature du produit pétrolier brut. En effet, Il s'avère que plus la teneur en paraffiniques et en naphthéniques est élevée plus l'efficacité est meilleure. Aussi seuls, parmi les produits synthétisés obtenus, ceux caractérisés par une solubilité et une concentration micellaire critique élevées ont tendance à donner lieu à un pouvoir inhibiteur relativement important.

Finalement, cette étude a permis, par une simple opération de sulfonation de produits bruts locaux, d'aboutir à des substances pourvues d'un pouvoir inhibiteur satisfaisant sans mise en œuvre de moyens importants. Il serait intéressant de compléter cette étude par l'examen approfondie de l'influence de certains paramètres tels que le temps d'immersion, la nature du milieu corrosif et la teneur en paraffiniques (avec d'autres produits), afin de mieux définir et élargir leur domaine d'application. Une autre voie compétitive de synthèse est celle de production de substances cationiques à partir de nos produits bruts qui serait intéressante à explorer en perspectives.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

a	: Paramètre d'interaction moléculaire
ba	: Pente anodique
bc	: Pente cathodique
C	: Concentration de l'inhibiteur dans électrolyte
Cd	: Capacité de la double couche
CMC	: Concentration micellaire critique
E _o	: Amplitude maximale du signal.
E _a	: Energie d'activation du processus de dissolution du métal en
E _{corr}	: Potentiel de corrosion
EIS	: Spectrométrie d'impédance électrochimique
E (%)	: Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
F	: Constante de Faraday (96500 C/mole).
HLB	: Balance hydrophile-lipophile
I _c	: Courant capacitif
I _{corr}	: Courant de corrosion
I _f	: Courant faradique
I _o	: Amplitude maximale du signal résultant
+I et -I	: Effets donneurs et attracteurs inductif
K	: Constante d'équilibre du processus d'adsorption
+M et -M	: Effets donneurs et attracteurs mésomère
t	: Temps (seconde).
T	: Température absolue (K).

R_e	: Résistance ohmique
R_p	: Résistance de polarisation
R_t	: Résistance de transfert de charge
V_{corr}	: Vitesse de corrosion en ($A.m^{-2}$)
Z	: Impédance
Z_f	: Impédance faradique
x	: Proportion du facteur de dimension.
ΔG°_{ads}	: Energie libre d'adsorption
α et β	: Coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.
θ	: Taux de recouvrement.
η_a	: Polarisation.
ω	: Pulsation (rad /seconde).
φ	: Angle de déphasage entre la tension et le courant

APPENDICE B

TABLEAU DE CORRECTION DES DENSITES

Tableau B.1. Tableau de correction des densités

Société de la raffinerie d'Alger
Service technique
NES/NE

Tableau de correction des températures d'après
ASTM.IP petroleum measurement
Tables (metric edition) table 53, london 1953.

$$D_t = D_{15} - a(t-15)$$

Densité à la Température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)	Densité à la Température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)
0,620 - 0,625	0,00097	0,775 - 0,780	0,00073
0,625 - 0,630	0,00096	0,780 - 0,785	0,00073
0,630 - 0,635	0,00095	0,785 - 0,790	0,00072
0,635 - 0,640	0,00094	0,790 - 0,795	0,00072
0,640 - 0,645	0,00093	0,795 - 0,800	0,00071
0,645 - 0,650	0,00092	0,800 - 0,805	0,00070
0,650 - 0,655	0,00092	0,805 - 0,810	0,00069
0,655 - 0,660	0,00091	0,810 - 0,815	0,00069
0,660 - 0,665	0,00090	0,815 - 0,820	0,00069
0,665 - 0,670	0,00089	0,820 - 0,825	0,00068
0,670 - 0,675	0,00089	0,825 - 0,830	0,00067
0,675 - 0,680	0,00088	0,830 - 0,835	0,00067
0,680 - 0,685	0,00087	0,835 - 0,840	0,00067
0,685 - 0,690	0,00087	0,840 - 0,845	0,00066
0,690 - 0,695	0,00086	0,845 - 0,850	0,00066
0,695 - 0,700	0,00086	0,850 - 0,855	0,00066
0,700 - 0,705	0,00085	0,855 - 0,860	0,00065
0,705 - 0,710	0,00084	0,860 - 0,870	0,00065
0,710 - 0,715	0,00083	0,870 - 0,880	0,00064
0,715 - 0,720	0,00083	0,880 - 0,890	0,00064
0,720 - 0,725	0,00082	0,890 - 0,900	0,00064
0,725 - 0,730	0,00082	0,900 - 0,910	0,00064
0,730 - 0,735	0,00081	0,910 - 0,920	0,00064
0,735 - 0,740	0,00080	0,920 - 0,930	0,00064
0,740 - 0,745	0,00079	0,930 - 0,940	0,00063
0,745 - 0,750	0,00079	0,940 - 0,950	0,00063

APPENDICE C
COURBES POUR LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS MICELLAIRES
CRITIQUES

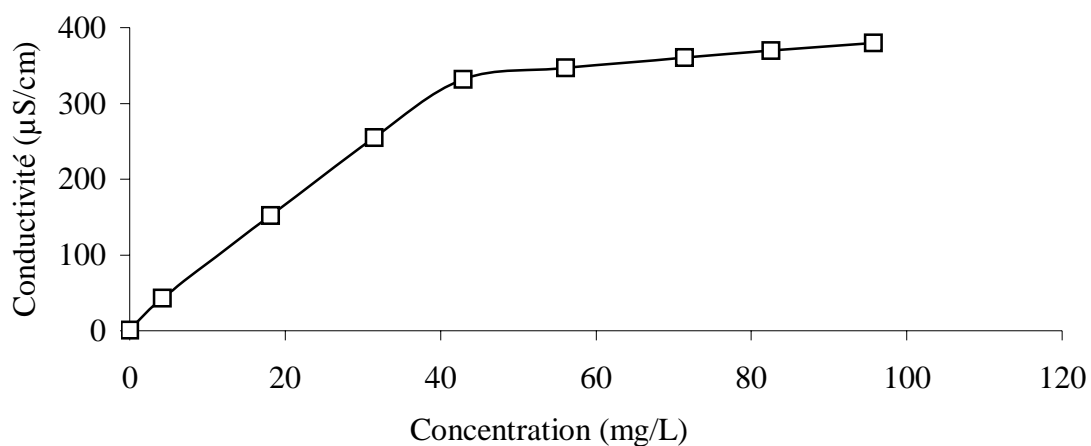


Figure C.1. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du TAGA dans l'eau distillée à 30°C

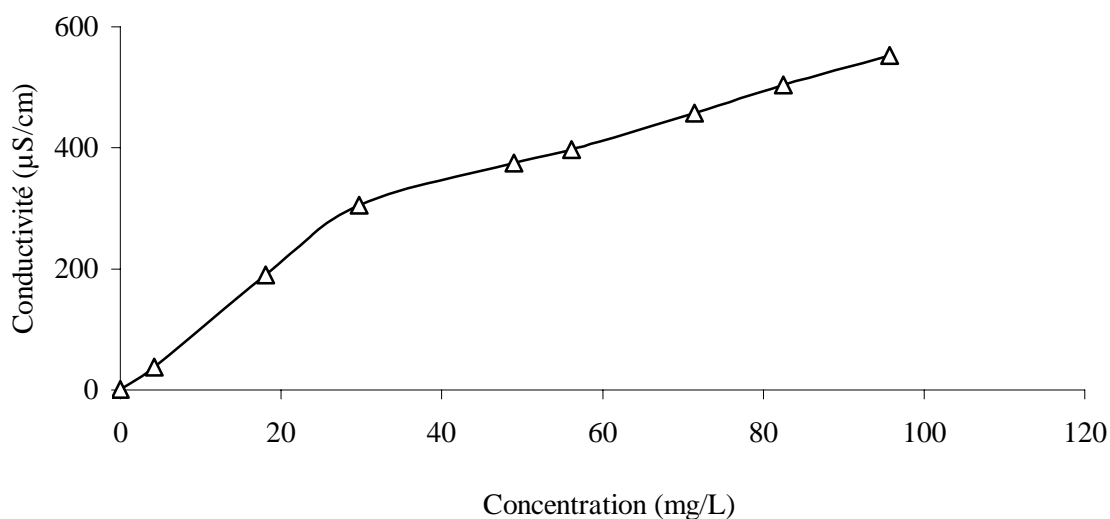


Figure C.2. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du TAPF dans l'eau distillée à 30°C

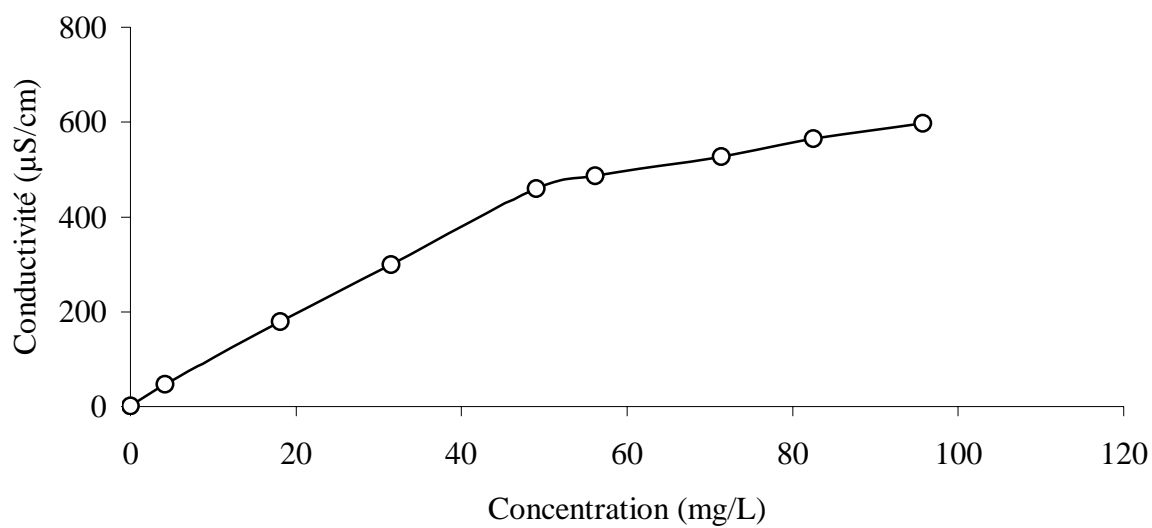


Figure C.3. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du TAPB dans l'eau distillée à 30 °C

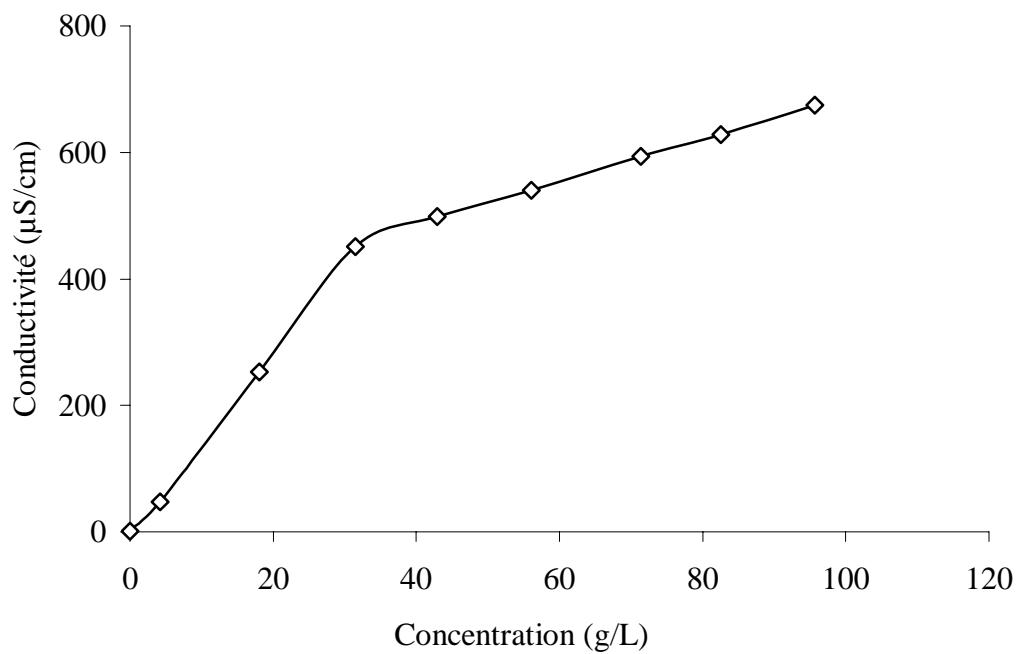


Figure C.4. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du TAKE dans l'eau distillée à 30°C

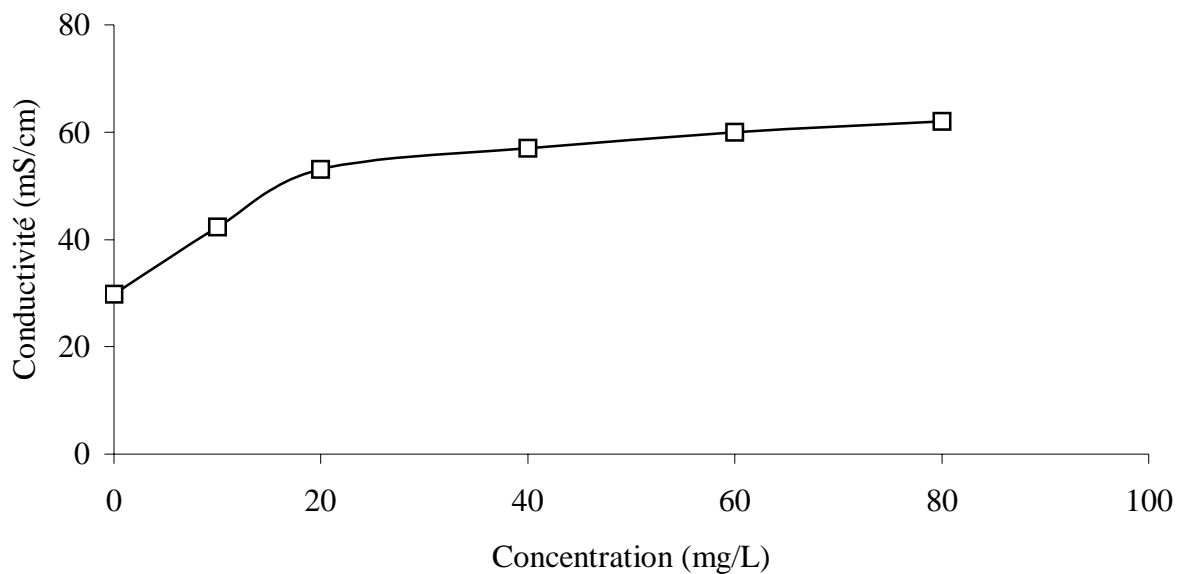


Figure C.5. Variation des conductivités en fonction des concentrations du TAGA dans NaCl 3% à 30°C

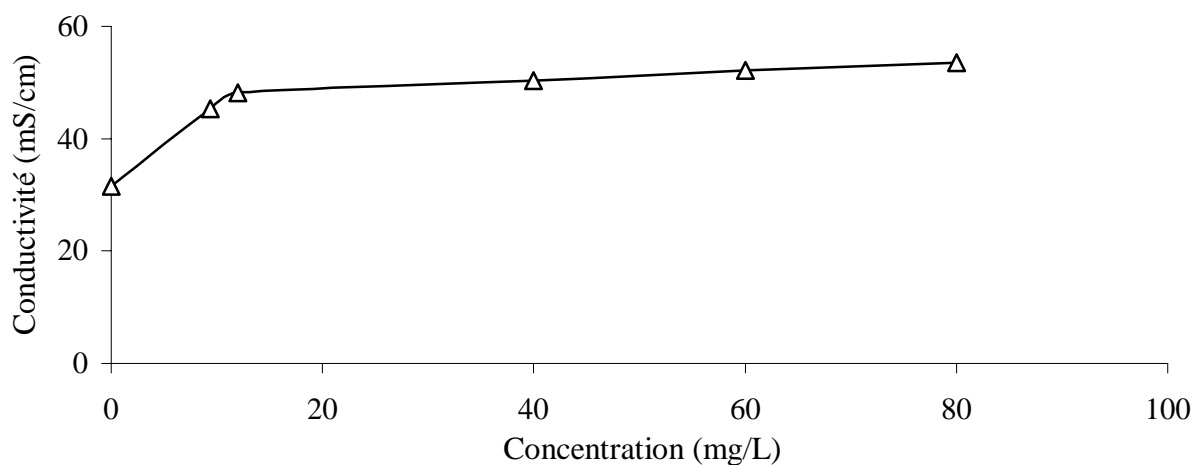


Figure C.6. Variation des conductivités en fonction des concentrations du TAPF dans NaCl 3% à 30°C

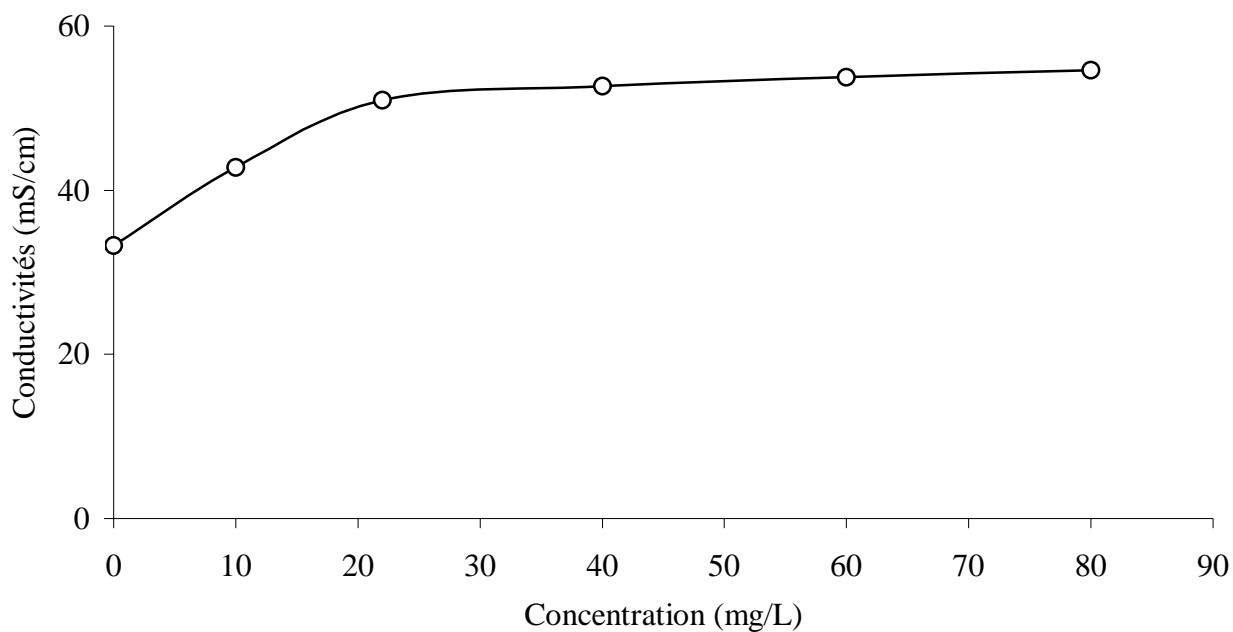


Figure C.7. Variation des conductivités en fonction des concentrations du TAPB dans NaCl 3% à 30°C

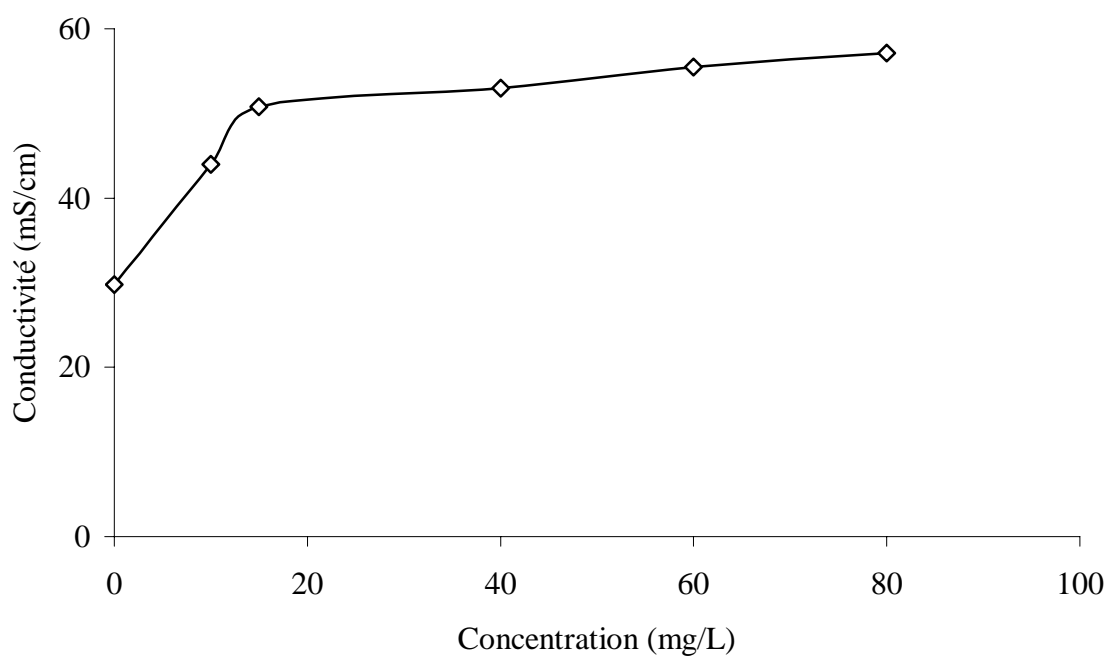


Figure C.8. Variation des conductivités en fonction des concentrations du TAKE dans NaCl 3% à 30°C

APPENDICE D
COURBES D'ETALONNAGE POUR DETERMINER LES SOLUBILITES

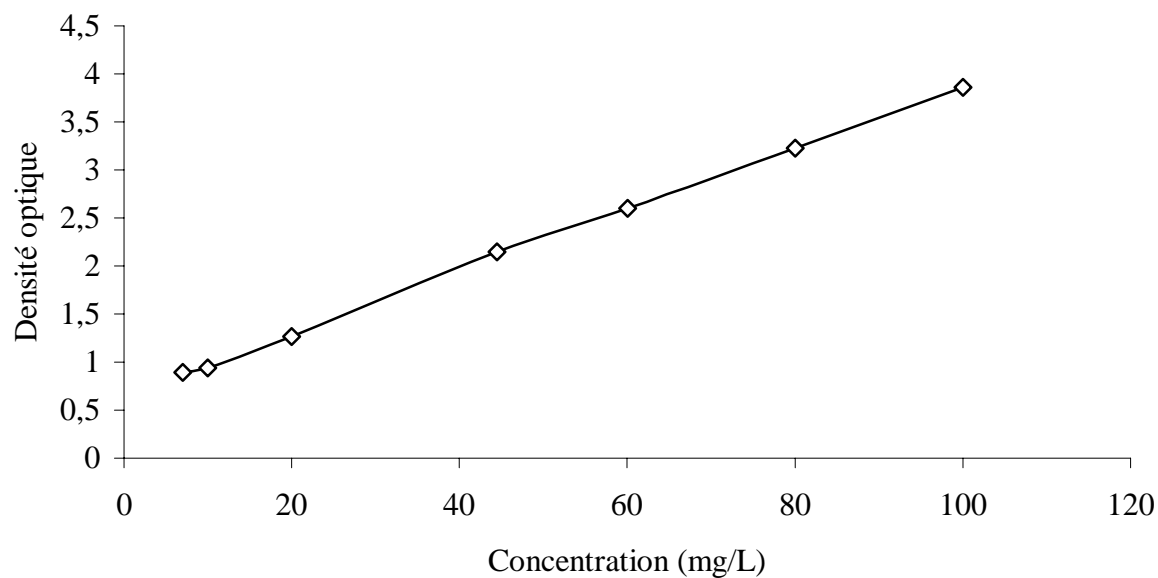


Figure D.1. Courbe d'étalonnage du TAGA dans l'eau distillée à 30°C

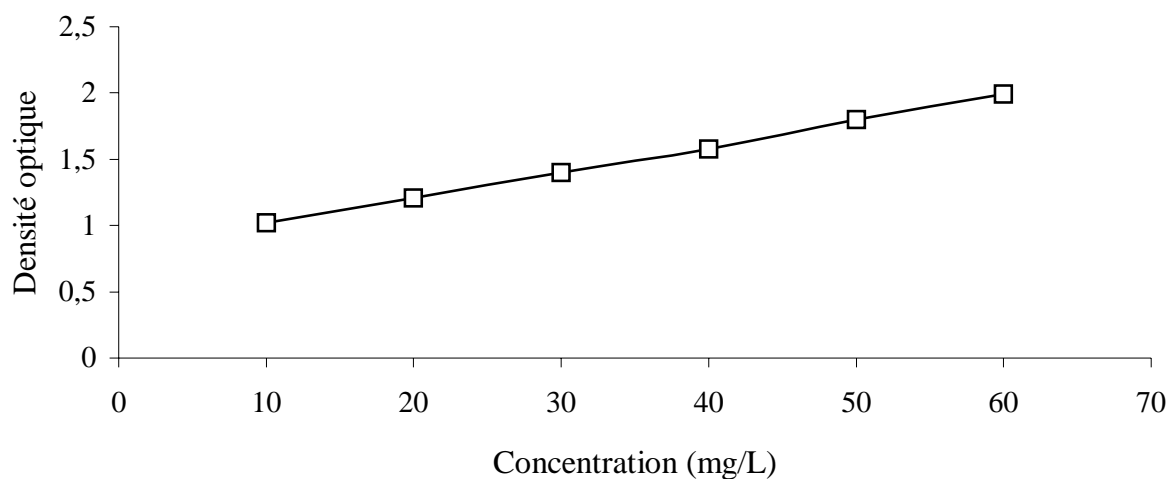


Figure D.2. Courbe d'étalonnage du TAPF dans l'eau distillée à 30°C

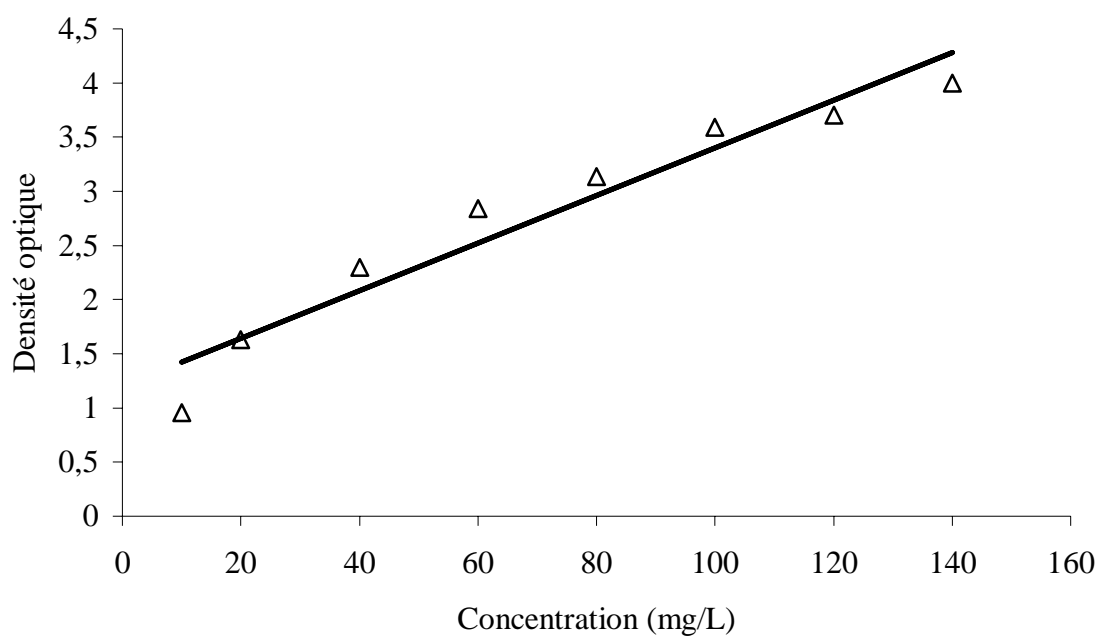


Figure D.3. Courbe d'étalonnage du TAPB dans l'eau distillée à 30°C

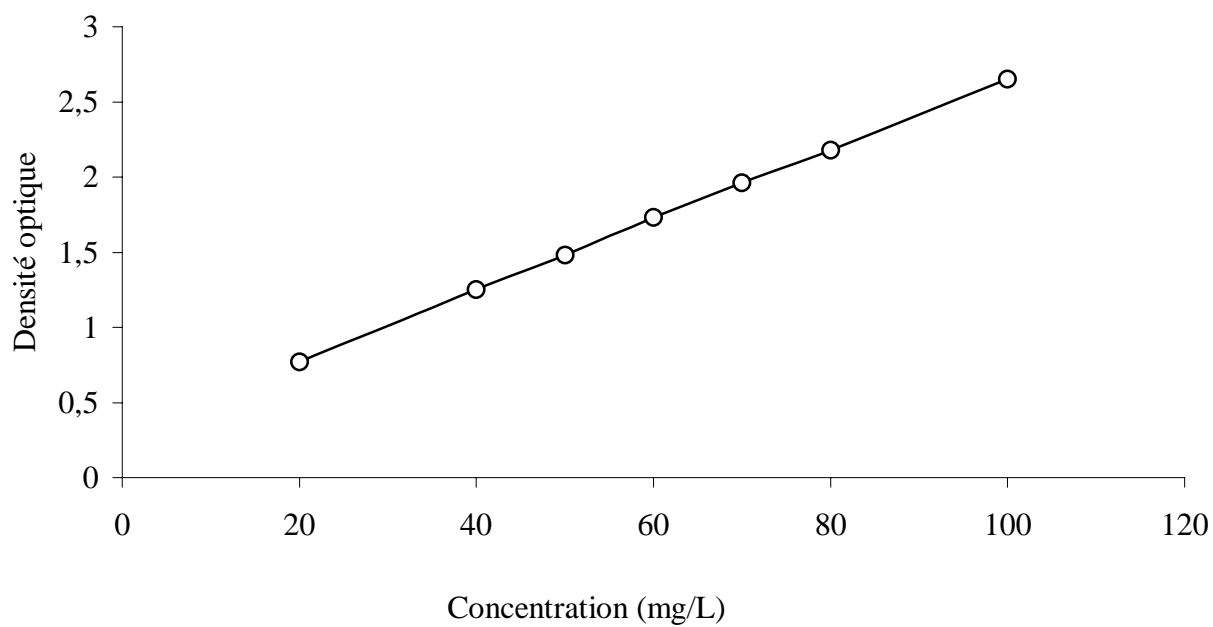


Figure D.4. Courbe d'étalonnage du TAKE dans l'eau distillée à 30°C

APPENDICE E
LA COURBE D'ETALONNAGE POUR DETERMINER LES POIDS
MOLECULAIRES MOYENS

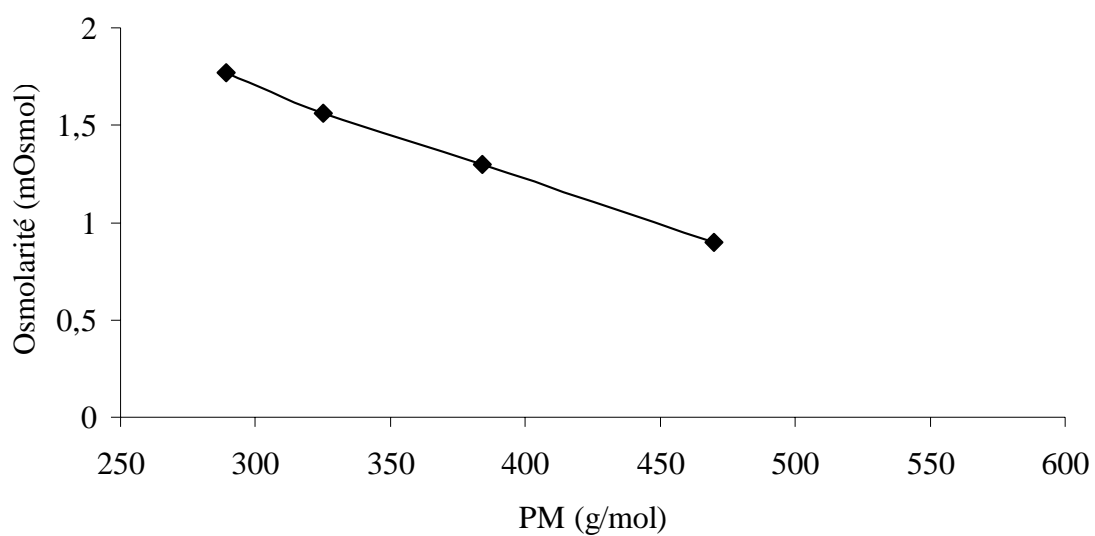


Figure E.1. Variation des poids moléculaires moyens en fonction des osmolarités des tensioactifs commerciaux

APPENDICE F

EVOLUTION DU POTENTIEL D'ELECTRODE EN FONCTION DU TEMPS, EN PRESENCE ET EN ABSENCE DES INHIBITEURS SYNTHETISES

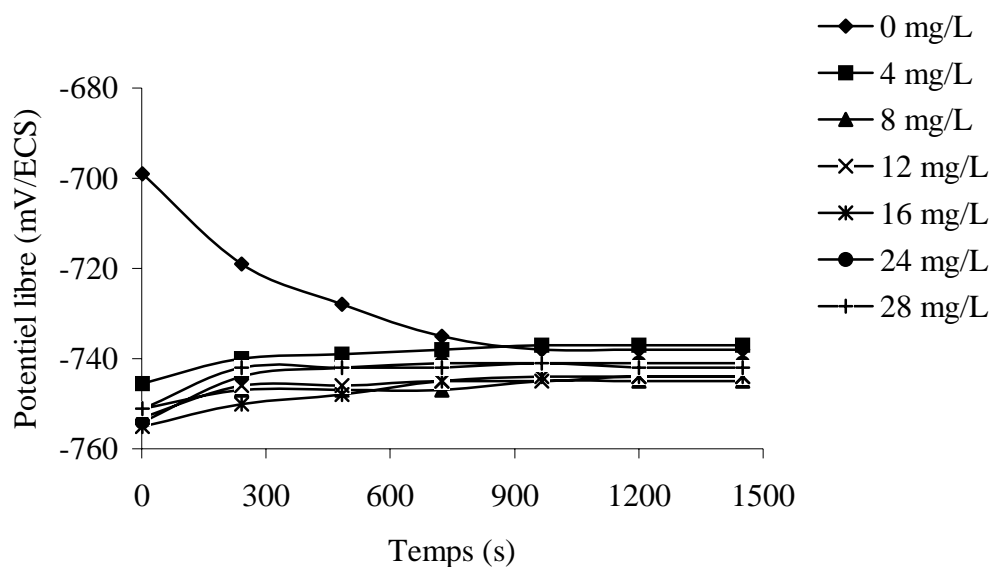


Figure F.1. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence du TAGA

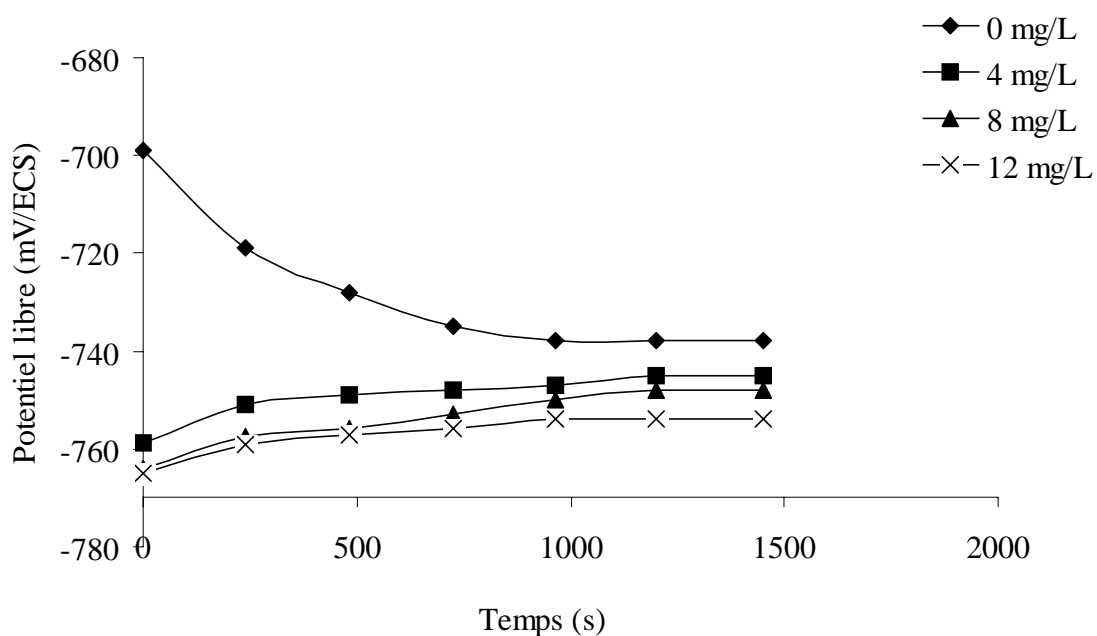


Figure F.2. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence du TAPF

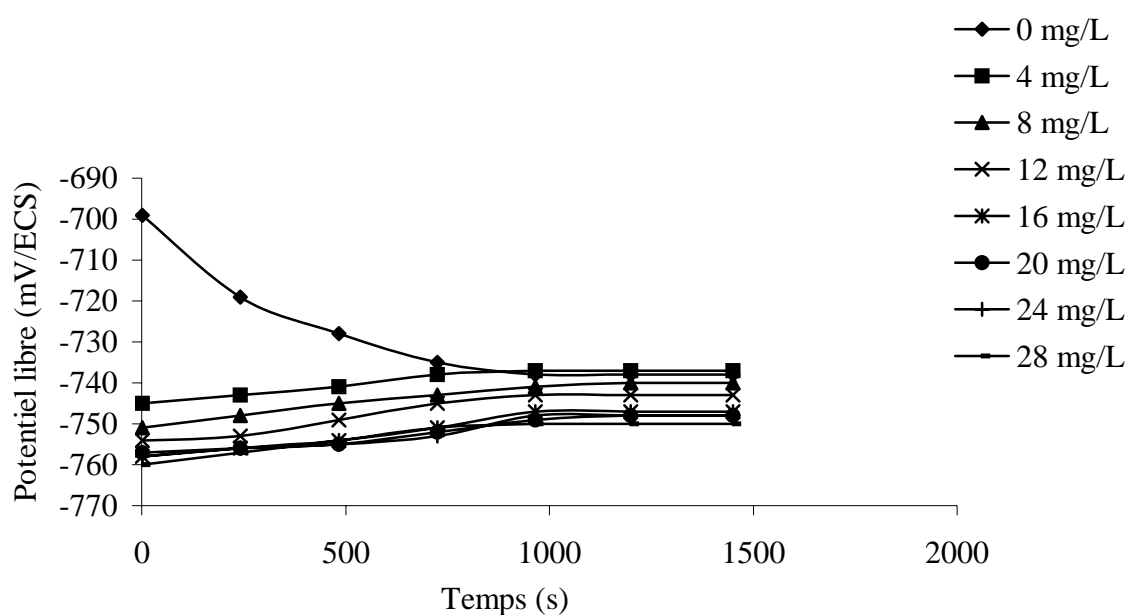


Figure F.3. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence de TAPB

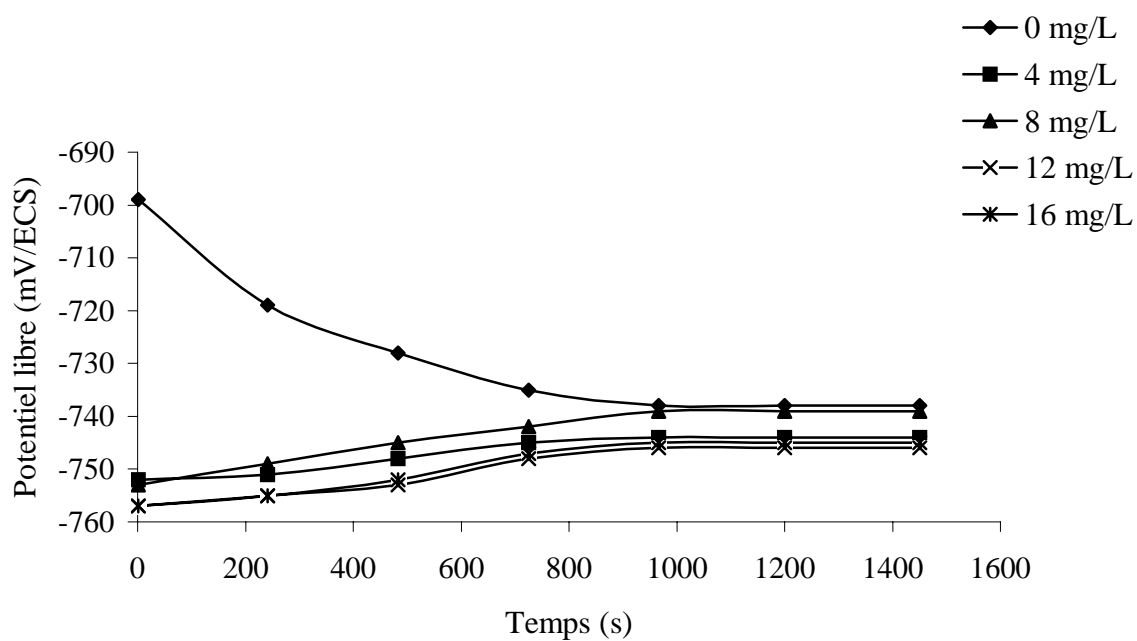


Figure F.4. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence de TAKE

REFERENCES

1. Berger, Y., « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).
2. Basalo, C., « Les canalisations d'eau et gaz : corrosion, dégradation et protection », Lavoisier, Paris, (1987).
3. Bailey, Y. J. and Kinsilla, B., « An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) », Corrosion science, V.38, n° 9, (1996) , 1545-1561.
4. Genod, V., « Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation », Edition Technip et IFP, Paris, (1966).
5. Chitour, C.E., « Raffinage: Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome1, Office Des Publications Universitaires, Alger, (1999).
6. Beranger.G et Mazille.H, « Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle », Lavoisier, Paris, (2002).
7. Djellas, D., « corrosion dans l'industrie des hydrocarbures », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (Avril 1993).
8. Dabosi, F et Beranger, G, « corrosion localisée », Edition de physique, Paris, (1994).
9. <http://gp34.gadzarts.org/VisiTrapil/Pipelines.htm>
10. Boukhallat, N.E, « Prévention et remèdes, corrosion interne des pipes à écoulement multiphasique », MD Media, n° 4, (1998), 5p.
11. Le quotidien du soir d'Algérie (22 septembre 2004).
12. [.http://www.industrie.gouv.fr/energie/petrole/pdf/transports-petroliers.pdf](http://www.industrie.gouv.fr/energie/petrole/pdf/transports-petroliers.pdf)
13. Uhlig, H., « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
14. Tostman, K.H, « corrosion et protection contre la corrosion », Cours, IAP, Boumerdès, (1983).

15. Scully, J.C., « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Masson, Paris, (1995).
16. Bakhta, S., « Synthèse et pyrrolisation de nouveaux hétérocycles dérivés de l'imidazo pyridine, application dans l'inhibition de la corrosion acide et bactérienne », mémoire de magister, IAP, Boumerdès, (2001).
17. Lamoureux, J.J., « Précis de corrosion », Edition Beauchemin, Canada, (1994).
18. Whittier, P., « Le pétrole, raffinage et génie chimique. Tome 2 », Edition Technip, Paris, (1972).
19. Landolt, D., «Traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces », V.12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
20. Grumbach, M., «Aciers d'usage général, propriétés des alliages», Technique d'Ingénieur, M 305.
21. Marchal, R., « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, V. 54, n°5 (1999), 649-659.
22. Altoé, P. and al., « Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing : a kinetic study», Electrochimica Acta, V. 40, n° 7, (1996), 1165-1172.
23. Fiaud, C., «Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
24. Meziane, M., « Evolution des inhibiteurs », Journée sur les inhibiteurs de corrosion, IAP, Boumerdes, (mai 1995).
25. Sahin, M., Bilgic, S. and Yilmaz, H., «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl medium», Applied Surface Science, V.195, (2002), 1-7.
26. Abd El-Maksoud, S.A., «Studies on the effect of pyranocoumarin derivatives on the corrosion of iron in 0.5 M HCl», Corrosion Science, V. 44, (2002) , 803-813.
27. Hui-Long, W., Hong-Bo, F. and Jia-Shen, Z., «Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound», Materials Chemistry and Physics, V.77, (2002) , 655–661.
28. Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M., «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives», Corrosion Science, V.45, (2003), 33–58.

29. Ashassi-Sorkhabi, H. and Nabavi-Amri, S.A., «Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum water mixtures», *Electrochimica Acta*, V. 47, (2002), 2239-2244.
30. Vracar, L. and Drazic, D.M., « Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid», *Corrosion Science*, V. 44, (2002) , 1669–1680.
31. Gad, E.A.M, Abdel-Hamid, Z., Ismail., D A. and EL-Adly, R A., «Corrosion inhibition by N-(alkyloxycarbonylmethyl)-N-triethanol ammonium chloride with respect to the surface and thermodynamic properties», *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, V. 74, (1999) , 345-348.
32. Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A., «Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives», *Corrosion Science*, V.42, (2000) , 929-940.
33. Bard, A.J. et Faulkner, L.R., «Electrochimie, principes, méthodes et applications », Edition Technique et Documentation, Masson, (1983)
34. Benchekroun.K. et Dalard, J..J., «Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1M. Étude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure», *New J.Chem.*, V.26, (2002), 153-159.
35. Deghfel, N. et Rehamnia Rabah, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion», Office Des Publications Universitaires, Alger, (2002).
36. Normand, B., Cabillac, C., Crousier, J et J- Rameau, J., « 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.
37. Fiaud, C., «Utilisation des méthodes électrochimiques pour la mesure des vitesses de corrosion », *Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion*, Alger, (1993).
38. Gabrielli, C., « Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances », *techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation*, p 2210, (1994).
39. Cansellier, J.P, « Des tensioactifs pour le pétrole, du pétrole pour des tensioactifs », *Workshop sur les tensioactifs dans l'industrie pétrolière », CRD, Boumerdèse, (Janvier 2005).*
40. Fiaud, C., « Inhibiteurs de corrosion », *Technique de l'Ingénieur, Traité Métallurgie*, M 160, 1-16.
41. El Hajjaji, S., Lgamri, A., Aziane, D. and Guenbour, A., "Synthesis and evaluation of the inhibitor effect of a new class of triazole compounds", *Progress in Organic Coatings*, V.38, (2000), 207–212.

42. Yadia, R. and Mohan Rao, D.V., « Petroléum sulphonates- chemistry and application in EOR », *Journal of Scientific et industrial Research*, V. 40, (June 1990), 283-287.
43. Djavanmard-Haghi, H., « Contribution à la synthèse et l'étude de dispersants pour les lubrifiants », *Revue de l'IFP et Annales des combustibles liquides*, Paris, (1964), 56p.
44. Bouvet, P., « Procédé chimiques unitaires: Sulfonation des composés aromatiques »
Technique de l'Ingénieur J 5740
45. Rahim, A., Ahmed Zaid, T. et Chitour, C.E., « Essais de sulfonation en continu d'une charge commerciale d'alkylbenzènes dans un réacteur à film à paroi ondulée », *Tome II Comagep3. Tamanrasset, Alger*, (10-13 Mai 1998).
46. Puisieux, F et Seiller, M., « Galenica 5, les systèmes dispersés, agents de surface et émulsions », *Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris*, (1983).
47. Deug, S.V et Prépas, S.M, « Introduction à la chimie organique », *Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris*, (1999).
48. Weissermel, K., « Chimie organique industrielle », *Masson, Paris*, (1981).
49. Schore, V., « Traité de chimie organique », *Masson, Paris*, (1999).
50. Martin, M.C., « Tensioactifs », *Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris*, (2000), 6p.
51. Puisieux, F. et Paris, J., « Les surfactifs : principales propriétés et classification », 2^{ème} colloque de dermatopharmacie et cosmétologie, *Paris*, (1975).
52. Berthod, Alain., «Mise au point : Structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions », *Journal de Chimie Physique*, V. 80, n°5, (1983).
53. Poré, J., «Emulsions, micro émulsions, émulsions multiples », *Lavoisier, Paris*, (2001).
54. Larpent, C., «Tensioactifs », *Techniques de l'Ingénieur, Traité constantes physico-chimiques*, K – 342 – 2.
55. Garrigue, J.S., «Les systèmes autoémulsionnants pour l'administration orale de principes actifs lipophiles : influence de la formulation sur les aspects biopharmaceutiques », *Thèse de doctorat, Université de Paris*, (2002).
56. Perrin, P., «Chimie industrielle », 2^{ème} édition, *Dunod, Paris*, (1999), 197 p

57. Murry, J., « Chimie organique, les grands principes », Dunod, Paris, (1998), 161-176.
58. Bruckner, R., « Mécanisme réactionnels en chimie organique », Dunod, Paris, (1999), 167p.
59. Arnaud, P., « Cours de chimie organique », 14^{ème} Edition, Bordas, Paris, (1985).
60. Ziane, R., « Formulation et optimisation de microémulsions dans les conditions d'un gisement de Tinfouyé. Application en récupération assistée du pétrole », Thèse de Magister, USD Blida, (1994).
61. Johnson, A.W., « Invitation à la chimie organique », Edition De Boeck, Paris, (2003).
62. Badawy, A.M., "Préparation and evaluation of some anionic surfactants from petroleum fractions", Journal Tenside Detergents, V.21, n° 5, (1984), 247-248.
63. Puisieux, F., « Les surfactifs et les émulsionnants », Centre d'études pharmaceutiques, Paris, (1973).
64. Yang, C., "Développement de nouvelles formulations de fluides de coupe peu polluantes. Mise au point de techniques de traitement adaptées », Thèse de doctorat, Toulouse, (1993).
65. Oliveros, L., « Constantes thermiques Masse volumique et densité des solutions aqueuses de substances minérales et organiques » Techniques de l'ingénieur, traité constantes K410-1.
66. Chavane, M et Jullien A., « Chimie organique expérimentale », Belin Modulo, Canada (1986), 337-338.
67. Revue de l'institut français du pétrole et Annales des combustibles liquides, Edition Technip, Paris, (1964).
68. Recueil de normes AFNOR, « Caractérisation des produits pétroliers et méthode d'essai », (1974).
69. Mathlouthi, M., « Bases de l'infrarouge à transformée de Fourier et applications aux sucres », 5th Symposium – Reims, (1998).
70. Ouahès, R., « Chimie générale », Société National de Production et de Distribution, Alger, 1974.
71. Lesec, J., « Masses molaires moyennes », Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux non métalliques, A 3060-6.

72. Manuel de contrôle de qualité, Entreprise Nationale des Détergents et Produits d'entretien, Siège Social – Sour el Ghozlane, Unité Détergents, Réghaia, (Avril 1985)
73. Gross, J., « Anionic surfactants - chemical analysis », V. 8, Edition Marcel Dekker, New York, (1977).
74. El-Hadi, D., « Simulation d'une distillation TPB par la caractérisation des fractions distillées en paraffines, naphtènes et aromatiques », Thèse de Doctorat, USD Blida, (2005).
75. Ghazli, M., « Techniques de raffinages », MD-Media, n°10, (1993), 27 p.
76. Hadj-ziane. A., « Synthèse de tensioactifs a partir de coupes pétrolières Algériennes : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole », Thèse de Magister, USD Blida, (1996).
77. Zerarka. T.C., « Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques », Office Des Publications Universitaires, Alger, (1994).
78. Chitour, C.E., « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse », 2^{ème} édition, Office Des Publications Universitaires, Alger, (1981).
79. Zidelmel, S., « Evolution en fonction des traitement thermiques, des propriétés mécaniques et structurales d'un acier X60 produit par laminage contrôlé à Ensider Annaba », Mémoire de Magister, USD Blida, (1997).
80. Cao, C., « On electrochemical techniques for interface inhibitor research », corrosion science, V. 38, n°12, (1996), 2073-2082.
81. Bentiss, F., Traisnelb, M. and Lagrenea M., « The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media », Corrosion Science, V. 42, (2000), 127-146.
82. Mirghasem, H., Stijn, F.L, Mertens, M. and Arshadi, R., « Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine », Corrosion Science, V. 45, (2003), 1473–1489.
83. Moretti, G. and Quartarone, G., « 5-Amino-and 5-chloro-indoles as mild steel corrosion inhibitors in 1N sulphuric acid », electrochimica Acta, V. 41, n° 13, (1996), 1971-1981.
84. Morad, M.S., « An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions », Corrosion Science, V 42, (2000), 1307-1326.
85. Beranger, G et Mazille, H, « Corrosion des métaux et alliages, mécanismes et phénomène », Editions Technique et Documentation, Lavoisier, (2002).

86. Osman , M.M., El-Ghazawy, R.A and Al-Sabagh , A.M., “Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H_2SO_4 ”, Materials Chemistry and Physics, V.80, (2003), 55–62.
87. Quraishi, M.A. and Sardar, R., « Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles”, Materials Chemistry and Physics V.78, (2002) 425–443.
88. Abd El Rehim, S., Hassan, H. and Amin, M., “ The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution”, Materials Chemistry and Physics V.78, (2002) 337–348.
89. Stoyavo, A.E. and Raicheva, S.N., « The inhibition of mild steel corrosion in 1M HCl in the presence of linear and cyclic thiocarbamides- effect of concentration and temperature of the corrosion medium of their protective action », corrosion science, V.39, n°9 , (1997) , 1595-1604.
90. Branzoi, V., Branzoi, F. and Baibarac. M., “The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of *N*-alkyl quaternary ammonium salts”, Materials Chemistry and Physics, V. 65, (2000), 288–297.
91. Chetouane, S., “Comportement electrchimique de deux alliages à base de fer en milieu HCl 0.1 M, en absence et en présence du benzotriazole », Mémoire de Magister, USTHB, (2004).
92. Meyers, D., « Surfaces, interfaces, and colloids, principes and applications », 2nd édition, Canada, (1999).
93. Schramm, L.L, « Surfactants, fundamentals and applications in the petroleum industry», Cambrige university press UK, (2000).

