

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

AMMONIUM QUATERNAIRE DU PLATFORMAT : SYNTHÈSE ET APPLICATION A L'INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE D'ACIER

Par

KOUACHE AMEL

Devant le jury composé de :

S.MOULAY	Professeur	U.S.D.Blida	Président
A.KADRI	Professeur	U.M.M.Tizi-Ouzou	Examineur
A.HADJ ZIANE	M.C.A.	U.S.D.Blida	Examinatrice
H.HAMITOUCHE	M.A.A.	U.S.D.Blida	Examinatrice
A.KHELIFA	Professeur	U.S.D.Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2011

RESUME

L'objectif de ce travail est de synthétiser des tensioactifs cationiques de la famille des sels d'ammoniums quaternaires à partir de produits pétroliers Algériens, dotés d'intéressantes performances inhibitrices de la corrosion acide de l'acier. Nous avons choisi comme produit pétrolier la coupe pétrolière Platformat (PF) dont la caractérisation physico-chimique et spectroscopique (UV et IR) a révélé des teneurs en familles d'hydrocarbures (aromatiques, naphthéniques et paraffiniques) importantes.

La synthèse chimique du tensioactif a été réalisée en deux étapes successives : une réaction de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/Acide chlorhydrique suivie d'une réaction de quaternisation. L'influence de certains paramètres de réactions a été étudiée et les conditions opératoires optimisées. Le produit synthétisé (TCPF) est ensuite caractérisé par UV et IR et par la détermination de ses propriétés physico-chimiques telles que : point de fusion, CMC et solubilité.

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 dans HCl 1M par le tensioactif synthétisé a été effectuée en utilisant différentes techniques (gravimétrie, méthode de Tafel, SIE et MEB). L'influence de la concentration et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du métal est mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondants. Les résultats obtenus montrent que ce tensioactif a un pouvoir inhibiteur appréciable et atteint une valeur évaluée à 71.78% pour 320 mg/L à 25°C.

ABSTRACT

The objective of this work was to synthesize cationic surfactant of the family of quaternary ammonium salts, from Algerian petroleum product possessing an excellent inhibiting performance against acidic corrosion of steel. The chosen petroleum product is platformat (PF). Physico-chemical and spectroscopic (UV and IR) analyses revealed appreciable contents of hydrocarbon families (aromatic, naphthenic and paraffinic).

The chemical synthesis of surfactant was carried out by two successive reactions chlorométhylation based on paraformaldéhyde / hydrochloric acid and quaternization. The influence of different parameters of reactions was studied and operating conditions were optimized. Then the synthesized product: TCPF, is characterized by UV and IR and by determining physico-chemical properties such as melting point, CMC and solubility.

The study of the corrosion inhibition of X60 steel in 1M HCl by the synthesized surfactant was carried out using different techniques (gravimetry, Tafel, EIS and SEM). The influence of concentration and temperature were examined and the mode of adsorption of this inhibitor on the metal surface was highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters. The results obtained show that this surfactant has a remarkable inhibiting efficiency, and reached the value of 71.78% at 320 mg/L at 25°C.

مـلـخـص

الهدف من هذا العمل هو تركيب مادة ذات النشاط السطحي الموجبة، من عائلة الأملاح الأمونيوم الرباعي ذات الفعالية العالية في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حامضي وذلك باستعمال مادة نפטية جزائرية، المتمثلة في Platformat (PF) و التي من خلال تعيين خواصها الفيزيوكيميائية و المطيافية (فوق البنفسجية و تحت الحمراء) تم اكتشاف نسب معتبرة من عائلاتها الهيدروكربونية (العطرية، النفثنية و البرافنية).

تم التركيب الكيميائي للمادة ذات النشاط السطحي على مرحلتين متتابعتين، تثبيت جزئي للكور المثيلي باستعمال نظام حمض الكلوريد/ بارافورمالدهيد، و التريبع. تأثير بعض العوامل على التفاعلين قد درس، و أفضل الشروط العملية حددت، و قد تم أيضا تحديد الخواص المميزة للمادة ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال المطيافية (فوق البنفسجية و تحت الحمراء) و تعيين خواصها الفيزيوكيميائية مثل: درجة الانصهار، تركيز الغرور الحرج و الذوبانية.

درست قوة أو قدرة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني (X60) في وسط حامضي بحمض الكلوريد المولاري بوجود المادة ذات النشاط السطحي المحصل عليها باستعمال مختلف التقنيات (الكهروكيميائية، فقدان الكتلي و المجهر الإلكتروني بالمسح)، تأثير درجة الحرارة قد فحص، و معرفة طريقة الإمتزاز تمت بتعيين خطوط تحارر الإمتزاز المناسبة و حساب المقادير الترموديناميكية المرافقة. النتائج المحصل عليها تؤكد القدرة العالية لهذه المادة في تثبيط التآكل، حيث تحصلنا على نسبة تقدر ب: % 71.78.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique (électrochimie et corrosion), sous la direction de Monsieur A.KHELIFA, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour m'avoir permis de préparer mon mémoire dans des meilleures conditions. Je voudrais le remercier pour son aide, ses conseils, ces encouragements, la patience qu'il m'a accordé tout au long de ces années et de m'avoir donné une chance de profiter de son expérience.

Mes plus sincères remerciements vont à Madame H.Hamitouche, Maître assistante classe A à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour le temps et la patience qu'elle m'a accordé tout au long de ces années, pour son soutien moral, son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je voudrais la remercier de m'avoir toujours soutenu pendant les moments difficiles, je lui souhaite beaucoup de courage et j'espère qu'elle soutiendra bientôt sa thèse.

Je suis honorée par la présence de Monsieur S.MOULAY, professeur à l'université Saad Dahleb de Blida, d'avoir accepté de présider ce jury.

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 Madame A.HADJ ZIANE, Maître de conférences à l'université Saad Dahleb de Blida, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, et de m'avoir permis de profiter de ses connaissances.

Ma reconnaissance s'adresse également, à tous les enseignants et techniciens, responsable de la bibliothèque, aux étudiants et administrateurs du département de chimie industrielle et à toutes les autres personnes qui m'ont aidé dans cette tâche.

Je souhaite adresser mes remerciements à Monsieur B.HAMADA, Professeur à l'université M'Hamed Bougara de Boumerdés, pour son aide, ses précieux conseils, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je veux aussi remercier Monsieur R.BOUCHELKIA, pour son aide inestimable, ainsi que ces enfants Abdarahim, Lamisse et Hanine.

Je ne saurais oublier de remercier mes chers parents, mes chers sœurs et frères, mes oncles, le petit Amino, ainsi que toute ma famille et belle famille, pour leur présence et leur aide tout au long de ces années.

Je tiens à remercier profondément mon fiancé Yacine de m'avoir tant aidée, surtout pour son soutien moral et ses encouragements qui ont été réconfort de tous les instants.

Que mes copines croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien, leur encouragement et leur aide considérable.

Enfin, je souhaite exprimer mes remerciements à ceux qui, de près ou de loin, ont eu l'amabilité de m'aider et ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	01
REMERCIEMENTS	04
TABLE DES MATIERES	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	08
INTRODUCTION	12
1. CORROSION DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE	15
1.1. Caractéristiques des pipelines	16
1.2. Corrosion des pipelines	18
1.3. Les facteurs influençant la corrosion pétrolière	19
1.4. Les paramètres physico-chimiques	24
1.5. Principaux risques de la corrosion des pipelines	26
1.6. Lutte contre la corrosion pétrolière	27
2. INHIBITION DE LA CORROSION PÉTROLIÈRE ET MÉTHODES D'ÉVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR	29
2.1. Classification des inhibiteurs	29
2.2. Isothermes d'adsorption	33
2.3. Energie libre d'adsorption	35
2.4. Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines	35
2.5. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	35
2.6. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion	38
2.7. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion	39
2.8. Analyse de surface	48
3. SYNTHÈSE DES SELS D'AMMONIUMS QUATERNAIRES	50
3.1. Description d'un tensioactif	50
3.2. Propriétés des tensioactifs	51
3.3. Classification des tensioactifs	54
3.4. Sel d'ammonium quaternaire	55
3.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire	55
3.5.1. Réaction de Chlorométhylation	56
3.5.2. Réaction de quaternisation	65

4. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN SEL D'AMMONIUM QUATÉRNAIRE OBTENU À PARTIR D'UNE COUPE PÉTROLIÈRE	68
4.1. Matière première et réactifs	68
4.2. Caractérisation de produit pétrolier	69
4.3. Synthèse d'un sel d'ammonium quaternaire à partir d'un produit pétrolier	70
4.3.1. Réaction de chlorométhylation	72
4.3.2. Réaction de quaternisation	74
4.4. Caractérisation du tensioactif synthétisé	75
4.5. Résultats et discussion	76
4.5.1. Caractérisation de produit pétrolier	76
4.5.2. Étude de l'influence des paramètres de synthèse	77
4.5.3. Caractérisation du produit synthétisé	88
5. ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU PRODUIT SYNTHÉTISÉ	94
5.1. Dispositif expérimental	94
5.2. Résultats et Discussions	97
5.2.1. Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par gravimétrie	97
5.2.2. Comportement électrochimique et efficacité inhibitrice	99
5.2.3. Étude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques	106
5.2.4. Influence de la température sur la vitesse de corrosion	107
5.2.5. Isotherme d'adsorption	111
5.2.6. Examen de la surface par MEB	115
CONCLUSION	117
APPENDICES	119
A. Liste des symboles et abréviations	119
B. Tableaux des différents groupements fonctionnels	121
C. Les Spectres IR des produits de synthèse des deux réactions de chlorométhylation et de quaternisation	123
REFERENCES	127

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Schéma du processus de corrosion	18
Figure 1.2. Evolution des fuites en fonction des années	19
Figure 1.3. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer dans des Solutions aérées	21
Figure 1.4. Schéma simplifiant le mécanisme de corrosion par précipitation des sulfures de Fer par les BSR	22
Figure 1.5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH	25
Figure 2.1. Classement des inhibiteurs de corrosion	29
Figure 2.2. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs	31
Figure 2.3. Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique	36
Figure 2.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	42
Figure 2.5. Courbe de polarisation linéaire	42
Figure 2.6. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation	45
Figure 2.7. Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation	46
Figure 2.8. a) représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant	47
Figure 2.9. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance	48
Figure 2.10. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	48
Figure 3.1. Représentation schématique d'un tensioactif	51
Figure 3.2. Origine de la tension superficielle	52
Figure 3.3. Morphologie des agrégats des tensioactifs	53
Figure 3.4. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+CH_2OH$	61
Figure 3.5. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le C^+H_2Cl	62
Figure 4.1. Etapes opératoires de synthèse des tensioactifs cationiques	71
Figure 4.2. Procédé général de synthèse de sel d'ammonium quaternaire à base de Produits pétroliers	71

Figure 4.3. Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/ acide chlorhydrique	72
Figure 4.4. Dispositif expérimental de chlorométhylation	73
Figure 4.5. Test de la pyridine	73
Figure 4.6. Mécanisme réactionnel de quaternisation	74
Figure 4.7. Dispositif expérimental de quaternation	75
Figure 4.8. Schéma représentant les deux phases de la chlorométhylation	78
Figure 4.9. Spectre IR de produit chlorométhylé sans et avec barbotage avec HCl gazeux	79
Figure 4.10. Spectre IR de produit chlorométhylé sans et avec 5g de ZnCl ₂ .	80
Figure 4.11. Spectre IR de produit chlorométhylé pour t=2h	81
Figure 4.12. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 1mL d'acide acétique	82
Figure 4.13. Spectre IR de produit chlorométhylé à T=50°C	83
Figure 4.14. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 15mL de HCl	84
Figure 4.15. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 4g de paraformaldéhyde	85
Figure 4.16. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 50mL de platformat	86
Figure 4.17. Mécanisme proposé pour la chlorométhylation	87
Figure 4.18. Spectre IR du produit de quaternation pour un temps réactionnel de 1h	88
Figure 4.19. Aspects de produit quaternisé à base de Platformat	89
Figure 4.20. Spectres UV des produits: a) Platformat, b) Platformat Chlorométhylé, c) Platformat Quaternisé	89
Figure 4.21. Spectre IR de : a) Platformat, b) Platformat Chlorométhylé, c) Platformat Quaternisé	91
Figure 4.22. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de Platformat	92
Figure 4. 23. Courbe d'étalonnage de produit synthétisé, à base de Platformat, dans l'eau distillée à 25 °C	94
Figure 5.1. Les électrodes utilisées dans les études électrochimiques	95
Figure 5.2. Schéma simplifié du dispositif de mesures électrochimiques	96
Figure 5.3. Dispositif expérimental de la gravimétrie	96
Figure 5.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du TCPF, à 25 °C	99

Figure 5.5. Evolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps, en présence et en absence du TCPF	100
Figure 5.6. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	102
Figure 5.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF dans HCl 1M, à 25 °C	104
Figure 5.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations de TCPF, à 25 °C	104
Figure 5.9. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS, Tafel, pour différentes quantités de TCPF	107
Figure 5.10. Variation de logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF	109
Figure 5.11. Variation de logarithme de (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF	110
Figure 5.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion	112
Figure 5.13. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion	112
Figure 5.14. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion	113
Figure 5.15. Isotherme d'adsorption de Temkin de TCPF sur X60, à différentes températures, après 1h d'immersion	114
Figure 5.16. Variation de G°_{ads} en fonction de la température de l'inhibiteur TCPF	115
Figure 5.17. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier : (a) avant immersion, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C, (c) avec addition de TCPF après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C	116
Tableau 1.1. Estimation de coût de pose d'un pipeline	17
Tableau 3.1. Méthodes à base de paraformaldéhyde	62
Tableau 4.1. Produits utilisés et leur origine	68
Tableau 4.2. Conditions opératoires du quaternisation	74
Tableau 4. 3. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures de produit pétrolier recueilli	77
Tableau 5.1.Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'alliage X60	94
Tableau 5.2. Les paramètres des essais électrochimiques	97

Tableau 5.3. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X60 dans HCl 1M, sans et avec différentes quantités de TCPF, à 25°C	98
Tableau 5.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice par spectroscopie d'impédance électrochimique	102
Tableau 5.5. Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCPF à 25°C	106
Tableau 5.6. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TCPF en fonction de la température	108
Tableau 5.7. Paramètres d'activation, E_a , H_a° et S_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF.	110
Tableau 5.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur synthétisé, pour différentes températures	115

INTRODUCTION

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels pour le transport d'importants débits d'hydrocarbures sur de grandes distances. Ils sont le mode de transport le plus sûr et le plus économique [1-2]. L'investissement dans la construction d'un pipeline consiste à consentir une dépense immédiate avec en outre des charges, d'exploitation et de réparation, les moins élevées. Il convient, par conséquent, d'assurer leur longévité et d'éviter au maximum les arrêts imprévus. Cependant, la multiplication d'accidents plus ou moins graves, dus notamment à la corrosion, ainsi que leur incidence sur l'économie et leur impact sur l'environnement rendent ce type de transport de plus en plus préoccupant [3-4]. Les données statistiques indiquent que les pertes causées par des défaillances produites par la corrosion oscillent entre 25 et 30% de toutes les pertes [4].

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières, elle peut aussi entraîner des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables [2,5]. Ainsi la mise en œuvre de méthodes de protection est indispensable afin de préserver les structures fonctionnelles ; qui vise donc notamment une économie de matières et d'énergie à laquelle elle adjoint le facteur de protection environnementale. Or toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, en particulier ceux des contraintes économiques et des critères scientifiques [6].

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion [7]. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu afin de réduire au maximum la vitesse de corrosion des matériaux. Les composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène sont largement utilisés dans l'inhibition de la corrosion acide de l'acier [8]. Parmi les plus utilisés, dans l'industrie du pétrole et du gaz, sont ceux de nature tensioactive contenant un groupement ammonium en raison de leur pouvoir inhibiteur remarquable [9]. Les sels d'ammonium quaternaires sont des tensioactifs cationiques investis

d'extraordinaires performances inhibitrices de la corrosion acide des aciers [8,10]. Dans une littérature récente, il est cité des exemples tels que : l'iodure de benzyltriméthylammonium [8], l'hydroxyde d'ammonium quaternaire [11], le bromure de mono et dicationique benzothiazolammonium quaternaire [10], le chlorure de nitrotétrazolium [12], le bromure de triazolyltétrazolium [13], le bis(p-(bromure de N,N,N-octyldiméthylammonium) benzylidène benzène-1,4-diamine, le bis(p-(bromure de N,N,N-décyldiméthylammonium)-benzylidène)benzène-1,4-diamine, le bis(bromure de p-(N,N,N-décyldiméthylammonium)benzylidène) benzène-1,4-diamine [14]. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés résulte de leur adsorption à la surface du métal, assurée par les ions ammonium chargés positivement en regard de la surface du métal chargée négativement [8].

La demande grandissante en utilisation d'inhibiteurs de type sels de N-alkyle ammonium quaternaire suscite toujours un intérêt croissant de recherche. Les performances souhaitées de ces produits s'évaluent en termes d'efficacité de protection, métallique et environnementale ainsi qu'en coût économique. De ce fait, il s'avère souhaitable et d'un grand intérêt de mettre au point, par une méthode de synthèse peu coûteuse et à partir de produits pétroliers locaux, des composés de ce type, dotés d'un pouvoir inhibiteur satisfaisant.

Dans ce contexte, notre travail consiste à faire subir à un produit pétrolier tel que le platformat, une opération de chlorométhylation suivie d'une étape de quaternisation des groupements fonctionnels dans des conditions optimisées. Une fois le produit de synthèse est isolé, purifié et caractérisé, il fera l'objet d'une étude de son comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60, largement employé dans l'industrie pétrolière, dans un milieu HCl 1M, par les méthodes : gravimétrie, courbes de polarisation de Tafel et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce mémoire est présenté en deux parties :

La première partie est théorique. Elle comporte trois chapitres : Le premier présente l'état de la corrosion dans l'industrie pétrolière permettant de justifier le choix du matériau et du milieu corrosif utilisés dans ce travail. Le deuxième chapitre est consacré aux différents inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement ceux utilisés dans les milieux acides, tout en soulignant le rôle essentiel joué par l'adsorption dans le processus d'inhibition. Il se termine par une partie consacrée aux différentes méthodes d'étude des inhibiteurs. Le troisième

chapitre expose une synthèse bibliographique sur les méthodes de synthèse des sels d'ammoniums quaternaires.

La deuxième partie est expérimentale. Elle est composée de deux chapitres : Le quatrième concerne la synthèse et l'optimisation des conditions opératoires ainsi que la caractérisation à la fois du produit brut utilisé comme matière première et de l'inhibiteur obtenu. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'activité inhibitrice du tensioactif synthétisé vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 en milieu acide chlorhydrique 1M en fonction des différents paramètres. Nous terminons ce travail par une conclusion générale ainsi que les perspectives envisageables pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE 1

CORROSION DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE

Les métaux tiennent une place privilégiée du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, cependant, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir, avec le milieu environnant, une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur destruction.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [15].

L'étude de la corrosion ne demande pas à être justifiée, les pertes de métaux et le coût des conséquences de la corrosion sont très importants pour tous les pays industrialisés [16]. Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production [17].

On estime que la corrosion détruit le quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [15]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Du fait de la diversité à la fois des milieux rencontrés et des contextes industriels dans lesquels s'exerce la prévention, la corrosion pétrolière s'avère sans doute encore plus spécifique qu'ailleurs [18]. Les gisements de pétrole sont la plus grande victime des phénomènes de corrosion, plus particulièrement le réseau de pipelines. Ce phénomène dévastateur cause de graves problèmes environnementaux et économiques [19-20].

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 [21-22].

1.1. Caractéristiques des pipelines

Le pipeline est une canalisation particulière qui contribue aux enjeux économiques d'un pays. Les pipelines jouent un rôle extrêmement important dans le monde entier comme un moyen de transport de gaz et de liquide à longue distance [23].

Les pipelines sont des canalisations pompables, presque toujours enterrées, le premier pipeline a été construit en 1869 par Benson pour éviter le monopole du transport de pétrole par chemin de fer. Ces derniers permettent l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires. Sa longueur peut varier de quelques kilomètres à des centaines, voire des milliers de kilomètres. Bien souvent les pipelines sont interconnectés entre eux pour former un réseau [23]. Selon la nature du fluide transporté, les professionnels distinguent l'oléoduc dans le cas de pétrole, du gazoduc dans le cas de gaz.

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm. La profondeur d'enfouissement dans le sol varie de 0,6 à 1 mètre selon son ancienneté et ses lieux de passages. La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables, et elle est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise

Un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. Il s'agit de:

- ❖ Un mode de transport massif, environ 60.10^6 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- ❖ Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix milles kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique.

- ❖ Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés.

Au Etats-Unis par exemple, il ya plus que $3,7.10^6$ km de pipelines, qui transportent le pétrole brut et le gaz naturel à partir des raffineries aux consommateurs [24].

Tableau 1.1. Estimation du coût de pose d'un pipeline [25].

pipeline		Coût de pose (\$/pouce/m)
A terre	Désert	3
	Plaine	5 à 6
	montagnes	30 à 40
En mer		10 à 30

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines [26]. En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc. [27-28].

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. [29]. 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 [30].

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 [31].

1.2. Corrosion des pipelines

Par définition, la corrosion désigne l'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 [32].

La corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [33-34].

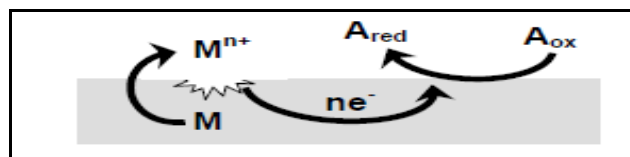


Figure 1.1. Schéma du processus de corrosion. Le métal M s'oxyde en perdant des électrons pour former des ions M^{n+} . Les électrons sont utilisés pour réduire l'espèce A_{ox} qui se trouve dans le milieu qui est en contact avec le métal [35].

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels de transport massif des hydrocarbures, sur de grandes distances, ils allient des débits importants et confirment année après année qu'ils sont le mode le plus sûr et le plus économique de transport des hydrocarbures [36]. Cependant, leur enfouissement conduit à une série de pertes systématiques et les autres sont accidentelles.

Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution [37].

En Europe de 1971 à 2006, on estime que 19% de tous les incidents sont dus à la corrosion (interne et externe) [38], tandis qu'au Etats-Unis, pour l'année 2001, 29% des incidents dans les oléoducs et 19% des incidents dans les gazoducs sont causés par la corrosion [39]. En Algérie, Une étude a été effectuée par Boukhallat, sur la base des données réelles propres au champ de Hassi Messaoud. Cette étude a donné les résultats représentés sur la figure 1.2 et qui montrent que le nombre de fuites, qui pourrait être enregistré en l'année 2005, avoisinerait 1800 [40].

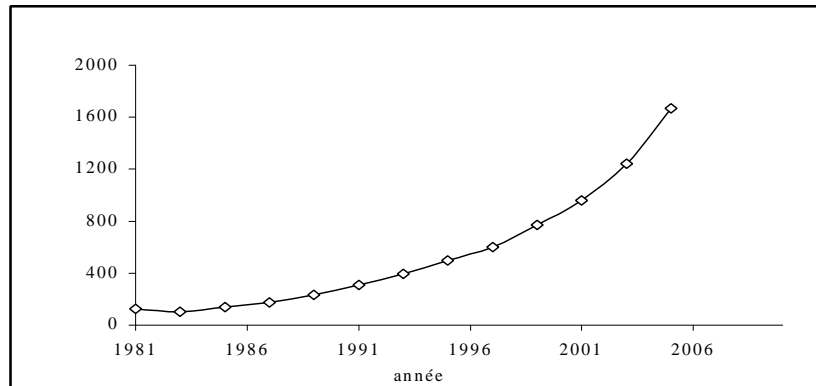


Figure 1.2. Evolution des fuites en fonction des années [40].

Par ailleurs, selon les chercheurs, la majorité des fuites enregistrées sur les pipelines sont essentiellement la conséquence de 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 [41], et celle de la rupture d'un oléoduc de la société canadienne Enbridge, dans l'état du Michigan au États-Unis, survenue le 06 juillet 2010 [42]. En outre, selon la commission Alberta Energy and Utilities Board (AEUB), qui supervise environ 385.10^3 km d'oléoducs et de gazoducs sous haute pression, le nombre de pannes annuelles est de 750 causées principalement par la corrosion. Dans une étude réalisée en 2006, 53% des pannes sont dues à une corrosion interne. La deuxième principale cause de panne étant la corrosion externe, à hauteur de 12%. Les autres causes étant comparativement dérisoires: dommages occasionnés lors de la construction, problèmes de soudures, jointures, raccords, phénomènes telluriques, etc. [43].

La corrosion interne des pipelines est caractérisée par un double effet, l'endommagement des canalisations et ces conséquences, ainsi que la contamination des fluides transportés par les produits de corrosion. Elle peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, ou plus couramment des traces d'eau qui accompagnent toujours le fluide transporté et qui se déposent sur la paroi de la canalisation, où s'y condensent dans le cas de transport de gaz [44].

1.3. Les facteurs influençant la corrosion pétrolière

La corrosion de l'acier dans le sol se ramène à un phénomène électrochimique, elle dépend d'une part de l'agressivité propre du sol dans lequel

la canalisation est posée, d'autre part l'existence des phénomènes d'électrolyse liés à la nature de produit transporté.

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel [45]. Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

1.3.1. L'oxygène

La teneur en oxygène est un paramètre primordial dans les processus de corrosion des aciers. Or compte tenu de la complexité du phénomène de corrosion, les processus sont fortement conditionnés par l'environnement dans lequel ils séjournent. La corrosion électrochimique des aciers en présence de l'oxygène s'effectue selon les réactions suivantes [46] :



L'oxygène est introduit dans les canalisations 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 1.2, 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 [22]. Dans l'eau saturée en oxygène dissous, la vitesse de corrosion initiale peut atteindre une valeur d'environ 100 mg/dm².j. 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 [47]. La solubilité de l'oxygène tend à diminuer quand la concentration de la solution en sel et/ou la température augmentent [31].

1.3.2. La salinité

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. Les chlorures sont des ions

agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. Le paramètre important de la corrosion par les chlorures est la teneur en oxygène. En effet, en l'absence totale d'oxygène, la corrosion d'une eau chlorurée peut-être très faible si les conditions de non-agressivité carbonique de l'eau sont réunies [48].

L'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante est représentée sur la figure 1.3 [47], La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3%, 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 [49], par la diminution de la solubilité de l'oxygène.

La présence des sels peut causer d'énormes dégâts aux installations pétrolières. Pour cela on procède dès l'extraction du pétrole à une première opération de dessalage visant à éliminer le maximum de sel mais malheureusement pas la totalité.

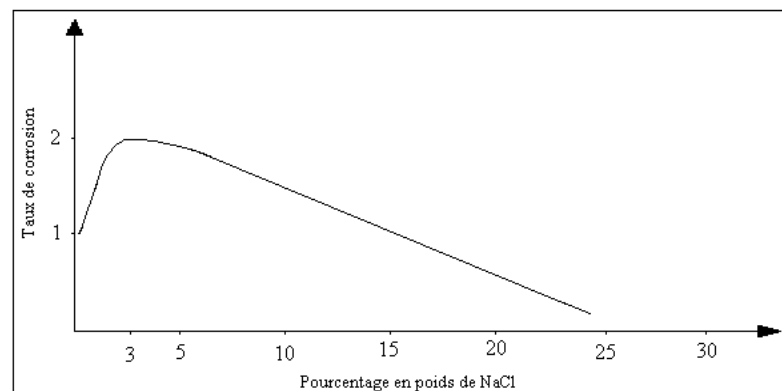


Figure 1.3. Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer dans des Solutions aérées [47].

1.3.3. Les micro-organismes

La corrosion bactérienne, ou la biocorrosion a été définie pour la première fois en France par Chantereau en 1980. Pour définir cette altération particulière des matériaux, il a proposé la définition suivante: « la corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent

directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en créant les conditions favorables à son établissement ». La biocorrosion correspond donc à la détérioration accélérée d'un matériau par la présence d'un biofilm à sa surface, constitué d'une ou plusieurs espèces bactériennes ou encore de champignons, algues, protozoaires. La capacité d'adaptation des microorganismes formant un biofilm est exceptionnelle, ce qui limite l'efficacité des moyens de lutte contre la corrosion [50].

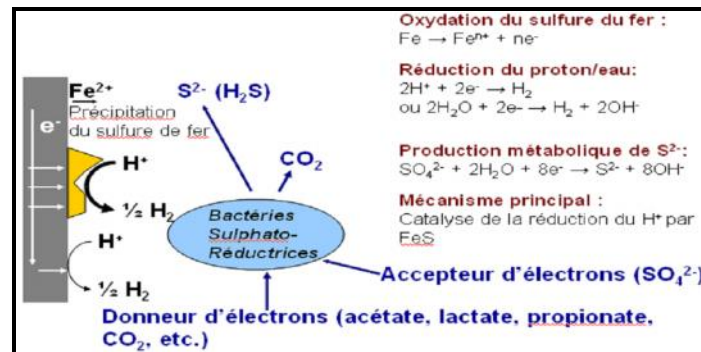


Figure 1.4. Schéma simplifiant le mécanisme de corrosion par précipitation des sulfures de fer par les BSR [50].

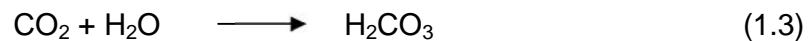
1.3.4. L'acidité

La présence des acides dans le milieu augmente l'agressivité des attaques de ce dernier envers le métal. Dans le pétrole brut et ses dérivés, on peut trouver une grande quantité et variété d'acides, parmi les plus répandus, on a :

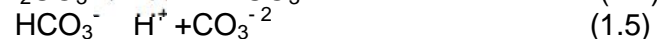
- L'acide chlorhydrique se forme par hydrolyse des chlorures à haute température (120-180°C). Il est présent dans les colonnes de distillation et dans les condenseurs. Il est aussi utilisé pour l'acidification des puits.
- L'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans de nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.
- Les acides naphténiques : Ces composés cycliques saturés n'ont pas d'action directe sur la corrosion en tête de tour mais au niveau du brut, ils favorisent l'hydrolyse du chlorure de sodium à un niveau de température où elle ne se produirait pas. Compte tenu du fait que le NaCl représente 80% de la teneur en sels des bruts, la quantité de HCl ainsi générée n'est pas négligeable [22].

Parmi les acides qui causent d'énormes problèmes de corrosion dans les systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures, les gaz acides tel que : CO_2 et H_2S .

❖ Le CO_2 qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelée : corrosion douce ou « Sweet corrosion » dans le cas d'installation de gaz. D'après les études faites par R.L.Martin, S.Nesic et S.Wang il ressort que le gaz carbonique joue un rôle principal dans les attaques des installations en acier. Quand l'anhydride carbonique se dissout dans l'eau, il se transforme en acide carbonique suivant la réaction (1.3)



Lequel se met à son tour en équilibre avec les ions bicarbonate, carbonate et les protons, suivant les équilibres (1.4) et (1.5)

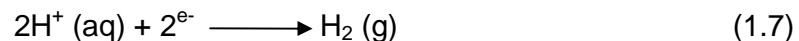


La réaction à l'anode



(1.6)

La réaction à la cathode



Produit de corrosion

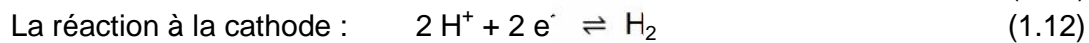
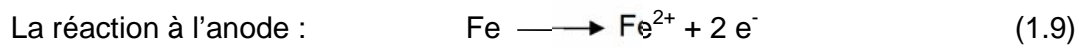


La dissolution de CO_2 dans l'eau fait augmenter la concentration des ions H^+ du milieu corrosif, conduisant à des pH acides. La corrosion par CO_2 conduit, en fonction du pH, à la formation d'une couche protectrice, semi protectrice ou non protectrice de FeCO_3 . [51-53].

❖ L' H_2S appelée aussi « Sour corrosion », qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production.

La teneur en soufre dans les bruts varie de 1.8 à 2.6 %. Le soufre est sous forme de sulfures organiques plus ou moins complexes dont les bases sont les triphènes, mercaptans, disulfures, etc. La corrosivité est variable selon la composition [51].

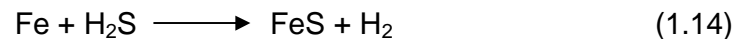
Ces composés ont fait l'objet de nombreuses études au sein des sociétés pétrolières et chaque composé a été relié à un indice chiffré permettant de le situer dans l'ordre de l'échelle de la corrosivité vis-à-vis de l'acier [54]. La cinétique de la corrosion par H₂S est contrôlée par la présence du film formé par le produit de corrosion, FeS, à la surface de l'acier [55]. La corrosion par H₂S est provoquée selon le mécanisme suivant :



On a alors



La réaction globale



En présence de l'eau, l'hydrogène sulfuré (H₂S) contribue à acidifier le milieu, tout comme le CO₂.

1.4. Les paramètres physico-chimiques

Un milieu corrosif est caractérisé par un certain nombre de paramètres physico-chimiques. Parmi les principaux paramètres contrôlables on peut citer:

1.4.1. Effet du pH

Le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion est relativement bien connu à ce jour, la susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte, une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques.

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH, dits de Pourbaix, montrent que suivant le potentiel et l'acidité ou la basicité du milieu, notamment en solution aqueuse le métal peut se corroder, se passiver ou encore rester stable thermodynamiquement (état d'immunité), en milieu acide le fer se corrode alors qu'il se passive en milieu basique [46].

La présence des substances chimiques telles que: CO₂, H₂SO₄, HCl, H₂S, etc. conduit à une acidification de l'eau contenue dans le brut. Lorsque, le pH est dans le domaine acide (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 (figure 1.5). 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'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces type anionique telles que HFeO_2^- [31, 49,56].

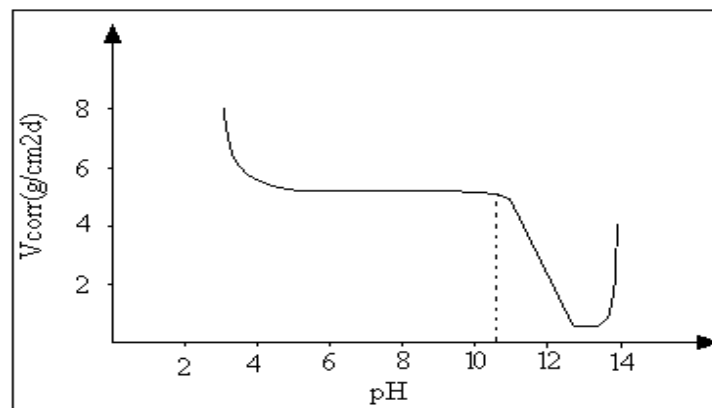


Figure 1.5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH.

1.4.2. Effet de la Température

La corrosion fait intervenir différentes réactions chimiques et surtout électrochimiques, leurs vitesses dépendent de la température puisque les processus élémentaires sont activés thermiquement. Dans la pratique industrielle, on considère souvent que la vitesse de corrosion est doublée lorsque la température s'élève de 10 à 20°C. Dans tout les cas, globalement plus la température est élevée plus la vitesse de corrosion est importante. Il s'agit d'une première approximation qui ne prend pas en compte en particulier la transition active ou passive des métaux passivables.

Dans le cas de la diffusion rencontrée en présence d'oxygène dissous dans l'eau, plus la température est élevée plus la diffusion est rapide, d'où la vitesse de corrosion est importante. La loi d'Arrhenius interprète bien le phénomène [46] :

$$V_{\text{corr}} = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.15)$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (A.m^{-2})

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en (J.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.

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 [47, 56]. Cependant l'importance de l'influence de la température diffère en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [48].

1.5. Principaux risques de la corrosion des pipelines

La corrosion est l'une des causes principales de rupture de canalisations d'hydrocarbures. Les principaux risques de corrosion des pipelines étaient très clairement identifiés par les expériences antérieures. Les pertes économiques en matériel attribuées à la corrosion en général sont très importantes. On distingue :

Les effets directs qui concernent les dépenses dues à détérioration du matériel et son remplacement. On estime que le remplacement d'un pipe coûte 10 à 20 M€

Les effets indirects qui sont sans doute plus important .il s'agit de :

- Des pertes de productivité consécutives à l'arrêt des installations pour réparation. Ces pertes sont variables, on estime qu'un mois d'arrêt de production serait de l'ordre de 3M€.
- Des pertes de production (fuites dans les canalisations, émissions de gaz,..).
- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.

- Contamination du produit par les produits de corrosion.
- Arrêt de production.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel [46]. Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé [5].

1.6. Lutte contre la corrosion pétrolière

La corrosion interne et externe affecte de nombreux pipelines d'hydrocarbures, elle est la cause principale de fuites et de ruptures de la canalisation. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matières et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques [6].

En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,....), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Cependant, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [57]. La lutte contre la corrosion des pipelines peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes :

1.6.1. Protection par revêtement

Dans l'industrie pétrolière, le revêtement organique est spécifique pour les pipelines de transport de gaz [44]. L'intérêt de protéger les canalisations à l'aide de revêtements organique est important. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les

électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Ces revêtements épais (quelques millimètres) ont par ailleurs une fonction de protection mécanique du tube lors du remblai des fouilles, bien que ce ne soit pas leur rôle principal. Cette protection n'est cependant pas totalement efficace car l'expérience a montré que la majorité des défauts de revêtement constatés sur les canalisations a été créée par des pierres tombées sur le conduit ou ayant poinçonné le revêtement [58].

1.6.2. Protection cathodique

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et de produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique (PC) est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion [59]. Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique. La PC par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métallique, moins noble que l'acier, et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger. La PC par courant imposé utilise un générateur de courant (ou de tension) entre la structure à protéger et un déversoir. Le potentiel de la canalisation est alors abaissé dans le domaine dit d'immunité. Ces techniques sont maintenant bien maîtrisées [58].

1.6.3. Protection par inhibition

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie pétrolière. C'est la méthode la plus souple et la moins coûteuse [44].

De ce fait, pour ce type de protection, il est toujours d'actualité l'étude et la compréhension de son principe, son mode d'action et ses propriétés, etc.

CHAPITRE 2 INHIBITION DE LA CORROSION PÉTROLIÈRE ET MÉTHODES D'ÉVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont très utilisés dans l'industrie pétrolière depuis l'extraction des produits pétroliers jusqu'au stockage [60].

La définition d'un inhibiteur de corrosion, retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée, à un environnement agressif, en faible concentration » [61]. Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques du milieu dans lequel il est introduit. Il doit être stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux. Comme il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou temporaire [62].

2.1. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières [63] : (Figure 2.1)

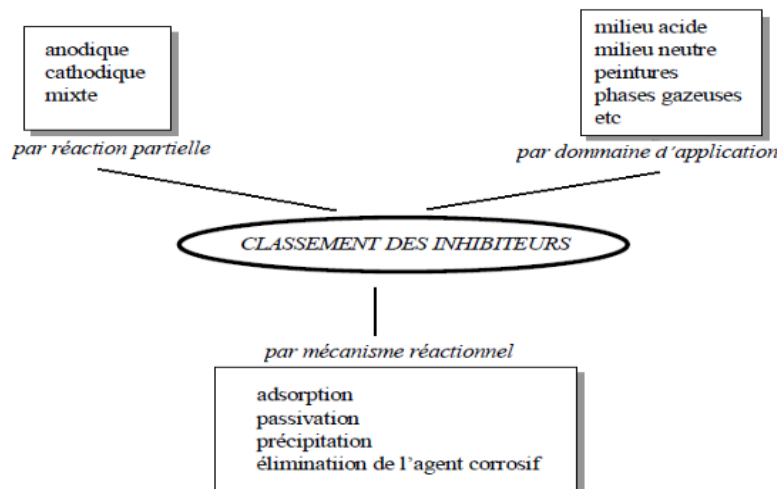


Figure 2.1. Classement des inhibiteurs de corrosion

2.1.1. La nature des molécules de l'inhibiteur

2.1.1. 1. Inhibiteurs organiques

Au cours de cette dernière décennie, l'utilisation d'inhibiteur organique a été largement plébiscitée pour leurs propriétés inhibitrices remarquables. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [64]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [62].

Les inhibiteurs organiques de nature surfactive sont considérés comme étant les plus efficaces et les plus répandue. Ils sont avantagés par leur structure intéressante, leur production facile, leur coût modéré et leur toxicité faible [11].

Les molécules surfactives inhibitrices 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 [65] : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH).

La molécule se lie éventuellement à la surface du métal 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.

2.1.1.2. Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les inhibiteurs minéraux sont de

moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [62].

2.1.2. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [6,66]:

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

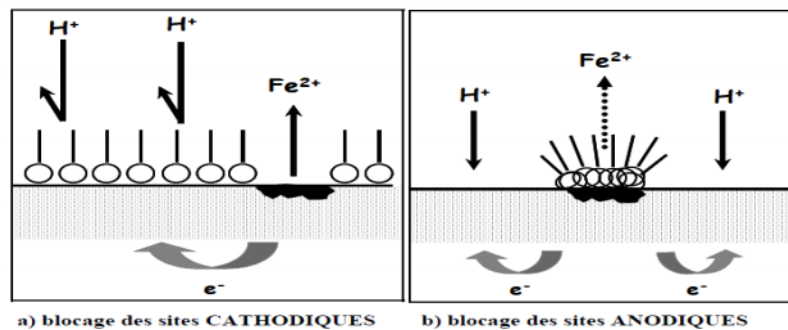


Figure 2.2. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.

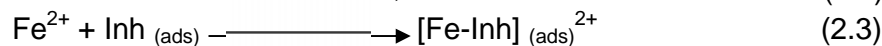
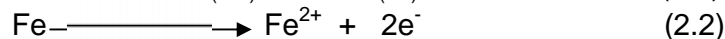
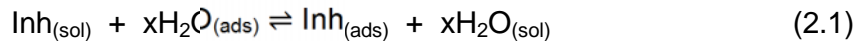
2.1.3. Mécanisme d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemples, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de l'acier) en milieu aqueux de pH neutre [63].

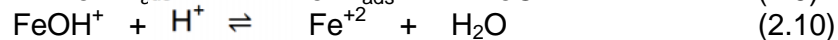
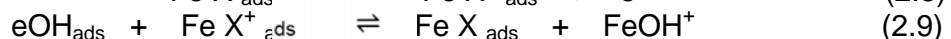
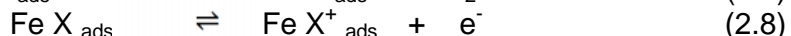
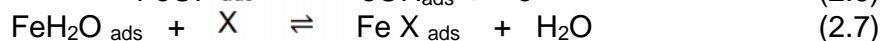
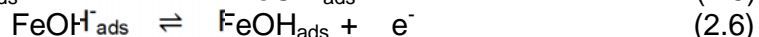
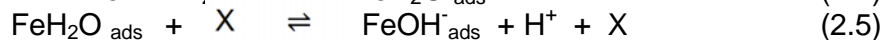
2.1.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface

Plusieurs études ont été réalisées afin de bien comprendre, le phénomène l'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal :

Selon Abd El Rehim *et al* [67], 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, $H_2O_{(ads)}$. Ashassi et al, et Abdel-Gaber et al, supposent que les inhibiteurs s'adsorbent à la surface, en remplaçant les molécules d'eau adsorbées déjà à la surface du métal, qui se combinent par la suite, avec les ions Fe^{2+} et forment ainsi des complexes d'inhibiteurs métalliques [68, 69]



Où x est le facteur de dimension qui représente le nombre de molécules d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique. Par ailleurs, des études ont montré qu'un mécanisme d'oxydation de fer en milieu acide dépend de l'intermédiaire adsorbée $FeOH_{ads}$. Ce 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 [70].



Où X est la molécule d'inhibiteur. Par contre, Bockris et Drazic [71] 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:



Sudhish Kumar et al, et Libin Tang et al, considèrent que l'adsorption des inhibiteurs en milieu acide, se fait par protonation de ces derniers. Plus le pH diminue, plus le degré de protonation augmente [72-73].



Popova et al. [74] 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.

En effet, l'adsorption est influencée par : la nature et la charge de surface du métal, la structure et les propriétés de la molécule, son orientation spatiale, sa taille et son poids moléculaire, la distribution de sa charge (densité électronique) ainsi que le type d'électrolyte corrosif [75-77]etc. La physisorption ou encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion de London (Van der Waals,) toujours présentes
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [62].

2.2. Isothermes d'adsorption

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 [77].

Parmi Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a:

2.2.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [77]. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$C/\theta = C + 1/K \quad (2.13)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [78]:

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

2.2.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes chimiques de vitesse sont fonction de θ . Il y'a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface, l'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\exp(-2a\theta) = K C_i \quad (2.14)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_i la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [17].

2.2.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [65]:

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (2.15)$$

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

2.3. 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 (2.16).

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R T \ln(55.5K) \quad (2.16)$$

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 [32]:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T \Delta S^\circ_{\text{ads}} \quad (2.17)$$

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

2.4. Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines

L'un des premiers inhibiteurs utilisés dans la production pétrolière est le formaldéhyde additionné à des composés inorganiques comme les chromates ou les polyphosphates [45]. 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 [44].

2.5. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [63]. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur

adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par moyens d'investigation tels que la microscopie et l'analyse de surface.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de complexes de coordination [6].

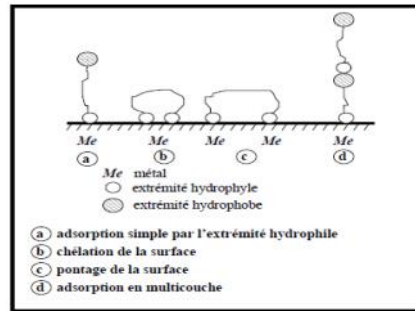


Figure 2.3. Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique

2.5.1. Condition d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du métal à protéger et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement.....). A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de la corrosion acide des métaux doivent vérifier un certain nombre de critères [79] :

- ✓ Protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation.
- ✓ Rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide par exemple.
- ✓ Un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisantes par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation (tensioactif).

2.5.2. Principaux inhibiteurs organiques du milieu acide

Trois classes de composés organiques sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azotés, les molécules à centre actif soufré et les composés contenant de l'oxygène [64].

2.5.2.1. Composés organiques azotés

Les principaux composés organiques azotés utilisés sont essentiellement les amines aliphatiques et aromatiques, les pyridines et les sels d'ammonium quaternaires. A peu près 90% des inhibiteurs utilisés actuellement dans l'industrie pétrochimique sont des composés organiques azotés, avec de longues chaînes hydrocarbonées (C_{18}), tels que les amides, les imidazolines, les dérivés aminés d'acides aliphatiques oléagineux et les sels d'ammonium quaternaire [80].

Actuellement, les sels d'ammonium sont les plus intéressants, leurs doubles fonctions : inhibiteur de corrosion et biocide, a fait l'objet de plusieurs études. Badawi et al [11] ont synthétisé des sels d'ammoniums quaternaires en les utilisant par la suite comme inhibiteurs de corrosion et biocides. Ils ont montré en particulier que ces composés peuvent être des biocides de grande performance contre la SBR, et leur efficacité inhibitrice peut atteindre plus de 90%.

2.5.2.2. Composés organiques soufrés

Machu [63] a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à 10^{-3} mol.L⁻¹ [63]. Selon Every et Riggs [51] un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre. Les sulfoxydes, les sulfures et les thiourées sont les inhibiteurs les plus fréquemment rencontrés dans les formulations commerciales [52].

2.5.2.3. Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques oxygénés sont peu nombreux en regard des composés azotés ou soufrés. Les plus utilisés et les plus efficaces en milieu

chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, 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, de films de polymère, catalysée par le fer [63].

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

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles[62].Gomma [81.82], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartarique et/ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle 35-55°C), soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65°C). Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température. Chetouani et al, [83.84], ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer pur en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80°C.

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation :

$$i_{\text{corr}} = \lambda \exp(-E_a/RT) \quad (2.18)$$

Avec:

i_{corr} : densité de courant de corrosion ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

λ : facteur pré exponentiel.

E_a : énergie d'activation ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

T : température absolue (K)

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^i) ou non (E_a) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. Radovici [85], propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .Ce type de liaisons

sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ce comportement est considéré révélateur d'une adsorption physique des molécules inhibitrices.

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma [82] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al [62]. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Popova et al [74], ont montré, que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption. Néanmoins malgré cette évolution, ils ajoutent qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

2.7. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [63].

2.7.1. Méthode gravimétrique

C'est l'une des méthodes les plus anciennes et directe pour évaluer la vitesse d'un processus de corrosion [15]. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids P subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [17] :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad (2.19)$$

V peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est donnée par la relation suivante :

$$\% = \frac{W - W_{\text{inh}}}{\dots} \times 100 \quad (2.20)$$

Où W et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

2.7.2. Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes informations quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps [63].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires
- Méthodes transitoires

2.7.2.1. Méthodes Stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [62].

2.7.2.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion. Il correspond à la différence de potentiel entre la solution et le métal. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution [86].

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit d'un côté, des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte :

corrosion, passivation, etc., et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire d'autre côté. Elle renseigne aussi, sur la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens d'évolution du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, pas ou peu de variation est observée [63.17].

2.7.2.1.2. Méthode de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique).

L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée [60].

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

$$\Rightarrow i_a = i_{corr} \cdot \exp [(2.3 (E - E_{corr}) / b_a)] \quad (2.21)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a + b \log (i) \quad (2.22)$$

$$\eta_a = a + b \log (i) \quad (2.23)$$

Où

η_a : surtension anodique.

a : l'ordonnée à l'origine

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

$$\Rightarrow i_c = -i_{corr} \cdot \exp [(- 2.3 (E - E_{corr}) / b_c)] \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a' + b' \log (i') \quad (2.25)$$

$$\eta_c = a' + b' \log (i') \quad (2.26)$$

Les équations (2.23) et (2.26) 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 ».

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure 2.4) [17].

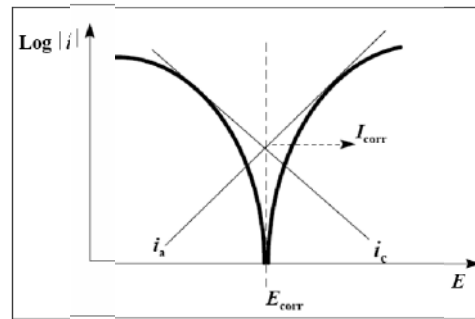


Figure 2.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

2.7.2.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (R_p)

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal dans la région où cette courbe est linéaire (voir la Figure 2.5). Si les mesures sont faites au voisinage du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary [60]:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.27)$$

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

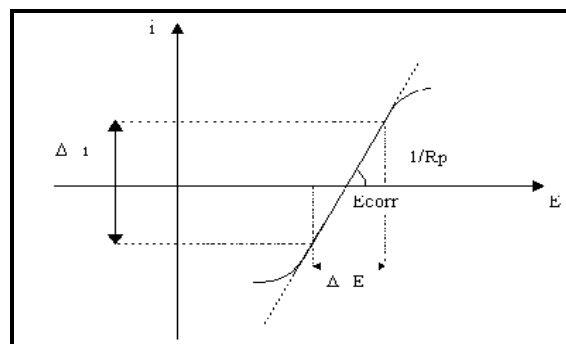


Figure 2.5. Courbe de polarisation linéaire.

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures 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. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion [63].

2.7.2.2. Méthodes transitoires :

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

❖ Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps [87].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, etc.), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps [17].

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant - tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (2.28).

$$E(t) = E_s + E \sin(\omega t) \quad (2.28)$$

Avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si E , désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + I \sin(\omega t + \phi) \quad (2.29)$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \quad (2.30)$$

Et $Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$ avec $j = \sqrt{-1}$. (2.31)
 $|Z|$ étant le module de l'impédance, ϕ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (2.32)$$

Et $\phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$ ou $Z_r = |Z| \cos \phi$ et $Z_j = |Z| \sin \phi$. (2.33)

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) = E \exp(j\omega t) / I \exp(j\omega t + \phi) = Z \exp(j\phi) \quad (2.34)$$

Dans l'équation (2.34), $E(\omega)$ et $I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $E(t)$ et $I(t)$, Z représente le module de l'impédance et ϕ l'angle de déphasage [87].

1. Diagrammes d'impédance

Il existe deux types de diagrammes

➤ 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 $Z' = Z \cos \phi$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \phi$ et cela pour différentes fréquences. La figure 2.6 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 $R_e + R_t$ [30].

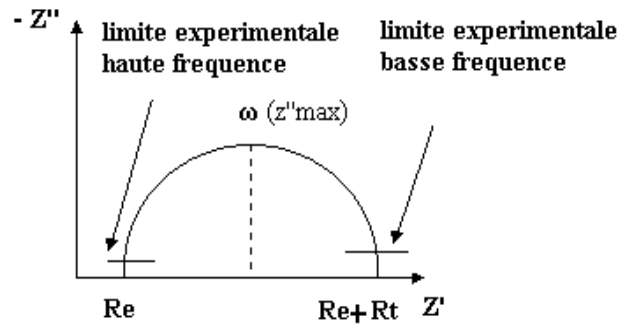


Figure 2.6. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

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

$$\omega Z_{\max} = \frac{1}{C_d R_t} \quad (2.35)$$

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

$$R_t = 2|Z_{\max}| \operatorname{tg} \omega \quad (2.36)$$

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 au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion.

➤ 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 2.7 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 $\varphi = f(\log \quad)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d [30]. 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

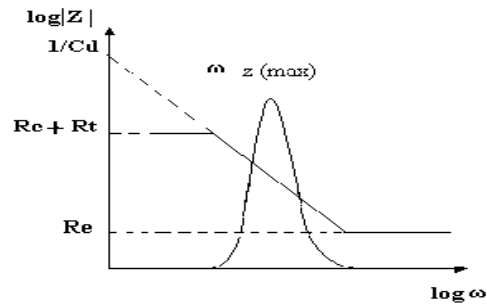


Figure 2.7. Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.

2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

➤ Transfert de charge pur (réaction faradique)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charge R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche, comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (Figure 2.8.a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est présenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Figure 2.8.b). La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence, la résistance de la solution est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (2.37)$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi cercle.

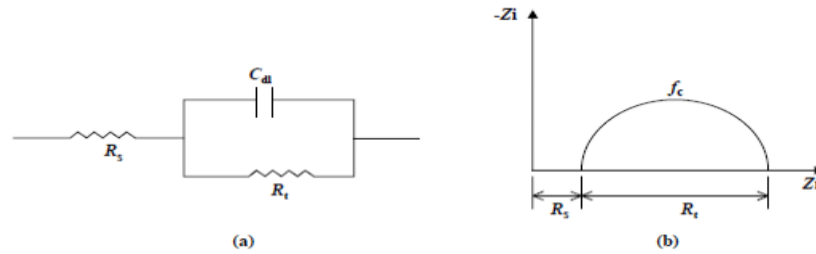


Figure 2.8. a) représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant [17].

En pratique, la boucle capacitive n'est pas centrée sur l'axe des réels, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels. Dans la majorité des travaux, ce déphasage est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode, celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode.

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par l'équation (2.38). Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan [62].

$$Z_{\text{CPE}} = 1 / C (j \omega)^{-n} \quad (2.38)$$

➤ Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure 2.9). La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [17].

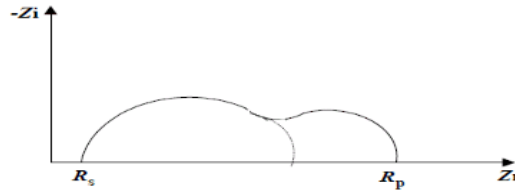


Figure 2.9. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est représentée sur la figure (2.10)

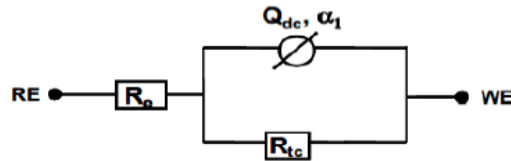


Figure 2.10. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La valeur de la capacité de double couche est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\max)^{-1} \quad (2.39)$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} [62].

2.8. Analyse de surface

L'étude de la structure et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes, certaines fournissant une information au niveau microscopique, comme la microscopie électronique à balayage.

2.8.1. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage

considérable par rapport à la microscopie optique réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée. Autrement dit, le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible.

Le principe de MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [17,62].

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser [62].

CHAPITRE 3

SYNTHESE DES SELS D'AMMONIUMS QUATERNAIRES

Les tensioactifs sont des molécules utilisées dans de nombreuses industries, et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques, les produits agroalimentaires, les spécialités pharmacologiques, etc. [88]. La consommation annuelle mondiale de tensioactifs représente aujourd'hui 12 millions de tonnes, dont environ 3 millions pour l'Europe, ce qui représente un chiffre d'affaire mondial de 13 milliards d'euros. 75 à 80% de ces composés amphiphiles sont issus de la pétrochimie [89].

Si les tensioactifs cationiques ne représentent, qu'environ 5 % de la totalité de la production mondiale des surfactifs, la littérature propose néanmoins de très nombreuses études relatives aux propriétés physico-chimiques de ces surfactifs en particulier ceux de la famille des sels d'ammonium quaternaires. Actuellement, ces tensioactifs sont très utilisés dans différentes applications, essentiellement comme des inhibiteurs de corrosion de haute performance et des biocides [90,91].

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

3.1. Description d'un tensioactif

Une substance est dite tensioactive lorsque même à faible concentration elle agit à une interface en abaissant la tension interfaciale. Les tensioactifs sont des composés chimiques amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, constitués de deux groupes d'atomes liés de façon covalente : l'un hydrophile, à tête polaire

compatible avec l'eau, l'autre hydrocarboné, compatible avec les corps gras, donc hydrophobe [92].

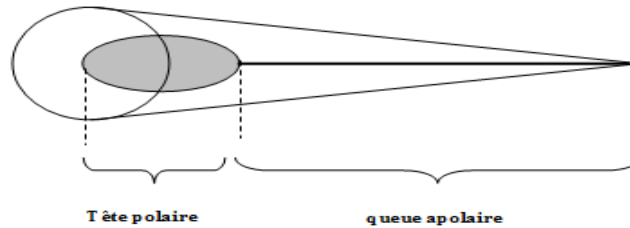


Figure 3.1. Représentation schématique d'un tensioactif [92].

Le groupement hydrophile ou tête polaire est constituée d'un seul ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contenant des hétéroatomes tels que N, O, S ou P, qui se trouvent dans des groupes amines, alcool, sulfonate, phosphate, etc. [30].

Le groupement hydrophobe ou lipophile est constitué d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ramifiées ou aromatiques. Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène [93].

3.2. Propriétés des tensioactifs

L'existence de la différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine des propriétés des tensioactifs dans l'eau [92].

3.2.1. Tension superficielle

La tension superficielle est une caractéristique des interfaces liquide-gaz, elle résulte de la distribution anisotrope des forces d'attraction que subissent les molécules d'un liquide de contact avec l'air. Au sein d'un liquide, chaque molécule est entourée par d'autres molécules adjacentes, tandis que celles qui se trouvent à l'interface du liquide et du gaz n'est soumise qu'à l'action des molécules du côté liquide (figure 3.2).

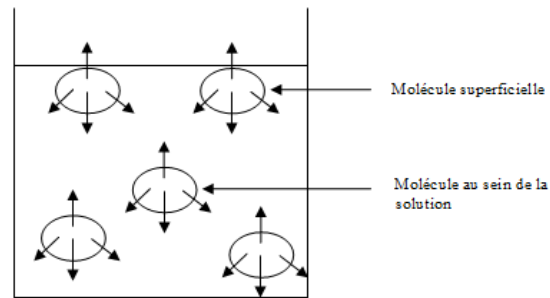


Figure 3.2. Origine de la tension superficielle [88.94].

3.2.2. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique est la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent sous forme de micelles [95]. Ces agrégats de taille nanométrique ou sub-nanométrique ont fait l'objet de nombreuses études et sont encore à l'heure actuelle le sujet de nombreux travaux. Les micelles peuvent avoir différentes formes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré [92]. La littérature est riche d'exemples de systèmes micellaires, à une faible concentration, les micelles sont plus ou moins sous forme sphérique (globulaire) et à des concentrations plus importantes on observe des micelles cylindriques, lamellaires ou des vésicules, etc. Les micelles sont alors plus compactes [92]. Plusieurs facteurs peuvent avoir un effet sur la valeur de la concentration micellaire critique :











Amphiphile	Forme géométrique	Organisation	Phase
Tensioactif monocaténaire à large tête polaire			Micelles directes
Tensioactif monocaténaire type non ionique			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensioactif bolaforme, ou bicaténaire à large tête polaire			phase lamellaire Flexible = vésicules
Tensioactif bicaténaire			Phase cubique QII Phase lamellaire
Tensioactif bicaténaire à tête polaire petite			Micelles inverses Phase hexagonale II

Figure 3.3. Morphologie des agrégats des tensioactifs [92].

➤ Effet de l'ajout d'électrolyte

L'ajout d'électrolyte à une solution micellaire peut avoir une influence importante sur les propriétés d'un système à tensioactifs ioniques. Selon Mukerjee [96], le changement de la CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. Cette influence sur les différents groupements est due aux interactions entre l'eau et les ions. Ces derniers peuvent avoir un effet sur le coefficient d'activité du sel. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est « salting out », dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet « salting in ». L'ajout de sel provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires, cela favorise l'agrégation des tensioactifs et augmente la taille des micelles selon Anacker [97], il en résulte une diminution de la CMC.

➤ Effet de la structure du tensioactif

La CMC diminue en fonction du nombre de carbones dans la chaîne alkyle (la longueur de la chaîne alkyle), et elle peut se stabiliser entre les longueurs de

chaines C₁₆ et C₁₈. La CMC peut augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier atome (C) de la chaîne alkyle. Pour une même longueur de la partie hydrophobe, la CMC pour un tensioactif ionique est supérieure à la CMC d'un tensioactif non ionique et zwitterionique. Pour les tensioactifs ioniques, la CMC est liée aux interactions entre les micelles et les contre ions, Plus ces derniers sont liés ou proches (cela dépend de la polarisabilité de la partie polaire) de la couronne micellaire, plus la CMC diminue (influence du taux d'association) [88].

➤ Effet de la température

Pour les tensioactifs ioniques, la solubilité croit rapidement et de manière quasi-exponentielle au-dessus d'une certaine température appelée « Température de Krafft ». C'est seulement à partir de cette valeur, désormais appelée point de Krafft que le phénomène de micellisation est initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection entre la courbe de solubilité et la courbe de la CMC. En dessous de cette dernière, les tensioactifs sous formes monomères ont une faible solubilité et le système est turbide. Lorsque la température augmente, la solubilité croit légèrement jusqu'à ce que le point de Krafft ou la CMC soit atteint et le système devient par conséquent limpide [88].

3.2.3. Balance hydrophile-lipophile

C'est une échelle qui consiste à attribuer à chaque agent de surface une valeur illustrant sa balance hydrophile/lipophile (HLB), elle varie de 0 à 20, la valeur 0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile. La connaissance de cette valeur pour chaque agent de surface est très importante car les diverses caractéristiques des agents de surface (y compris leur solubilité dans l'eau) correspondent à des valeurs données de la HLB [98]. Peterson [99] indique que les composés dont HLB se situe entre 8 et 14 sont les plus efficaces en ce qui concerne la détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification.

3.3. Classification des tensioactifs

La classification universelle des tensioactifs est en 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
- ✓ Les tensioactifs amphotères.

Les sels d'ammonium quaternaires sont des tensioactifs cationiques, leurs propriétés importantes a fait l'objet de plusieurs études.

3.4. Sel d'ammonium quaternaire

Les sels d'ammoniums quaternaires sont des composés chimiques constitués en général d'un atome d'azote lié à quatre groupes comportant entre 8 et 35 atomes de carbone. En 1913, Reychler [98] est le premier à avoir synthétisé un tensioactif de type iodure de cétyltriéthylammonium. Actuellement, les sels d'ammonium quaternaires sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières :

➤ Leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement, ainsi que leur grande solubilité dans l'eau. On les utilise dans de nombreux domaines : catalyse organique, traitement des eaux, protection de l'environnement, etc. [100].

Les composés N-alkyl ammonium quaternaire sont considérés comme de bons inhibiteurs de corrosion acide de l'acier. Ceci est attribué à la formation de la couche absorbée des ions d'ammonium chargés positivement sur la surface du métal chargée négativement. Il a été montré en particulier que les composés du N-alkyl triéthylammonium sont parmi les meilleurs inhibiteurs de corrosion acide de l'acier et du fer [90].

➤ Leur pouvoir bactéricide, se caractérise par une affinité importante vis-à-vis des tissus, et contrairement aux antiseptiques habituels ils n'ont pas d'action destructive et mortifiante sur les tissus normaux. Les ammoniums quaternaires peuvent être utilisés selon la dose soit comme agents bactériostatiques, soit comme agent bactéricides [98].

3.5. Synthèse des sels d'ammonium quaternaire

La synthèse des sels d'ammonium quaternaire s'effectue en deux étapes essentielles

à savoir une chlorométhylation suivie d'une quaternisation.

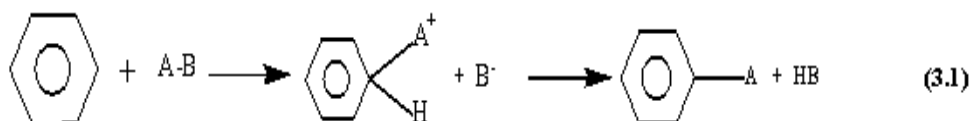
3.5.1. Réaction de Chlorométhylation

3.5.1.1. Les Réactions mises en joue dans la Réaction de Chlorométhylation

Pour mieux comprendre la réaction de chlorométhylation, il est intéressant de bien connaître la réaction de substitution électrophile ainsi que la réaction de Friedel-Crafts.

➤ Réaction de substitution électrophile

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



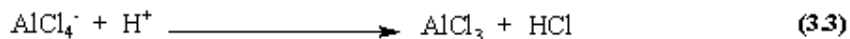
Le remplacement d'un hydrogène du cycle par un atome ou groupe d'atomes ne modifie pas la structure électronique du noyau et ne fait pas perdre à la molécule sa stabilité. La plupart de ces substitutions ont lieu en présence de réactifs électrophiles en raison de la forte densité électronique offerte par le cycle. Le produit résultant de la substitution présente une structure résonnante analogue à celle du benzène car son niveau d'énergie est bas [90, 101].

➤ Réaction de Friedel-Crafts

L'alkylation et l'acylation des aromatiques sont des réactions de substitution où l'espèce électrophile est un carbocation. Elles aboutissent à la création d'une nouvelle liaison carbone-carbone, ce sont des réactions dites de Friedel-Crafts [101]. L'alkylation est la substitution d'un hydrogène par un groupe alkyl R, elle permet donc de lier une chaîne latérale sur un cycle. Elle résulte de la réaction entre un hydrocarbure benzénique et un halogénure d'alkyle RX, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur [101].



Le catalyseur acide de Lewis (Chlorure d'aluminium) facilite la rupture hétérolytique de la liaison C-Cl et la formation de l'électrophile (R^+ ou RCO^+) ; il est finalement régénéré par réaction avec le proton libéré:



3.5.1.2. Etude Bibliographique sur la réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation ou la chlorométhylation de blanc est l'une des réactions fondamentales dans la synthèse chimique, elle consiste à greffer des groupements chlorométhylés CH_2Cl sur les noyaux aromatiques, permettant de substituer une large gamme de groupements fonctionnels tels que: $-CH_2OH$, $-CHO$, $-CH_2CN$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NR_2$, $-SO_3Na$, etc. [102,103].

Auparavant, en présence d'un acide de Lewis approprié, les groupements chlorométhylés étaient le plus souvent introduits par une alkylation de Friedel-Crafts avec le chlorométhyl-méthyl éther (C.M.M.E). Avéré cancérigène, le C.M.M.E a été substitué par le bichloro-méthyl éther (BCME), néanmoins le caractère volatil ($T_{éb} = 55-57 \text{ }^\circ\text{C}$) et encore plus cancérigène de ce dernier a aggravé plus leur risque [104-107]. Afin de diminuer les risques d'exposition à ces vapeurs, des éthers de masse plus importante ont été utilisés dans la réaction, tels que le chlorométhyl octyl éther qui est moins volatil et moins toxique. Des méthodes visant à produire le CMME in-situ ont été mises au point afin d'éviter le stockage et la manipulation de ces composés.

Après la mise en évidence de la réaction d'interaction du benzène avec l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de Zinc pour la formation du Benzylchlorure, le processus de l'haloalkylation a suscité un intérêt chez les synthétistes pour l'obtention des composés à un atome de chlore mobile [90]. Les composés phénoliques qui contiennent des groupements nitrés, alcoxy et d'autres se chlorométhylent facilement dans l'acide acétique ou dans le dioxane à 20°C en utilisant l'acide chlorhydrique gazeux. Ceci a aussi été réalisé par Araian et al. [108], en utilisant la poudre de zinc en présence d'acide chlorhydrique.

La réaction de chlorométhylation des éthers phénoliques en présence de paraforme en milieu d'acide acétique, se déroule d'une manière progressive en utilisant comme catalyseur « $SbCl_5$ » dans le tétrachlorure de carbone. Par ailleurs, le chloroforme s'avère un solvant approprié pour la chlorométhylation des esters de certains acides alcoxy-benzoïque phénoxy-acétique [109]. La

chlorométhylation du Benzyltoluènes par le chlorométhyl éther dans le CCl_4 a été étudiée par Pisancko et al. [110], en présence de : Fe, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnCl_2 ou FeCl_3 à une température de 65°C . Kishida et al. [111] ont d'autre part montré que la chlorométhylation du biphenyle avec le trioxane et l'acide chlorhydrique, en utilisant d'autre types de catalyseurs: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$, $\text{In}(\text{OTf})_3$, $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ et en ajoutant une petite quantité d'acide acétique, a donné des résultats satisfaisants. Dans cette réaction, la manière de procéder influe considérablement sur le choix du solvant et du catalyseur, des conditions d'haloalkylation, du traitement de la masse réactionnelle, de la méthode de séparation et de la purification [90].

3.5.1.3. Chlorométhylation des composés aromatiques

La chlorométhylation est généralement appliquée aux hydrocarbures aromatiques. Le benzène et les alkylbenzènes sont chlorométhylés avec de bons rendements [111]. Les hydrocarbures aromatiques chlorométhylés sont des composés prometteurs et essentiels dans divers domaines: polymères, pharmaceutiques, agrochimiques, etc. [111]. Les acides de Lewis tels que le chlorure de zinc ZnCl_2 , sont très utilisés comme catalyseurs dans la réaction de chlorométhylation, toutefois plusieurs autres le sont aussi, tels le chlorure stannique et l'acide sulfurique. Le chlorométhyléther et le sulfure de chlorure de chlorométhyl sont des agents halométhylants efficaces équivalents à ZnCl_2 [90, 111,112]. Récemment des études ont montré que la chlorométhylation des aromatiques en utilisant le $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ comme catalyseur, permet d'avoir le même rendement que celui d'une réaction catalysée par le ZnCl_2 [111].

Les groupes halogénés peuvent être directement introduits par des procédés similaires aux alkylations de Friedel-Crafts dans les composés aromatiques et à certain degré, dans les composés aliphatiques comme les haloalkylations qui sont la conséquence d'alkylation basique issue d'agents alkylants bi- ou polyfonctionnels. Ils doivent être portés sous certaines conditions et avec des catalyseurs qui permettent l'haloalkylation primaire, mais ne peuvent pas à un degré important, promouvoir les alkylations secondaires avec des produits haloalkylés formés initialement [90]. Il est évident que l'haloalkylation n'est pas

une réaction spécifique unique mais plutôt elle représente une large variété d'haloalkylations utilisant plusieurs réactifs, catalyseurs et solvants.

3.5.1.4. Catalyseurs et solvants

Les catalyseurs utilisés dans les haloalkylations de types Friedel-Crafts comprennent les acides de Lewis. Ce que nous cherchons dans un catalyseur efficace est qu'il soit un promoteur adéquat des haloalkylations, mais il ne doit pas avoir un taux minimum, ni promouvoir les réactions telles que les alkylations secondaires ou les déshydrohalogénations, suivies par une alkylation ou une polymérisation [90]. Le chlorure d'aluminium (AlCl_3) peut être utilisé comme catalyseur seulement s'il est associé à des groupes donneurs désactivants forts, comme dans le cas de la chlorométhylation de l'acétophénol, ou quand il est associé avec la pyridine, ou les amines tertiaires [90].

Les catalyseurs hydrohalogénés acides utilisés dans la chlorométhylation comprennent : ZnCl_2 ; $\text{ZnCl}_2 + \text{AlCl}_3$; SnCl_4 ; SnCl_2 ; $\text{AlCl}_3 + \text{Cétones}$ $\text{AlCl}_3 + \text{Pyridine}$; $\text{AlCl}_3 + \text{t-Amine}$; AsCl_3 ; FeCl_3 ; BF_3 ; TiCl_4 ; TiF_4 ; BiCl_3 ; SbCl_3 SbCl_5 ; BPO_4 [90]. Le catalyseur le plus fréquemment utilisé est le ZnCl_2 [113]. Afin d'augmenter son activité le ZnCl_2 est souvent mélangé avec une petite quantité de AlCl_3 ou même remplacé par un catalyseur plus réactif. Dans d'autres circonstances toutefois, l'effet catalytique adéquat est obtenu avec un acide minéral seul. Les réactions peuvent se dérouler sous des conditions hétérogènes, avec un excès de solvant aromatique et également sous des conditions homogènes comme dans la solution d'acide acétique glacial.

Les solvants fréquemment utilisés sont donc l'acide acétique, diéthyle-éther, dioxane, diméthylméthane, tétrachlorure de carbone, chloroforme, chlorure d'éthylène, nitrobenzène et bisulfure de carbone [90]. La chlorométhylation catalysée par les acides de Lewis est très intéressante, elle permet en particulier l'activation du formaldéhyde. Cependant ces catalyseurs souffrent de problèmes relatifs à : la grande susceptibilité vis-à-vis de l'eau, la difficulté de la récupération du catalyseur, ainsi qu'au risque environnemental dû à la contamination par le chlore. Actuellement on essaye de remplacer les acides de Lewis par l'utilisation d'autres catalyseurs moins dangereux mais surtout plus efficaces tels que: les liquides ioniques et les métaux rares [102, 111,112].

3.5.1.5. Importance de la réaction de chlorométhylation

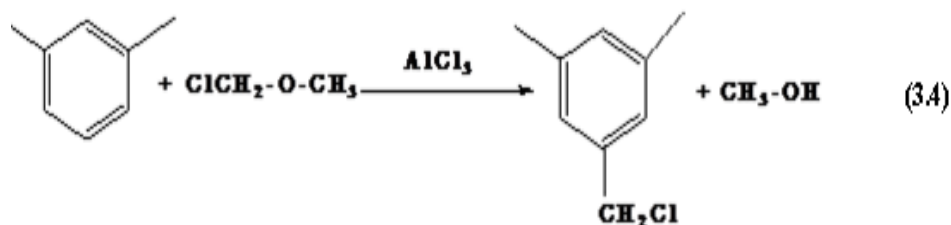
La réaction de chlorométhylation est largement appliquée dans la synthèse de différents composés chimiques utilisés dans différents domaines [102]. L'importance de cette réaction demeure dans le fait, qu'il est possible de substituer le groupe chlorométhylé par un autre groupe fonctionnel [102]. Plusieurs sources attribuent la découverte de la réaction de chlorométhylation à Grassi et Masselli en 1898, mais on ne s'est sérieusement intéressé à cette réaction qu'au début des années 1950, au moment où on a commencé à développer la synthèse des résines échangeuses d'anions à base de copolymères du styrène vers les années 1960. L'importance des supports chlorométhylés a encore augmenté quand Merrifield les a utilisés pour révolutionner la synthèse des polypeptides et ouvrir ainsi la voie à un grand nombre d'applications. De nos jours, les supports chlorométhylés sont des intermédiaires incontournables pour la préparation de nombreux polymères [114].

3.5.1.5. Méthodes de Chlorométhylation

De nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine et ont aboutis au développement de plusieurs autres méthodes. Le but de chaque méthode est d'obtenir un taux de chlorométhylation maximal en produisant le moins possible de réticulations secondaires. En plus de la méthode utilisant le CMME, nous allons passer en revue d'autres méthodes de chlorométhylation utilisées avec plus ou moins de succès.

3.5.1.5.1. Chlorométhylation avec le Chlorométhyl méthyl éther

La chlorométhylation avec le chlorométhyl méthyl éther en présence d'un acide de Lewis est la méthode la plus dominante, elle a été initialement introduite par Mc.Burney. [114,115]



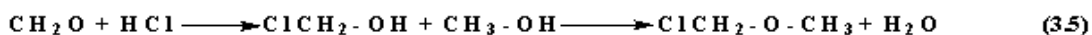
A l'échelle de laboratoire, la procédure de chlorométhylation varie légèrement mais garde dans l'ensemble la même succession d'étapes. Une teneur élevée en catalyseur, un temps de réaction prolongée et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais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

3.5.1.5.2. Chlorométhylation par production de CMME in-Situ

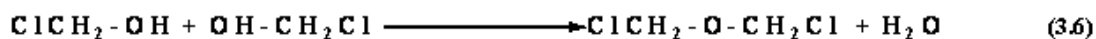
Afin d'éviter l'utilisation directe du CMME, des méthodes ont été mise au point pour réduire les dangers des vapeurs de ce dernier ($T_{eb}=58^{\circ}\text{C}$)

A. Chlorométhylation à base de formaldéhyde

Il est connu depuis fort longtemps que le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique [90].



Dans le cas où le méthanol n'est pas présent, l'alcool chlorométhyle réagit sur lui-même pour donner le dangereux BCME.



Le mécanisme de chlorométhylation par cette méthode est resté longtemps mal défini, car la nature exacte du substituant électrophile n'a pas été clairement établi. Les groupements $^+\text{CH}_2\text{OH}$ et $^+\text{CH}_2\text{Cl}$ sont fréquemment suggérés comme espèces réactives. Selon les auteurs qui soutiennent la formation de l'intermédiaire hydroxyalkyle [112], le mécanisme proposé est le suivant :

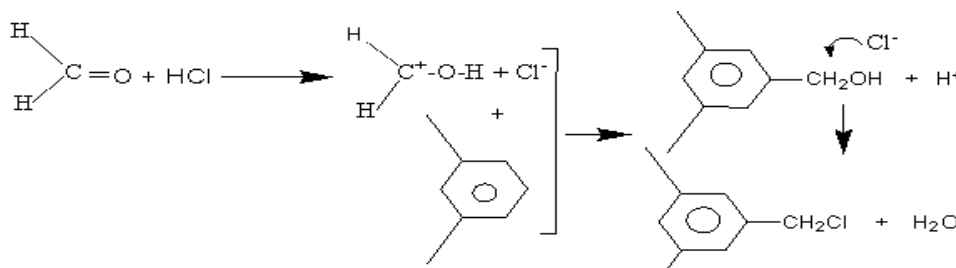


Figure 3.4. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le $^+\text{CH}_2\text{OH}$.

Par contre ceux qui soutiennent la formation du cation chlorométhylé [116] proposent le mécanisme suivant :

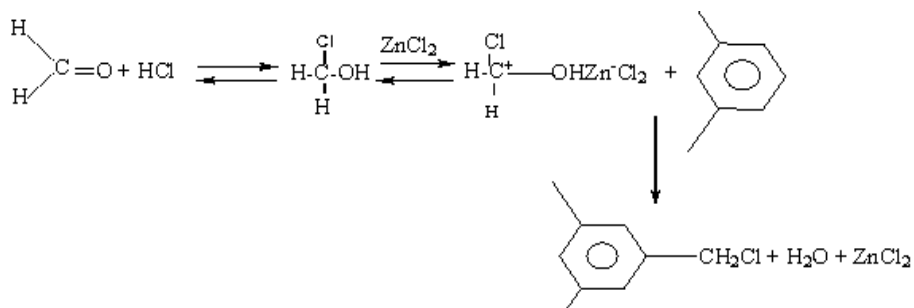
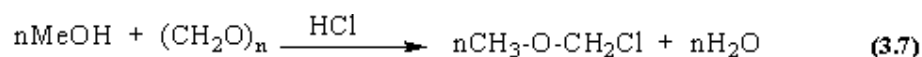


Figure 3.5. Mécanisme proposé de la chlorométhylation par le C^+H_2Cl .

Les méthodes utilisant le paraformaldéhyde peuvent être considérées, elles aussi comme des variantes de la méthode décrite ici, ainsi l'étape initiale de la réaction avec le paraformaldéhyde consiste en la décomposition de ce dernier en formaldéhyde [111].



Quelques variantes de la méthode au paraformaldéhyde sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3.1. Méthodes à base de paraformaldéhyde.

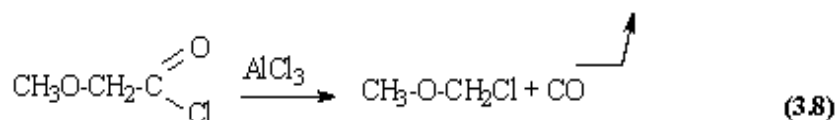
N°	Résumé de la méthode	Références
1	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl}$	90
2	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{Catalyseur}$	117
3	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$	118
4	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{MeOH} + \text{SOCl}_2 + \text{Catalyseur}$	90
5	$[(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}] + \text{St-DVB/PhNO}_2 + \text{PCl}_5$	90
6	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{MeSiCl} + \text{SnCl}_4$	105
7	$(\text{CH}_2\text{O})_n + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{ZnCl}_2$	111

Des méthodes utilisant des combinaisons de CMME avec le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde ont aussi été utilisées.

B. Chlorométhylation à base de chlorure de méthoxyacétyle

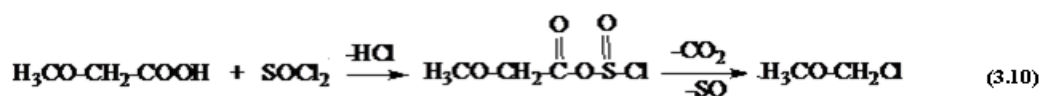
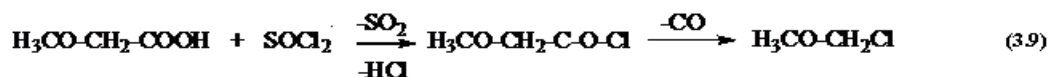
Le chlorure de méthoxyacétyle (MAC) a été utilisé par Mc.Killop pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques en présence

d'AlCl₃ et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone. Les résultats de cette étude ont permis de constater que cette méthode est particulièrement efficace pour les composés portant des groupements fortement attracteurs et que la réaction secondaire devient prédominante quand les substrats sont riches en électrons [119]. La décomposition du MAC est cependant relativement difficile, car les bons rendements en CMME nécessitent l'utilisation du chlorure d'aluminium et des temps de réaction prolongés.



C. Chlorométhylation à base d'acide Methoxyacétique

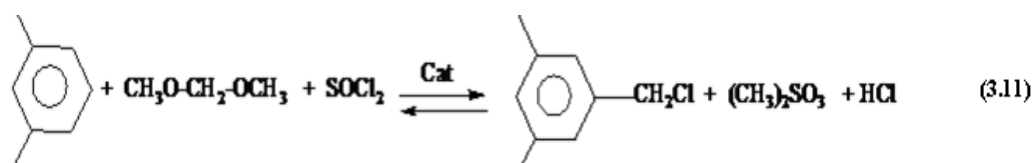
En prolongeant la durée de chauffage, lors de la préparation du méthoxyacétique Jones a découvert qu'il avait synthétisé du CMME. Cette méthode qui consiste à chauffer durant deux heures l'acide méthoxyacétique avec du chlorure de thionyle, constitue une bonne alternative pour la synthèse in-situ du CMME sans passer par le méthoxyacétique dont la décomposition est difficile [90].



Bien que le mécanisme de cette réaction n'ait pas été étudié, deux hypothèses ont été émises (réactions (3.9), (3.10)). L'évolution de la distribution des produits au cours de la réaction tend cependant à favoriser la décarbonylation (3.9), comme mécanisme menant à l'éther. Cette méthode de synthèse qui donne des sous-produits gazeux permet d'obtenir un produit pur tout en évitant le dangereux BCME. Malheureusement sa reproductibilité n'est pas très bonne et semble dépendre de la vitesse de reflux.

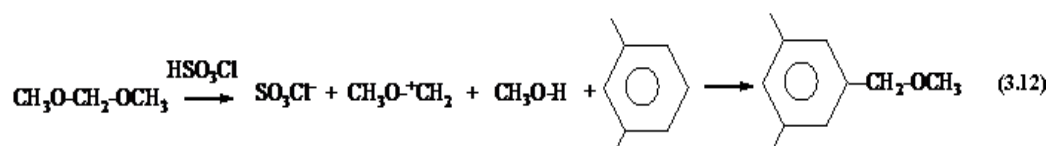
D. Chlorométhylation de GALEAZZI

La chlorométhylation de GALEAZZI constitue une autre alternative à l'utilisation du CMME. Cette méthode est basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec le chlorure de thionyl (SOCl_2) [90]. La chlorométhylation par cette méthode est réalisée en présence d'un catalyseur d'acide de Lewis, en suivant les mêmes étapes que celles de la réaction avec le CMME. Les conditions optimales permettant d'avoir des taux de greffage élevés ont été déterminées. Le schéma global de cette réaction est donné par l'équation ci-après, mais aucun mécanisme n'a été proposé



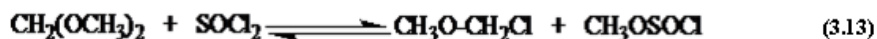
E. Chlorométhylation de RUSTING

Cette méthode est basée sur l'utilisation du méthylal en combinaison avec l'acide chlorosulfonique (HSO_3Cl). Elle est conduite d'une manière similaire à la chlorométhylation de GALEAZZI mais présente néanmoins la particularité de ne pas utiliser le catalyseur. Les études faites sur cette méthode se sont particulièrement intéressées aux modifications des réseaux chlorométhylés et à la présence de la réaction secondaire de réticulation [90].

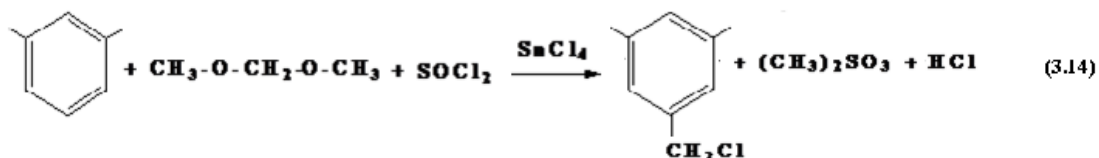


F. Chlorométhylation à base de méthylal

Le diméthoxyméthane (méthylal) constitue l'un des réactifs le plus utilisé pour la chlorométhylation des substrats aromatiques, en présence de chlorure de thionyle (SOCl_2) et du chlorure d'étain (SnCl_4) comme catalyseur. La première étape de la chlorométhylation consiste en la production de CMME in-situ par la décomposition du méthylal en présence du chlorure de thionyle [114], selon la réaction suivante:



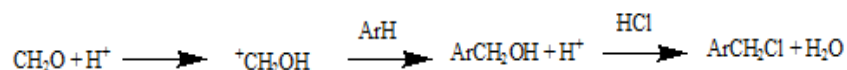
La réaction globale est comme suit :



Un excellent taux de greffage est obtenu avec un rapport molaire SnCl₄/ PS/ Méthylal/ SOCl₂ de 0,05/ 1/10/10, un temps réactionnel de 2h30 mn et une température de 20°. Le seul inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle est souvent accompagnée de réaction de réticulation [114].

3.5.1.6. Mécanisme de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation se déroule d'une façon réussie en utilisant le formaldéhyde, la formaline, le trioxane et le chlorométhylacétate. Dans la plupart des cas le polymère formaldéhyde (paraforme) se décompose en donnant des fragments contenant l'unique atome de carbone responsable de l'attaque de noyau aromatique et mènera à la formation du groupement chlorométhylé. Le mécanisme de la chlorométhylation dans le travail de Ogota et Okano [120] est présenté comme suit :

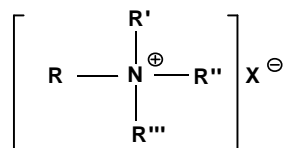


La formation du cation hydroxyméthyle ⁺CH₂OH comme élément intermédiaire est revue dans la publication [121,122]. Un intérêt particulier est accordé à l'analyse des produits secondaires, notamment l'éther dichlorométhyle (CH₂Cl)₂O formé à partir de trioxane ou formaldéhyde [121,123]. Il a été étudié en détail et pour la première fois la décomposition du trioxane ainsi que son rôle dans les réactions de chlorométhylation du benzène en présence de chlorure de zinc (ZnCl₂) en tant que catalyseur [121].

3.5.2. Réaction de quaternisation

La réaction de quaternisation ou quaternation consiste à synthétiser des sels d'ammoniums quaternaires, par traitement d'une amine grasse tertiaire à l'aide

d'un agent de quaternisation qui peut être : le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de benzyle, le diméthyle sulfate, etc. [90, 100]. Ils ont la formule générale:

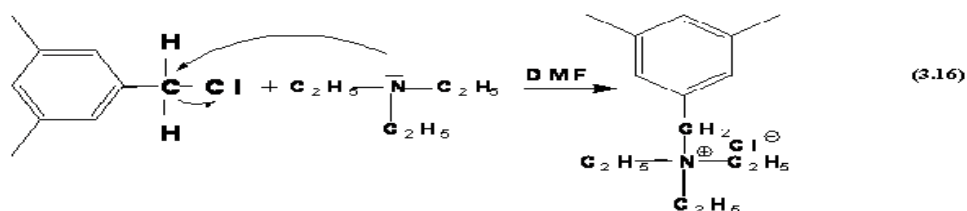


R est le radical gras à longue chaîne ayant de 10 à 18 carbones

R', R'' et R''' des groupements méthyle, éthyle, de benzyle ou dérivés de l'oxyde d'éthylène

X un anion, en général chlorure ou bromure.

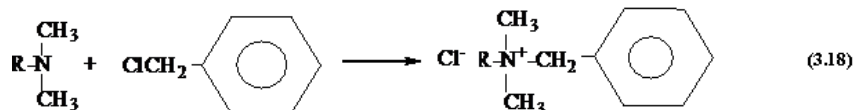
La quaternisation est une réaction de substitution nucléophile où l'atome du composé chloré est remplacé par amine tertiaire, elle se déroule selon le mécanisme suivant:



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



Le diméthyl-laurine quaternisé à l'aide du chlorure de benzyle donne le chlorure de lauryl-diméthyl benzylammonium qui est un bactéricide bien connu sous le nom de chlorure de benzalkonium dans les pharmacopées [101]:



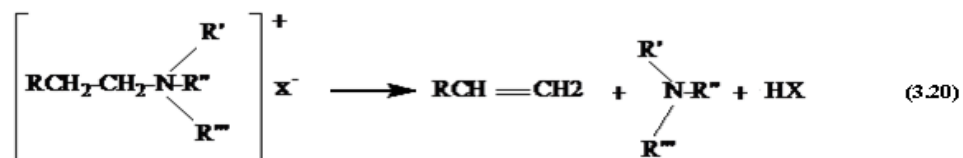
3.5.2.1. Différents paramètre influents sur le déroulement de la quaternisation

➤ Influence de solvant

La quaternisation se déroule en présence d'un solvant polaire. La polarité augmente la vitesse de réaction, cette dernière augmente également avec la nucléophilie d'halogène [90] : $I > Br > Cl > F$. L'augmentation du radical et ses ramifications diminue la vitesse de quaternisation.

➤ Influence de la température

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



La thermostabilité dépend beaucoup plus de la nature de l'anion que de la structure du radical alkyl et diminue dans l'ordre suivant [90] : $CH_3 < C_6H_5CH_2 < SO_3^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^-$.

CHAPITRE 4
SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN SEL D'AMMONIUM QUATERNAIRE
OBTENU A PARTIR D'UNE COUPE PETROLIERE

4.1. Matière première et réactifs

4.1.1. Matière première

Le Platformat (PF) est le produit utilisé comme matière première de synthèse, d'origine pétrolière, obtenu par distillation atmosphérique du pétrole brut provenant du gisement de Hassi Messaoud et fourni par la raffinerie d'Alger.

4.1.2. Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail, sont consignés dans le tableau 4.1 qui suit :

Tableau 4.1. Produits utilisés et leur origine.

Produit	Masse molaire (g/mole)	Densité	Origine
Paraformaldéhyde	/	0.88	Fluka
Acide chlorhydrique 37%	36.47	1.19	Cheminova
Chlorure de Zinc anhydre	136.28	1.45	Panreac Quimica
Acide acétique glacial	60	/	Gifrer, Barbezat
Chlorure de sodium	58.44	/	Panreac Quimica
Acide sulfurique	98	1.83	Panreac Quimica
Pyridine	79.40	0.981	Fluka
Triéthylamine	101.19	/	BDH
Diméthylformamide	73.10	0.948	Panreac Quimica
Ethanol 96%	46.07	0.805	Panreac Quimica
Acétone	58.08	0.789	Panreac Quimica

4.2. Caractérisation de produit pétrolier

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, naphthéniques et paraffiniques d'autre part.

Les températures, initiale et finale, caractéristiques de distillation de la coupe pétrolière sont respectivement 25 et 198°C.

4.2.1. Détermination des paramètres physico-chimiques

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

L'indice de réfraction exprime la capacité d'un produit à imposer un changement de direction à la lumière qui le traverse. La détermination de l'indice de réfraction peut servir à identifier un liquide organique et/ou contrôler sa pureté. Cet indice est déterminé à l'aide d'un réfractomètre type HILGER WATTS, qui est d'un usage répandu, équipé de deux prismes. La température d'emploi est de 20°C [124].

4.2.1.2. La densité (d_4^{20})

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T, sur le poids du même volume d'eau à une température standard de 4°C. La densité se mesure souvent à 20 °C et a pour symbole d_4^{20} [125]:

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids de même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

La densité des produits pétroliers peut être aisément déterminée expérimentalement, à l'aide d'un densimètre type GECO L50.

4.2.1.3. Point d'aniline (Pa)

C'est une caractéristique 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 [126] pour l'analyse des essences de pétrole. 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. Le point d'aniline varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures [127].

Afin de déterminer le point d'aniline, nous avons fait appel à la méthode à tube ouvert recommandée par la norme NF M 07-021, cette méthode consiste à prendre des volumes égaux de 10mL d'aniline et le produit à examiner, que l'on mélange mécaniquement dans un tube. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule, puis refroidi à vitesse définie (2°C/min). Le point d'aniline est la température à laquelle apparaît un trouble net [128].

4.2.2. Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures

En général les produits pétroliers sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures, caractérisés par les trois familles : paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières [129], parmi lesquelles : les méthodes utilisant les corrélations empiriques telle que la méthode ndPa de Robert et Riazi-Daubert [130]. C'est une méthode simple, rapide et peu onéreuse qui repose sur les résultats de corrélations et sur le comportement des mélanges d'hydrocarbures. Elle permet d'avoir rapidement une idée sur la composition du pétrole brut ou de la fraction pétrolière. Elle est basée sur la résolution d'un système d'équation où figurent les paramètres physico-chimiques suivants : indice de réfraction (n_D^{20}), la densité (d_4^{20}) et le point d'aniline (P_a). Le système d'équations se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039.4 n_D^{20} - 470.4 d_4^{20} - 0.315 P_a - 1094.3 \quad (4.1)$$

$$X_{np} = -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d_4^{20} - 0.4619 P_a + 1662.2 \quad (4.2)$$

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np}) \quad (4.3)$$

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

4.3. Synthèse d'un sel d'ammonium quaternaire à partir d'un produit pétrolier

Les sels d'ammoniums quaternaires sont des tensioactifs cationiques, contenant généralement dans leur structure un atome d'azote « N » quaternaire.

Ils sont obtenus par quaternisation des amines tertiaires [90]. Les étapes expérimentales de synthèse du tensioactif sont schématisées sur la figure 4.1.

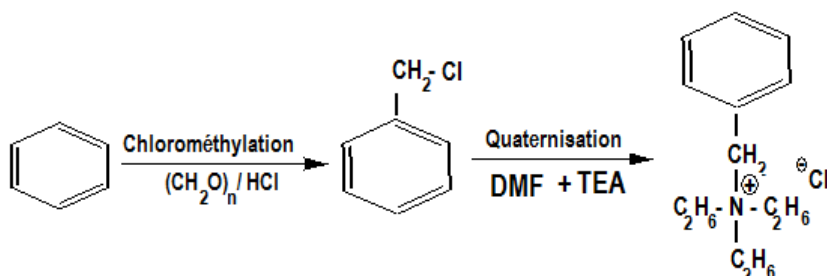


Figure 4.1. Etapes opératoires de synthèse des tensioactifs cationiques.

La synthèse nécessite donc deux réactions chimiques successives une chlorométhylation et une quaternation. La figure 4.2 schématise le procédé général de synthèse des sels d'ammonium à base de coupe pétrolière :

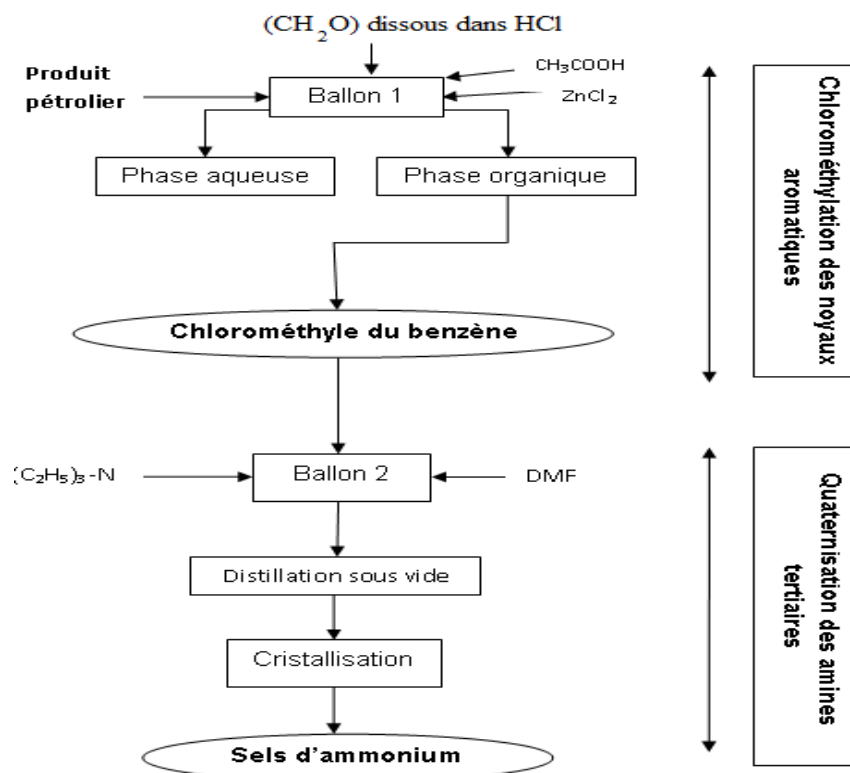


Figure 4.2. Procédé général de synthèse de sel d'ammonium quaternaire à base de produit pétrolier

4.3.1. Réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation est une réaction de substitution électrophile (SE) qui consiste à greffer des groupements chlorométhylés (-CH₂Cl) sur les noyaux aromatiques, en effet, il existe de nombreuses méthodes de chlorométhylation, la plus utilisée peut être réalisée en présence de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique (figure 4.3).

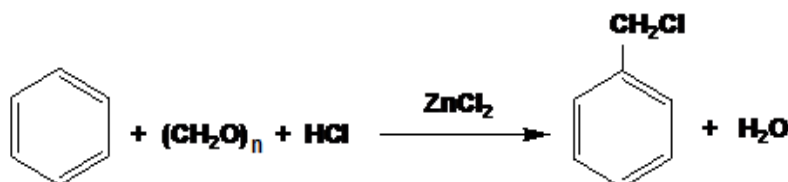


Figure 4.3. Mécanisme réactionnel de chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/ acide chlorhydrique.

4.3.1.1. Mode opératoire

La réaction de chlorométhylation a été réalisée en faisant dissoudre une quantité de paraformaldéhyde dans un certain volume d'acide chlorhydrique concentré. Une quantité d'acide acétique glacial avec du ZnCl₂ comme catalyseur y sont additionnés. Une fois le mélange agité et chauffé jusqu'à la température de réaction, la coupe pétrolière y est ajoutée, en faisant barboter, le long du temps de réaction, de l'acide chlorhydrique gazeux, produit à partir de NaCl et H₂SO₄. Les différents essais de chlorométhylation ont été réalisés en tenant compte de l'influence de divers paramètres à savoir : quantité du produit pétrolier, de paraformaldéhyde, de l'acide chlorhydrique, de catalyseur, de l'acide acétique, ainsi que le temps de réaction, la température et le barbotage de l'acide chlorhydrique gazeux.

4.3.1.2. Dispositif expérimental de chlorométhylation

Le dispositif expérimental de chlorométhylation est illustré sur la figure 4.4.

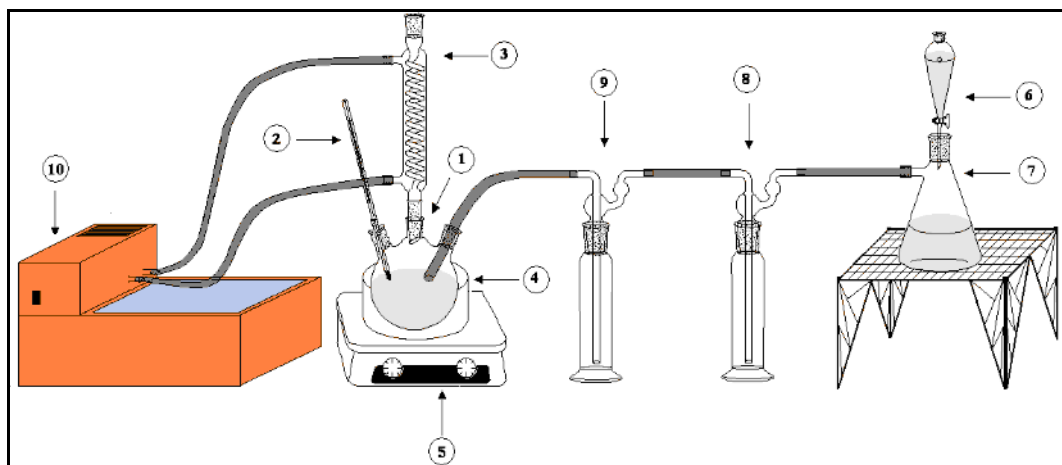


Figure 4.4. Dispositif expérimental de chlorométhylation : 1) Ballon tricol ; 2) Thermomètre ; 3) Réfrigérant ; 4) Bain marie ; 5) Plaque chauffante ; 6) Ampoule à décanter (H_2SO_4) ; 7) Fiole à vide (NaCl) ; 8) Piège de HCl gazeux ; 9) Absorbant de H_2SO_4 ; 10) Bain thermostaté.

4.3.1.3. Test de pyridine

La présence du groupe chlorométhylé ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$) peut être confirmée par le test de pyridine qui conduit à l'apparition d'un précipité blanc d' AgCl témoignant de l'existence de ce groupe, en suivant les étapes de la figure 4.5.

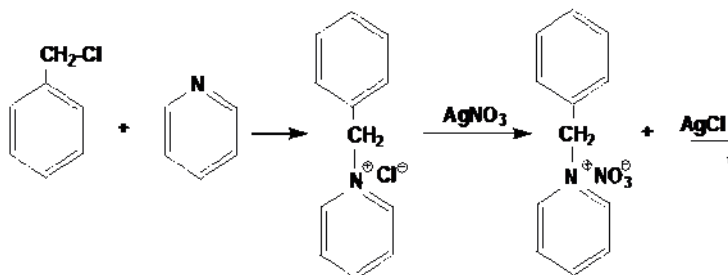


Figure 4.5. Test de la pyridine.

4.3.1.3.1. Mode opératoire

Dans un ballon de 50 mL, on mélange 10 mL d'une solution du produit à tester, avec 10 mL de pyridine. On chauffe le mélange sous reflux à 40°C , et sous agitation jusqu'à la précipitation d'un sel. La réaction dure presque 2h. On fait dissoudre ensuite le sel dans l'eau et on sépare la phase aqueuse de la phase organique par décantation. On prend la phase aqueuse à laquelle on y ajoute goutte à goutte une solution de AgNO_3 , jusqu'à l'apparition, dans le cas de l'existence du produit chlorométhylé, d'un précipité blanc de AgCl .

4.3.2. Réaction de quaternisation

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

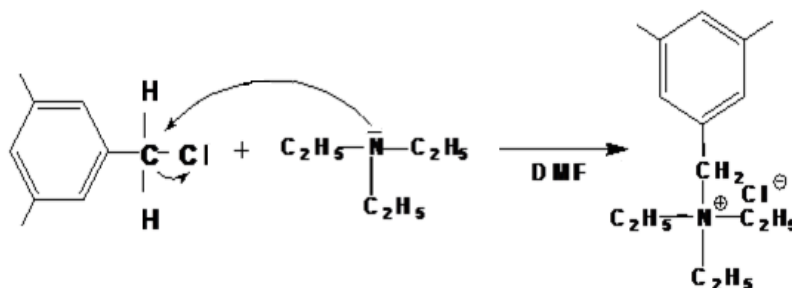


Figure 4.6. Mécanisme réactionnel de quaternisation.

4.3.2.1. Mode opératoire

On fait dissoudre une quantité d'halogénure d'alkyle produite par la réaction de chlorométhylation dans le N-diméthylformamide. On met tout sous agitation puis on ajoute une quantité de Triéthylamine. On chauffe le mélange réactionnel jusqu'à la formation des cristaux. On fait subir à la masse réactionnelle obtenue les traitements suivants : une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant et une cristallisation dans un solvant approprié pour purifier le produit de synthèse. L'étude de l'influence du temps réactionnel sur la réaction de quaternation a été faite avec les conditions opératoires consignées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Conditions opératoires du quaternisation.

Mélange	Produit chlorométhylé/TEA/DMF	Température °C	Durée
1	10 mL / 10 mL/20mL	55 ± 01	1h
2			2h
3			3h
4			4h
5			5h

4.3.2.2. Dispositif expérimental de quaternisation

L'installation expérimentale de quaternation utilisée est représentée sur la figure 4.7.

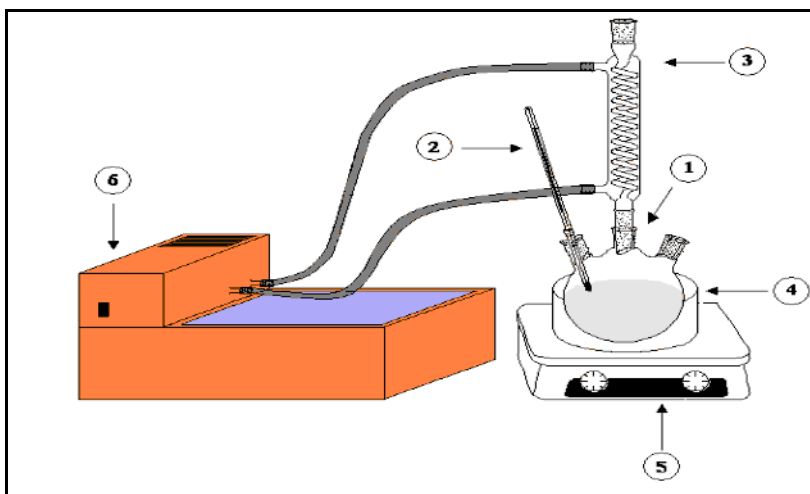


Figure 4.7. Dispositif expérimental de quaternation. 1) Ballon tricol ; 2) Thermomètre ; 3) Réfrigérant ; 4) Bain marie ; 5) Plaque chauffante ; 6) Bain thermostaté

4.4. Caractérisation du tensioactif synthétisé

4.4.1. Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

4.4.1.1. Spectroscopie UV

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

4.4.1.2. Spectroscopie IR

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes idéales pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Le pastillage de notre produit synthétisé dans du bromure de potassium nous a permis de le caractériser en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900. On a aussi analysé le produit pétrolier PF par IR dans de pastille de KBr.

4.4.2. Caractérisation par des méthodes physico-chimiques

4.4.2.1. Détermination du point de fusion

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

4.4.2.2. Détermination de la concentration micellaire critique

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

4.4.2.3. Détermination de la solubilité de produit synthétisé

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

4.5. Résultats et discussion

4.5.1. Caractérisation de produit pétrolier

4.5.1.1. Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures

Afin d'estimer les teneurs en familles d'hydrocarbures de notre produit pétrolier on a utilisé la méthode ndPa [131]. Les paramètres physicochimiques étant déterminés, à savoir la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline, les différentes teneurs en hydrocarbures contenus sont calculées et regroupées dans le tableau 4.3.

Tableau 4. 3. Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures de produit pétrolier recueilli

Propriétés produit	d^{20}_4	n^{20}_D	Pa (°C)	Xar (%)	Xnf (%)	Xpf (%)
Platformat (PF)	0,7539	1,4430	29,20	42,03	11,36	46,61

Notons que la teneur en aromatique détermine la réactivité de la fraction pétrolière, car la nature aromatique permet de greffer plus de groupements chlorométhylés CH_2Cl sur les noyaux benzéniques, qui vont être par la suite, substitués par les amines quaternaires [102,103].

4.5.1.2. Analyse du platformat par spectroscopie

L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif. La figure 4.20, représente le spectre UV d'adsorption de la coupe pétrolière, l'analyse de ce spectre montre l'existence de bande d'adsorption située dans le domaine 260-280 nm, ce qui confirme la présence du noyau aromatique [132].

Le platformat, matière première de synthèse, a été analysé par spectroscopie infrarouge. Le spectre obtenu est reproduit sur la figure 4.21 a) L'existence de ces différentes bandes d'adsorption témoigne de la présence des trois familles d'hydrocarbures dans le produit pétrolier utilisé. Les résultats confirment surtout la tendance paraffinique.

4.5.2. Etude de l'influence des paramètres de synthèse

4.5.2.1. Etude de l'influence des différents paramètres sur la réaction de chlorométhylation

Une fois le temps de réaction est écoulé, nous avons laissé notre produit de chlorométhylation décanter, deux phases apparaissent, une inférieure aqueuse de couleur orange claire et l'autre organique transparente figure 4.8. Les deux phases obtenues ont été analysées par IR.

Dans toutes les manipulations de chlorométhylation, l'analyse de la phase aqueuse inférieure par IR montre l'absence de groupe chlorométhylé caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine ($1260\text{-}1265\text{cm}^{-1}$) [105].

Le tableau B.1, donné en annexe, résume les différents groupements fonctionnels pouvant être obtenus par chlorométhylation dans les différentes expériences.

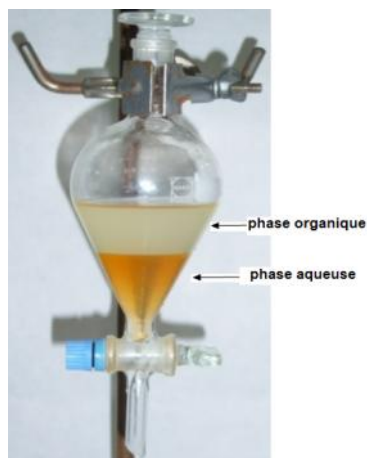


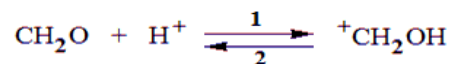
Figure 4.8. Schéma représentant les deux phases de la chlorométhylation.

A. Influence du HCl gazeux sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence du barbotage avec HCl gazeux sur la réaction de chlorométhylation a eu lieu dans les conditions suivantes :

- Le temps de la réaction : 30mn.
- La température de la réaction : 65°C.
- 50mL de platformat, 25mL de HCl, 0mL de CH₃COOH et 5g de ZnCl₂, 4g de paraformaldéhyde sans barbotage et avec barbotage.

L'analyse du produit de chlorométhylation obtenu sans et avec barbotage par IR est représentée respectivement par la figure 4.9, qui montre clairement que le barbotage joue un rôle important. La présence de HCl gazeux pendant la réaction fait augmenter l'acidité du milieu ce qui favorise la formation de la substance électrophile (Sens 1) [120].



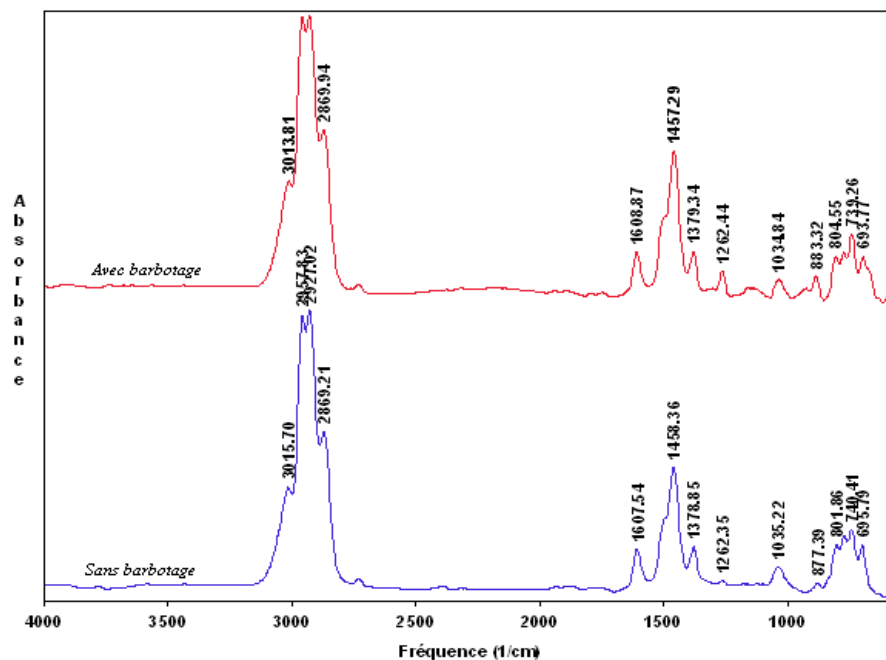


Figure 4.9. Spectre IR de produit chlorométhylé sans et avec barbotage avec HCl gazeux.

B. Influence de la quantité du catalyseur

L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur $ZnCl_2$ sur la réaction de chlorométhylation a été faite dans les conditions suivantes :

- Le temps de la réaction : 30mn.
- La température de la réaction : 65°C.
- 50mL de platformat, 25mL de HCl, 0mL de CH_3COOH , 4g de paraformaldéhyde et 0-5g de $ZnCl_2$.

L'importance de l'utilisation du catalyseur pour effectuer la réaction de chlorométhylation est prouvée par les résultats justifiés par les spectres IR représentés dans la figure 4.10 sans et avec 5g de $ZnCl_2$. Les autres spectres IR montrant l'influence de la quantité de catalyseur sont représentés en annexe.

La réaction de chlorométhylation nécessite l'ajout du catalyseur. Le chlorure de zinc est le catalyseur le plus approprié en milieu acide chlorhydrique. La quantité de $ZnCl_2$ joue un rôle significatif dans la réaction de chlorométhylation. Elle permet d'accélérer le mécanisme de la réaction (facilite la formation de réactif électrophile) [106,112].

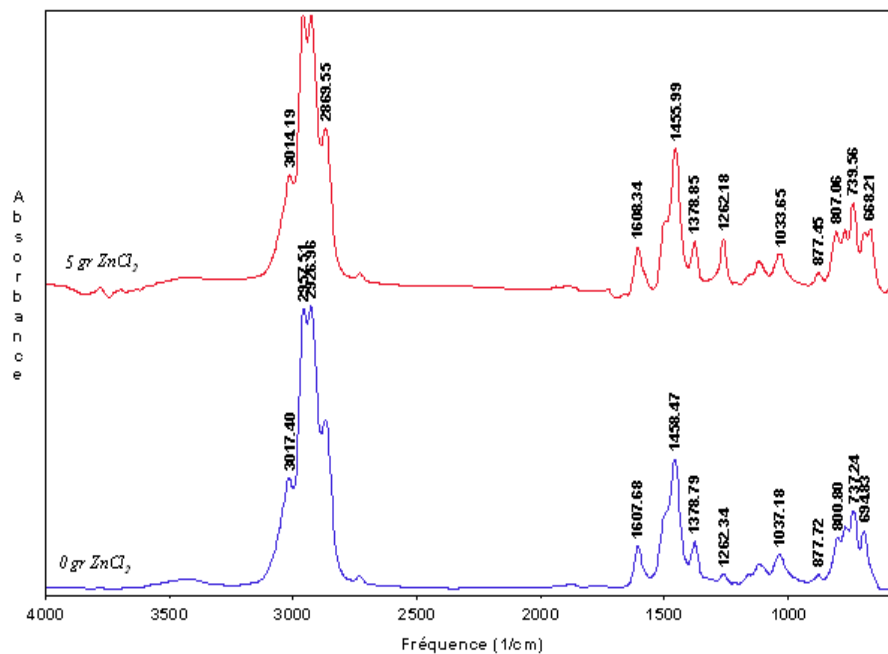


Figure 4.10. Spectre IR de produit chlorométhylé sans et avec 5g de $ZnCl_2$.

C .Influence du temps réactionnel sur la réaction de chlorométhylation.

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

- Le temps de réaction : 1h-5h.
- La température de réaction : 65°C.
- 50mL de platformat, 25mL de HCl, 0mL de CH_3COOH , 4g de paraformaldéhyde et 5g de $ZnCl_2$.

L'analyse des résultats obtenus indique que [90,111,112].:

- Plus la durée de la réaction est longue plus l'intensité de groupe chlorométhylé est importante, et plus on a d'autres réactions secondaires confirmées par l'apparition de nouveaux pics.
- Le temps de réaction dépend des quantités de réactifs et surtout celle du catalyseur
- L'ajout du catalyseur fait diminuer la durée de réaction
- Plus le temps de la réaction augmente plus on obtient de sites substitués (bisubstitution et trisubstitution).
- On remarque que pour 2h de réaction, on a un pic intense de groupe chlorométhylé et absence de pic secondaire par rapport a 3h, 4 h et 5h.

D'où on a opté pour 2h de réaction. Les résultats IR concernant l'influence du temps sont représentés en annexe.

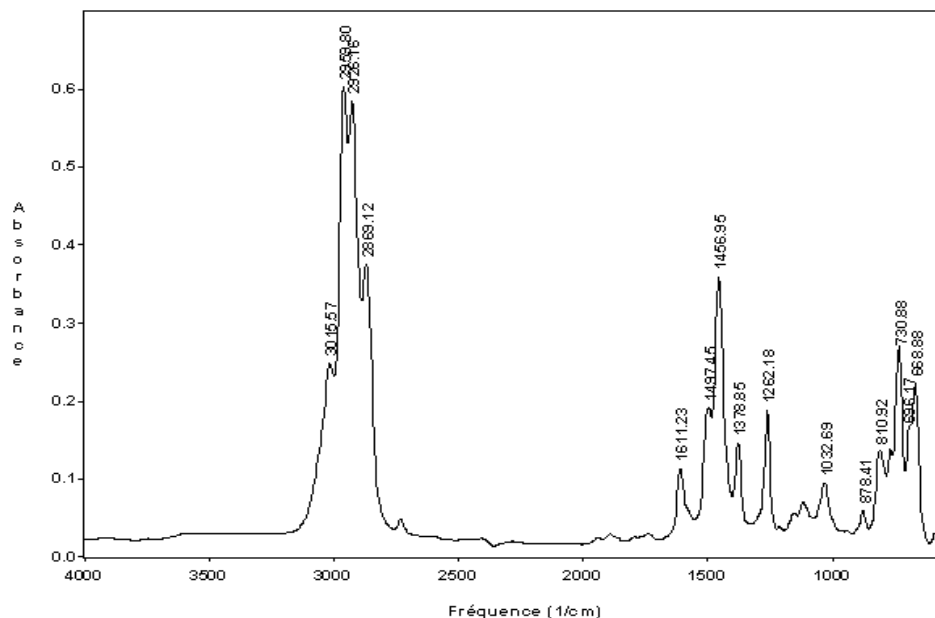


Figure 4.11. Spectre IR de produit chlorométhylé pour t=2h

D. Influence de la quantité de l'acide acétique sur la réaction de chlorométhylation

L'influence de la quantité de CH_3COOH sur la réaction de chlorométhylation a été étudiée dans les conditions suivantes :

- Le temps de réaction : 2h.
- La température de réaction : 65°C.
- 50mL de plat format, 25mL de HCl, 0mL –150 mL de CH_3COOH , 4g de paraformaldéhyde et 5g de ZnCl_2 .

Le spectre IR correspond à la phase supérieure de produit chlorométhylé en présence de 1 mL de CH_3COOH est donné par la figure 4.12, et ceux en présence des différents volumes d'acide acétique sont représentés en annexe. Les résultats obtenus indiquent qu'à des volumes élevés d'acide acétique l'obtention des produits secondaires est favorisée. L'acide acétique joue un rôle de solvant au cours de la réaction, il améliore à la fois la solubilité (homogénéisation du milieu réactionnel) et le contact entre les réactifs d'un côté et augmente l'acidité du milieu de l'autre côté [90-111].

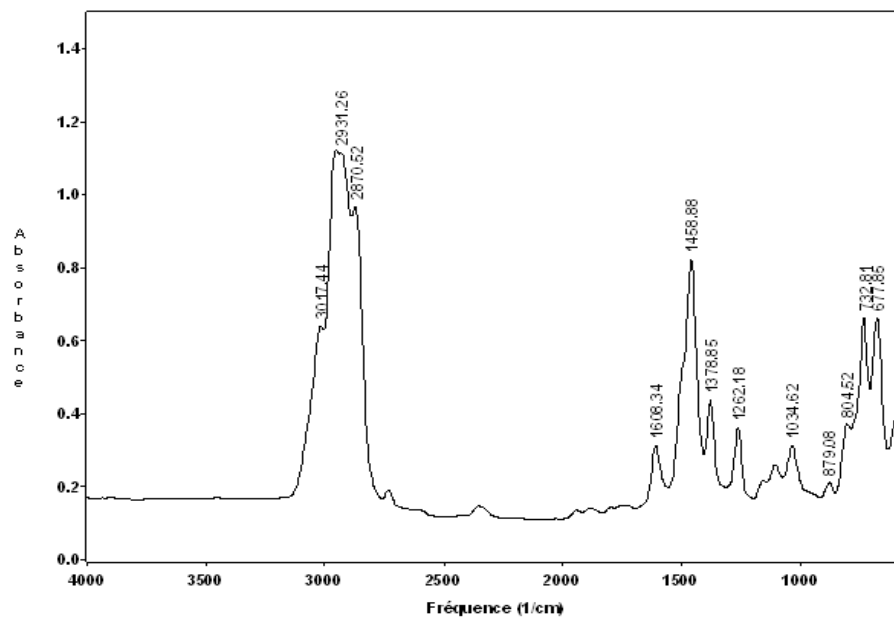


Figure 4.12. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 1mL d'acide acétique.

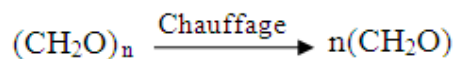
E. Influence de la température sur la réaction de chlorométhylation

Après avoir fixé les différents paramètres opératoires, on étudie l'influence de la température sur la réaction de chlorométhylation dans les conditions suivantes :

- Le temps de réaction : 2h.
- La température de réaction : 30-90°C.
- 50mL de platformat, 25mL de HCl, 1mL de CH₃COOH, 4g de paraformaldéhyde et 5g de ZnCl₂.

Les résultats de l'étude de l'influence de la température sur la chlorométhylation par IR sont illustrés dans la figure 4.13, les autres figures sont en annexe. La chlorométhylation à haute température favorise la formation des alcools tandis qu'à basse température le produit final de la réaction est accompagné par la présence d'aldéhyde et d'acide acétique (n'ayant pas réagi). Pour des concentrations bien définies de réactif et un temps de réaction suffisant, l'augmentation de la température fait augmenter le greffage des groupements chlorométhylés, ce qui permet d'accélérer la substitution électrophile. A des températures plus élevées, il ya une compétition entre la réaction de chlorométhylation et d'autre réactions secondaires [106]. La dépolymérisation du

paraformaldéhyde nécessite un simple chauffage, d'où des températures moyennement élevée [101].



Les composés carbonylés tels que les aldéhydes sont considérés comme des véritables plaques tournantes en synthèse organique, pouvant être transformés facilement en alcools par plusieurs méthodes.

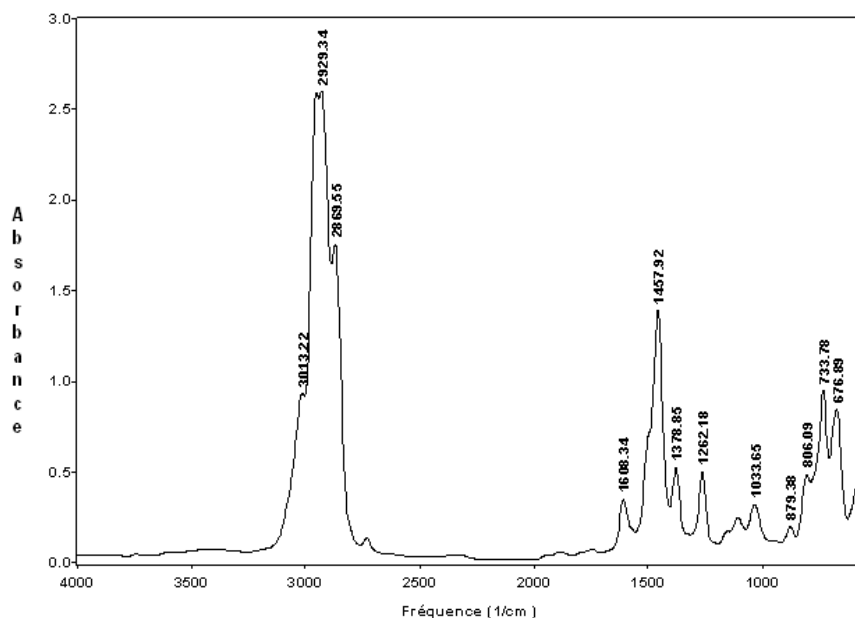


Figure 4.13. Spectre IR de produit chlorométhylé à T=50°C

F. Influence de la quantité de l'acide chlorhydrique sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence de la quantité de HCl sur la réaction de chlorométhylation a eu lieu dans les conditions suivantes :

- Le temps de la réaction : 2h.
- La température de la réaction : 50°C.
- 50mL de platformat, 0-40mL d'HCl, 1mL de CH₃COOH, 4g de paraformaldéhyde et 5g de ZnCl₂.

La lecture des différentes bandes d'absorption sur les spectres IR (voir la figure 4.14 et annexe) obtenus explique que la production d'un produit chlorométhylé plus ou moins pur est obtenue avec 15 mL de HCl. En absence

d'acide chlorhydrique, la réaction de chlorométhylation ne se produit pas. Il n'y a pas protonation du formaldéhyde, d'où l'absence de l'hydroxyméthyle, qui est la substance électrophile responsable de la réaction de chlorométhylation [106, 112].

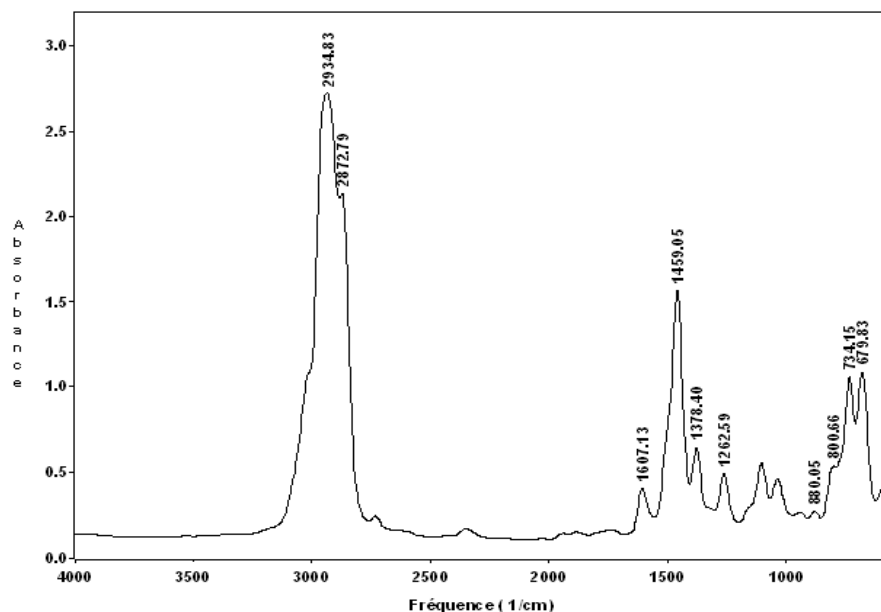
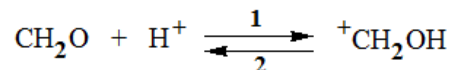


Figure 4.14. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 15mL de HCl

G. Influence de la quantité de paraformaldéhyde sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence de la quantité de paraformaldéhyde sur la réaction de chlorométhylation a eu lieu dans les conditions suivantes :

- Le temps de réaction : 2h.
- La température de réaction : 50°C.
- 50mL de plat format, 15mL de HCl, 1mL de CH₃COOH, 5g de ZnCl₂ et 2-12g de paraformaldéhyde.

Selon les résultats de l'IR obtenus (figure 4.15 et annexe), une chlorométhylation avec moins de produits secondaires est obtenue avec 4g de paraformaldéhyde. En absence de paraformaldéhyde il n'y a pas de réaction. Le formaldéhyde possède le carbone qui est le cœur de cette réaction. En augmentant la quantité de paraformaldéhyde, on remarque qu'il ya apparition d'autres pics secondaires, ce qui est expliqué par la formation d'autre produits.

Selon T. Kishida et Y.Lin Hu [111.112], un excès de paraformaldéhyde peut engendrer une polymérisation des produits de départ.

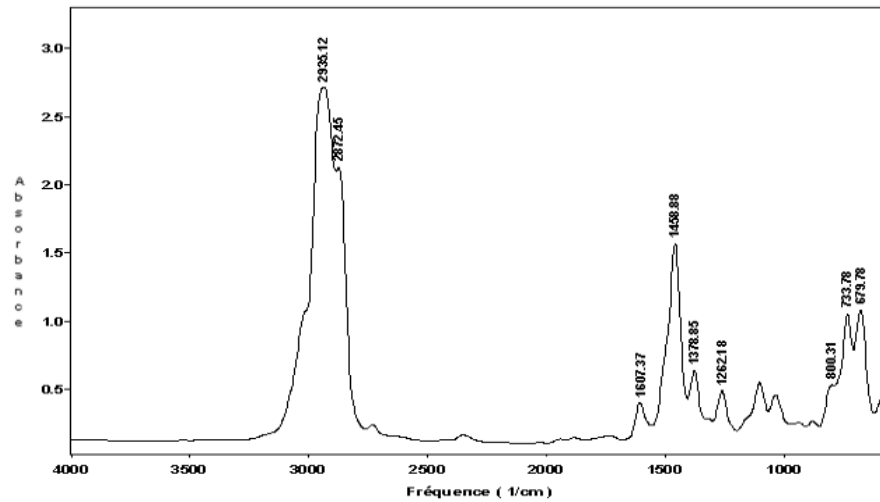


Figure 4.15. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 4g de paraformaldéhyde

H. Influence de la quantité de plat format sur la réaction de chlorométhylation

L'étude de l'influence de la quantité de platformat sur la réaction de chlorométhylation a eu lieu dans les conditions suivantes :

- Le temps de la réaction : 2h.
- La température de la réaction : 50°C.
- 25, 50 et 100 mL de platformat, 15mL de HCl, 1mL de CH₃COOH, 5g de ZnCl₂ et 4g de paraformaldéhyde.

L'analyse des spectres IR en présence de 25, 50 et 100mL de platformat montre que le volume optimal de platformat est de 50mL.

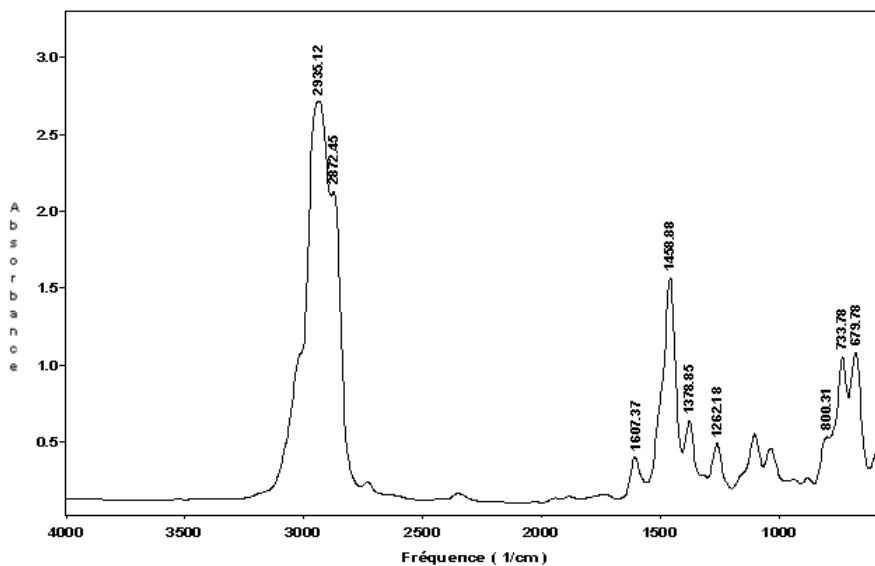


Figure 4.16. Spectre IR de produit chlorométhylé en présence de 50mL de platformat.

Par conséquent, les conditions favorables à une chlorométhylation avec un minimum de produits secondaires et un maximum de produit chlorométhylé sont résumées comme suit :

- Barbotage avec HCl gazeux.
- 5g de $ZnCl_2$.
- $t = 2h$.
- $T = 50^\circ C$.
- 1mL de CH_3COOH , 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde et 50mL de platformat.

➤ **Test de pyridine**

Ce test est effectué pour identifier le groupe chlorométhylé ($-CH_2-Cl$) obtenu par chlorométhylation de la coupe pétrolière (PF). Nous avons bien remarqué le dépôt du précipité blanc de $AgCl$ ce qui indique l'existence du groupe chlorométhylé.

Au cours de l'étude de l'influence des différents paramètres sur la réaction de chlorométhylation, les résultats obtenus par IR, nous permettent de faire les constatations suivantes : l'apparition d'une bande d'absorption, en plus des bandes d'absorption caractéristiques de produit pétrolier, dans le domaine ($1260-1265cm^{-1}$) lors de toutes les expériences réalisées est une indication de la présence de groupe chlorométhylé dans le produit de synthèse qui est confirmée aussi par le test de pyridine [105].

La réaction de chlorométhylation est une réaction catalytique acide, de substitution électrophile, dont le principe est le même que celui de l'alkylation de Friedel et Crafts. La présence d'un acide de Lewis est nécessaire pour la formation du réactif électrophile [106, 112]. Le mécanisme réactionnel de cette chlorométhylation est le suivant:

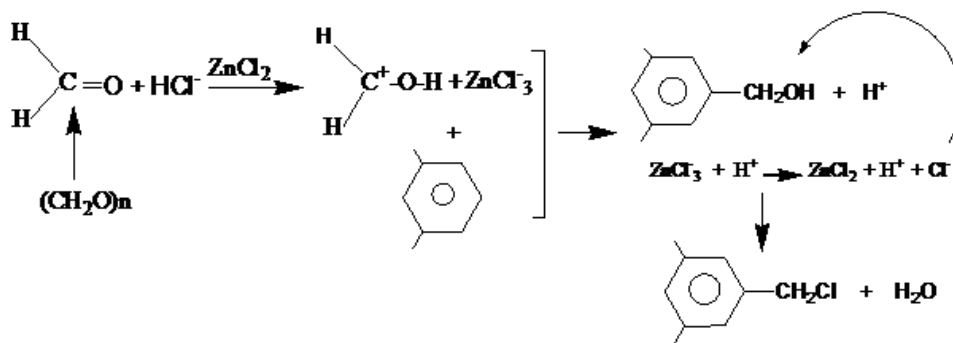


Figure 4.17. Mécanisme proposé pour la chlorométhylation [101-104].

4.5.2.2. Résultats de quaternation

Après quaternation, le mélange réactionnel récupéré subit une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant organique utilisé. Un dépôt du produit obtenu est ensuite cristallisé à l'aide d'un solvant approprié. Le produit final est sous forme de poudre blanche, le même aspect est observé pour différents temps de réaction. La figure 4.18 montre le spectre IR du produit de quaternation pour un temps de 1h. Les spectres des autres temps de quaternation sont donnés en annexe. On a opté donc pour un temps réactionnel de quaternation de 1h.

L'analyse du produit de synthèse par IR, nous a permis de constater l'absence de pics caractérisant les groupes chlorométhylés et l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels caractérisant le sel d'ammonium quaternaire, par la présence de trois bande d'absorption 1036.55, 1075.12 et 1176.36 cm⁻¹ situées dans l'intervalle (900-1300 cm⁻¹) [91, 133].

La méthode de synthèse du sel d'ammonium quaternaire préconisée est souvent accompagnée, selon Busi *et al.* [134], par la formation de produits secondaires tels que les amines, caractérisés par une bande d'absorption comprise entre 3300-3500 cm⁻¹. La quaternisation est une réaction de substitution

bimoléculaire (SN_2) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire. Elle se déroule selon le mécanisme de la figure 4.6.

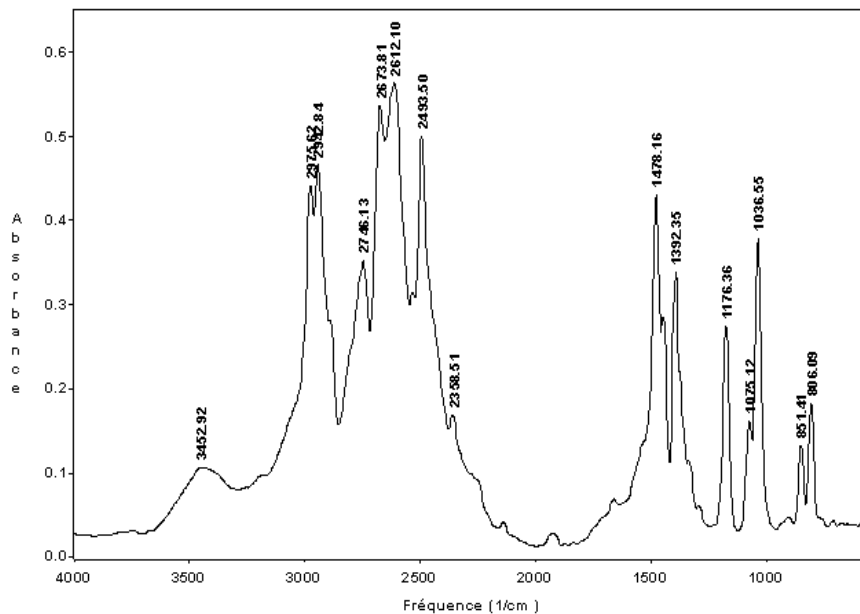


Figure 4.18. Spectre IR du produit de quaternation pour un temps réactionnel de 1h.

4.5. 3. Caractérisation du produit synthétisé

La synthèse du tensioactif cationique à base de platformat est réalisée dans les conditions opératoires optimisées suivantes :

❖ Réaction de chlorométhylation

- Barbotage avec HCl gazeux.
- 5g de $ZnCl_2$.
- $t = 2h$.
- $T = 50^\circ C$.
- 1mL de CH_3COOH , 15mL de HCl, 4g de paraformaldéhyde et 50mL de platformat.

❖ Réaction de quaternisation

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

Le produit obtenu est sous forme de poudre transparente à jaunâtre, figure 4.19.



Figure 4.19. Aspects de produit quaternisé, à base de Platformat,

4.5.3.1. Analyse par spectroscopie UV

Afin de vérifier la présence de composés aromatiques dans le produit synthétisé, des spectres d'adsorption dans le domaine de l'UV (220-400 nm) ont été effectués. Ces spectres sont illustrés dans la figure 4.20. L'analyse des spectres montre que les produits de chlorométhylation et de quaternisation présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 260-280 nm ; ce qui confirme, en se référant à la littérature, la présence des composés aromatiques. L'analyse par spectroscopie UV n'intervient dans cette étude que par un aspect exclusivement qualitatif [132].

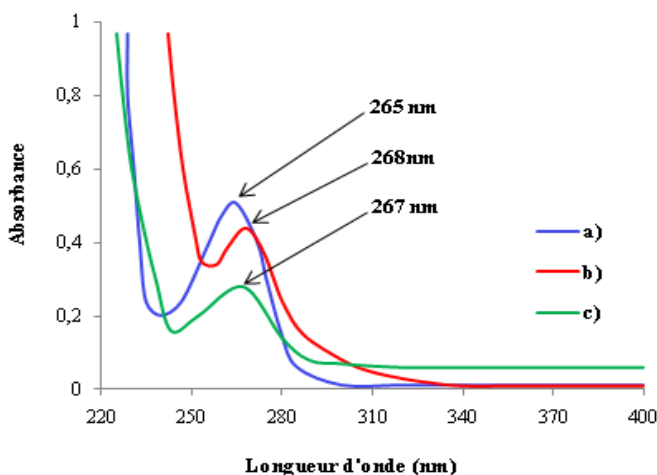


Figure 4.20. Spectres UV des produits, a) Platformat, b) Platformat Chlorométhylé, c) Platformat Quaternisé.

4.5.3.2. Analyse par spectroscopie IR

Les spectres IR du produit synthétisé sont illustrés dans la figure 4.21. En annexe dans le tableau B.1 sont indiqués les nombres d'ondes, les types de liaisons et les intensités des différentes vibrations des molécules. A partir de l'analyse des spectres on constate :

- l'apparition, après chlorométhylation et quaternisation, de bandes d'adsorption confirmant la présence de composés paraffiniques, naphthéniques, aromatiques caractéristiques du PF.

- l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de groupes chlorométhylés. Les pics correspondant sont comme suit [104-106, 133, 135,136] : 808.02 cm^{-1} (C-Cl) et 1263.14 cm^{-1} (-CH₂Cl)

- l'apparition de bandes caractéristiques de sel d'ammonium quaternaire en même temps qu'il ya absence de pics caractérisant les groupes chlorométhylés.

- la présence de sel ammoniums quaternaire est caractérisée par l'apparition de trois bandes [91-133], à savoir : 1036.55 , 1075.12 , 1176.36 cm^{-1}

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

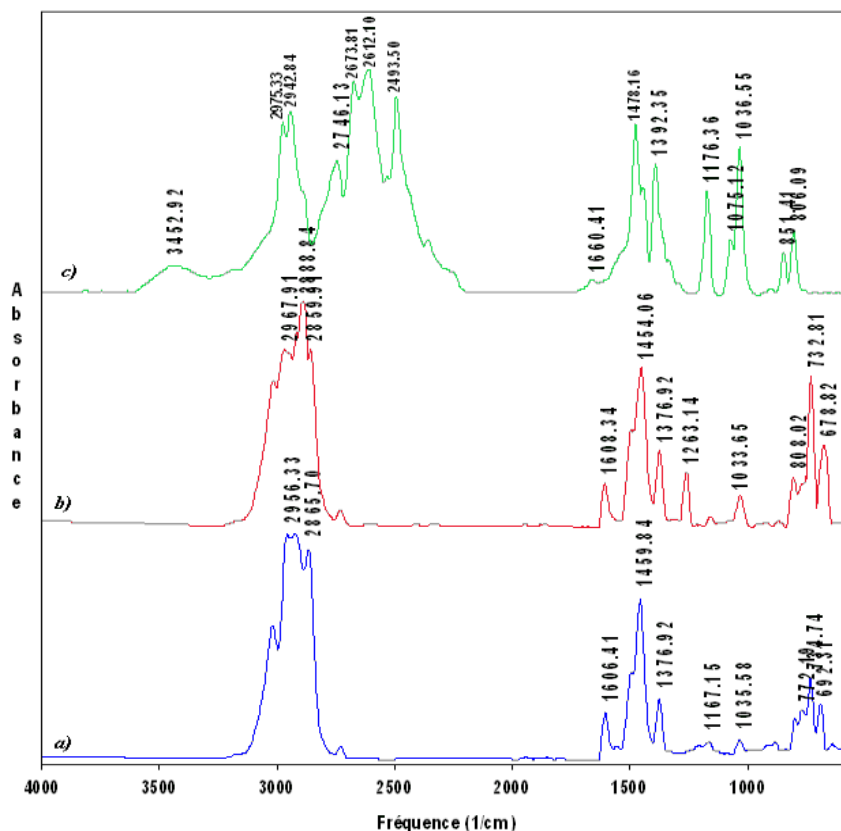


Figure 4.21. Spectre IR de : a) Platformat, b) Platformat Chlorométhylé, c) Platformat Quaternisé.

4.5.3.3. Détermination du point de fusion

Le point de fusion déterminé du produit quaternisé est égal à 216-232°C. Nous constatons que le produit synthétisé dispose un point de fusion élevé, qui révèle une relative stabilité chimique [137]. Aussi la température de fusion du sel d'ammonium dépend de la structure de l'anion correspondant. Les plus élevées sont à base de chlorures et de bromures, ($T_f = 230\text{ °C}$) [137]. La présence d'impuretés est due vraisemblablement aux réactions secondaires et aux réactifs résiduel, n'ayant pas réagi totalement.

4.5.3.4. Détermination de la concentration micellaire critique, CMC

La détermination en phase aqueuse de la CMC se fait en mesurant la conductivité en fonction de différentes concentrations de tensioactif à une température de 25 °C, figure 4.22. Le point d'inflexion des deux droites, avant et après la cassure nous donne la CMC. On remarque que la conductivité de

tensioactif avant la CMC est celle d'un électrolyte fort (grande mobilité des ions libres). Après la CMC, on note un changement de l'allure de la courbe, elle devient moins importante. En effet, la formation de micelles affecte la conductivité du tensioactif, car les contre ions feront partie de la micelle, ce qui réduit le nombre de contre ions libres participant au transport du courant [129, 138]. En outre, la CMC dépend du nombre de carbones dans la chaîne alkyle (la longueur de la chaîne alkyle) [139-141], ainsi que la ramification du groupe lipophile [142], c'est la mobilité qui en dépend. Elle est directement liée au caractère hydrophile-lipophile du surfactif [142]. L'augmentation légère de la conductivité, au-delà de la CMC peut être due aussi à la présence d'impuretés [142, 143]. La valeur déterminée expérimentalement de la CMC est de 0,1g/L

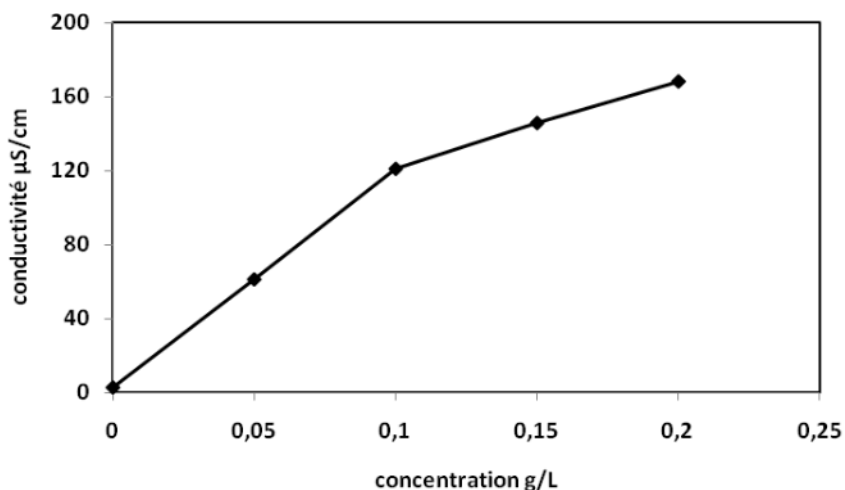


Figure4.22. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, à base de Platformat.

4.5.3.4. Détermination de la solubilité

La détermination de la solubilité a été effectuée dans l'eau distillée à 25°C en utilisant la courbe d'étalonnage représentée par la figure 4.23. La valeur de la solubilité déterminée est de 21.8 g/L. Les sels d'ammonium quaternaires ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau, d'où ils représentent une solubilité relativement importante dans l'eau [144].

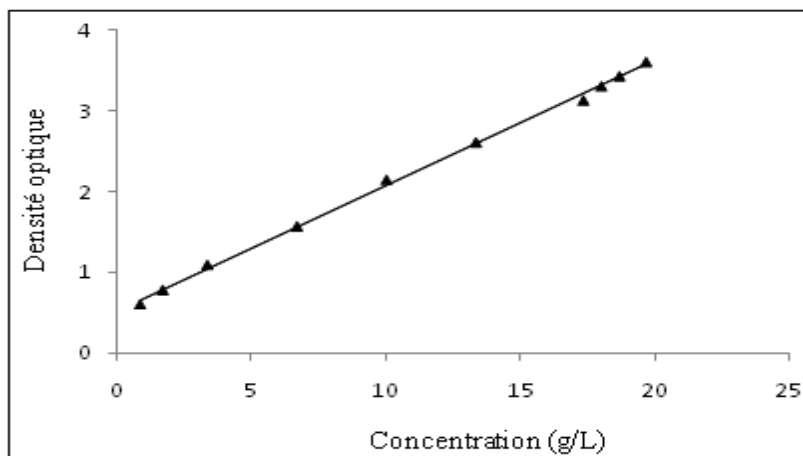


Figure 4. 23. Courbe d'étalonnage de produit synthétisé, à base de Platformat, dans l'eau distillée à 25 °C.

Conclusion

Cette partie de l'étude consiste en la synthèse d'un tensioactif cationique à partir d'un produit pétrolier, Platformat, et sa caractérisation. L'analyse spectroscopique par UV et IR nous a confirmé la formation d'un sel d'ammonium quaternaire. L'étude de l'influence des différents paramètres sur les deux réactions de chlorométhylation et de quaternisation nous a permis d'optimiser les conditions opératoires afin d'améliorer la qualité et la quantité de produit synthétisé. Nous avons également pu déterminer les paramètres physico-chimiques du produit synthétisé: point de fusion, CMC, et solubilité.

CHAPITRE 5

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU PRODUIT SYNTHETISE

5.1. Dispositif expérimental

5.1.1. Composition de l'acier utilisé

Les études sont effectuées sur un acier au carbone type X60, couramment utilisé dans l'industrie pétrolière [145]. 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 constituants 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	-

5.1.2. Préparation de l'électrode de travail

Pour assurer le contact électrique entre l'interface métal/solution et la chaîne de mesure, un fil est soudé au centre de la pièce métallique de forme circulaire. L'ensemble est enrobé d'une résine thermodurcissable (Araldite) à base de méthacrylate de méthyle, de manière à ne laisser exposer à l'électrolyte que la section droite de l'échantillon, de **0.44 cm²**.

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

5.1.3. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de forme cylindrique thermostatée, en verre pyrex, à double paroi de capacité de 250 mL. La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure 5.2) il s'agit de : l'électrode de travail ; la contre-électrode étant une grille de platine de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ placée vis-à-vis de l'électrode de travail ; l'électrode de référence qui est une électrode au calomel saturé (ECS) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

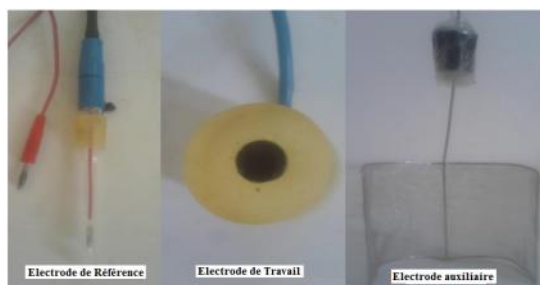


Figure 5.1. Les électrodes utilisées dans l'étude électrochimique.

5.1.4. Electrolyte

Notre étude est réalisée en milieu acide chlorhydrique 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37 %) de densité 1.19.

5.1.5. Chaîne de mesure électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend :

- * Un potentiostat/Galvanostat EG&G (PAR 273A).
- * Un analyseur de fréquence EG&G (type 5210).
- * Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données à travers une carte d'interface et grâce au logiciel SOFT CORRIII, pour les méthodes stationnaires (méthode de Tafel et méthode de résistance de polarisation linéaire) et un logiciel POWER SUITE pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.

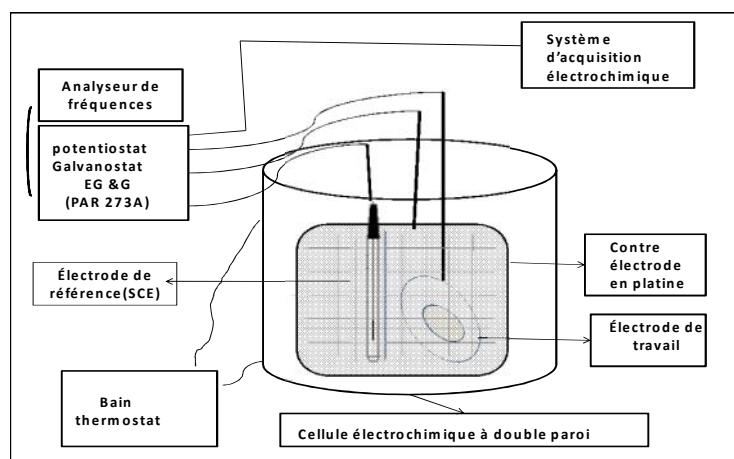


Figure 5.2. Schéma simplifié du dispositif de mesures électrochimiques.

5.1.6. Essais et conditions expérimentales

5.1.6.1. Etude gravimétrique

Pour les mesures gravimétriques, nous avons pris des échantillons de dimensions (2x1, 5x0, 3 cm³), qui ont été soumis aux mêmes opérations de prétraitement : un polissage mécanique, dégraissage, rinçage. Les plaques métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 60 mL contenant une solution de HCl 1M, sans et avec différentes quantités du produit synthétisé (TCPF).

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 4h d'immersion, à une température de 25°C. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.



Figure 5.3. Dispositif expérimental de la gravimétrie.

5.1.6.2. Etude électrochimique

Pour l'étude du comportement électrochimique de l'acier dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisées [146] :

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

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	Valeurs
Mesure du potentiel libre	Circuit ouvert (courant nul)	$I = 0 \text{ A}$
	Temps final de stabilisation du potentiel	60 min
Spectroscopie d'impédance électrochimique	Gamme de fréquence	100kHz – 0.35 (Hz)
	Amplitude de signal	5 mV
	Potentiel de travail	E_{corr}
Technique de Tafel	Potentiel initial	-250 mV
	Potentiel final	+250 mV
	Vitesse de balayage	0.5 mV/s

5.2. Résultats et Discussions

5.2. 1. Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par gravimétrie

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

$$V_{\text{corr}} = \frac{m' - m}{S.t} \quad (5.1)$$

Avec

m^0 : masse initiale
 m : la masse finale
 S : surface totale
 t : temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice (E (%)) de composé synthétisé est calculée en utilisant l'expression (5.2):

$$E\% = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (5.2)$$

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

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (E%) déterminées pour différentes concentrations d'inhibiteurs, sont reportées dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X60 dans HCl 1M, sans et avec différentes quantités de TCPF, à 25°C.

Quantité (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Efficacité E(%)
0	2.44	/
80	1.29	47.13
160	1.1	54.92
240	0.9	63.11
320	0.710	70.90
400	0.735	69.88
480	0.759	68.89

L'analyse des résultats de tableaux 5.3, nous montre clairement que le sel d'ammonium quaternaire synthétisé possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier étudié en milieu HCl telles que mentionnées par [11]. La variation de l'efficacité inhibitrice de ce tensioactif en fonction de la concentration est illustrée par la figure 5.4. Il apparaît que la vitesse de corrosion diminue ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité de la protection avec la concentration en inhibiteur, qui atteint une valeur maximale de 70.90 %, à une concentration de 320 mg/L. Cette diminution de la vitesse de corrosion est vraisemblablement due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif selon Obot [147].

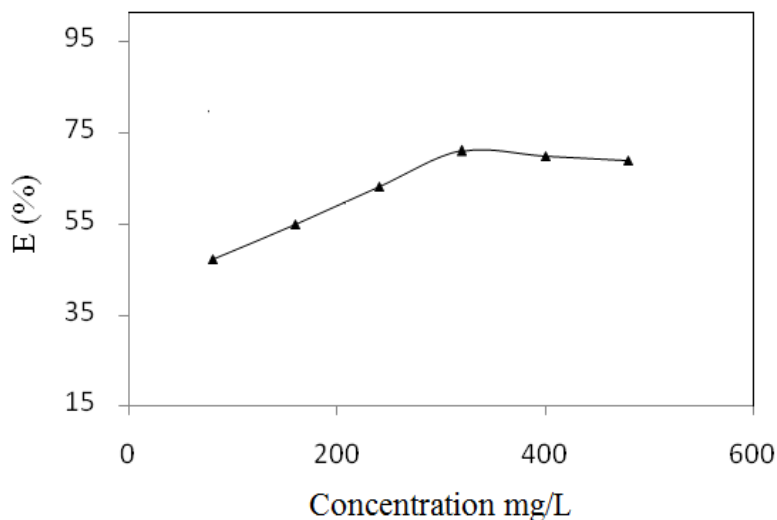


Figure 5.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du TCPF, à 25 °C.

5.2.2. Comportement électrochimique et efficacité inhibitrice

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus appropriée à l'étude des phénomènes de corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60, en employant le tensioactif synthétisé, à base de Plat format (TCPF).

5.2.2.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteur

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par la figure 5.5. Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode, en absence et en présence d'inhibiteur, durant environ 1 heure. On note une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs positives en absence et en présence d'inhibiteur. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -505 mV est atteinte après 42 minutes d'immersion. L'accroissement du potentiel de

l'acier est attribué à l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) et déplacement des molécules d'eau ce qui diminue la vitesse des réactions de dissolution [148,149].

En présence d'inhibiteur, les valeurs du potentiel enregistrées sont très proches 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 qui révèle le caractère mixte de l'inhibiteur, en affectant les deux processus cathodique et anodique [149]. Aussi ce comportement traduit le fait à la fois que la corrosion du fer en ce milieu est généralisée et que l'inhibiteur agit en toute vraisemblance par adsorption en formant une bande électrostatique avec les ions (Cl^-) déjà adsorbés [149].

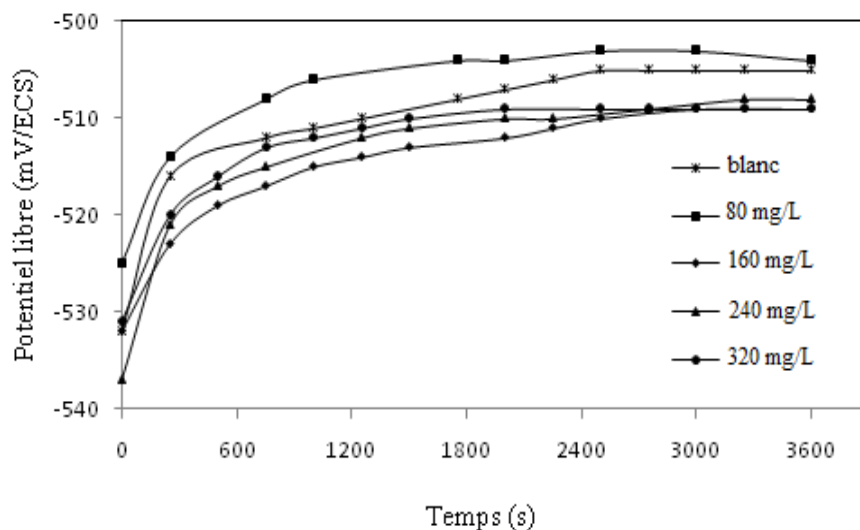


Figure 5.5. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence du TCPF.

5.2.2.2. Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode d'impédance électrochimique (EIS)

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après une heure d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur. Les diagrammes de Nyquist sont représentés sur la figure 5.7. Les boucles capacitives des diagrammes de Nyquist obtenus ne sont pas centrées sur l'axe des réels (les

boucles capacitives sont plus ou moins aplaties pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels), à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la fréquence. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocalisations, de l'adsorption de l'inhibiteur et/ou de la formation des couches poreuses [150]. L'approche la plus simple exige que $Z(\omega)$ soit représenté par un circuit dont la capacité de la double couche (C_{dl}), et la résistance de transfert de charges (R_t) sont introduites en parallèles et la résistance de la solution électrolytique (R_s) est introduite en série dans le circuit. Cette approche classique du modèle convient aux systèmes homogènes, et ne peut pas être appliquée aux systèmes hétérogènes [17]. La plupart des résultats expérimentaux montrent une dispersion de fréquence qui nécessite la présence d'un élément modulant cette dispersion, c'est par un élément à phase constante (CPE) qui rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n [150]. L'impédance Z , en appliquant la CPE, est déterminée à partir de la relation suivante :

$$Z_{(CPE)} = 1/y_0(j\omega)^n \quad (5.3)$$

y_0 est la constante de la CPE, ω est la fréquence angulaire, n est le déphasage

$$CPE = y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (5.4)$$

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} \quad (5.5)$$

f_{max} est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

La CPE dépend de n :

- $n=0$, $y_0=1/R$, CPE représente la résistance
- $n=1$, $y_0=C$, CPE représente la capacitance
- $n=-1$, $y_0=1/L$, CPE représente l'inductance
- $n=0.5$, $y_0=W$, c'est l'impédance de Warburg

Dans le cas idéal d'uniformité de surface active, le coefficient n vaut 1.

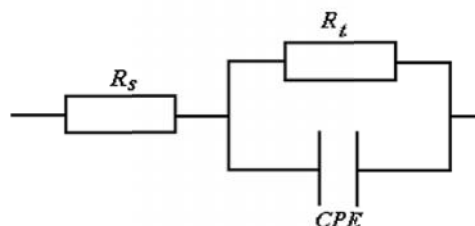


Figure 5.6. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Le système électrochimique [acier/(HCl+sel d'ammonium)] est caractérisé par la capacité CPE ; ceci est vérifié sur les diagrammes de Nyquist, l'erreur est de l'ordre 10^{-3} pour toutes les concentrations. Les paramètres d'impédance, issus de cette étude en appliquant le modèle proposé avec la CPE, et l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations de tensioactifs sont donnés dans le tableau 5.4.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$E(\%) = \frac{R_{t(inh)} - R_t}{R_{t(inh)}} \times 100$$

(5.6)

Tableau 5.4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice par spectroscopie d'impédance électrochimique

Quantité (mg/L)	E_{corr} (mV/ECS)	R_s (cm^2)	$Y_0 \times 10^{-6}$ ($s^n \cdot cm^{-2}$)	n	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	R_t (cm^2)	Efficacité E (%)
0	-505	1.67	158.11	0.8792	85.79	73.85	/
80	-504	1.92	103.8	0.8759	57.03	151.9	51.38
160	-509	1.81	77.22	0.8963	46.82	171.1	56.84
240	-508	1.7	76.23	0.8807	43.08	194.4	62.01
320	-509	1.74	74.15	0.8838	42.91	210.7	64.95
400	-510	1.79	89.29	0.8447	42.96	209.2	64.7
480	-509	1.88	81.56	0.8662	43.28	202.4	63.51

L'analyse des résultats nous permet de constater que :

- * Les valeurs de résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration du tensioactif. L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 64.95%.

- * Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues avec tensioactif. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface [150].
- * Selon Tang [72], le changement des valeurs de R_t est dû à un remplacement progressif des molécules d'eau, par les cations du tensioactif adsorbé à la surface de l'acier par l'intermédiaire des anions chlorures.
- * Avec l'addition du tensioactif, Le caractère capacitif de la double couche (CPE) diminue de 85.79 pour la référence, à 42.91 pour 320 ppm de TCPF. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression donnée par le modèle d'Helmholtz [17,151-152] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (5.7)$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ est la constante diélectrique.

- * Les valeurs de n sont proches de 1 ce qui signifie que la surface n'est pas vraiment hétérogène.
- * L'inhibiteur synthétisé est caractérisé par sa charge positive d'ammonium quaternaire, ce qui facilite son adsorption sur le métal chargé négativement [8].

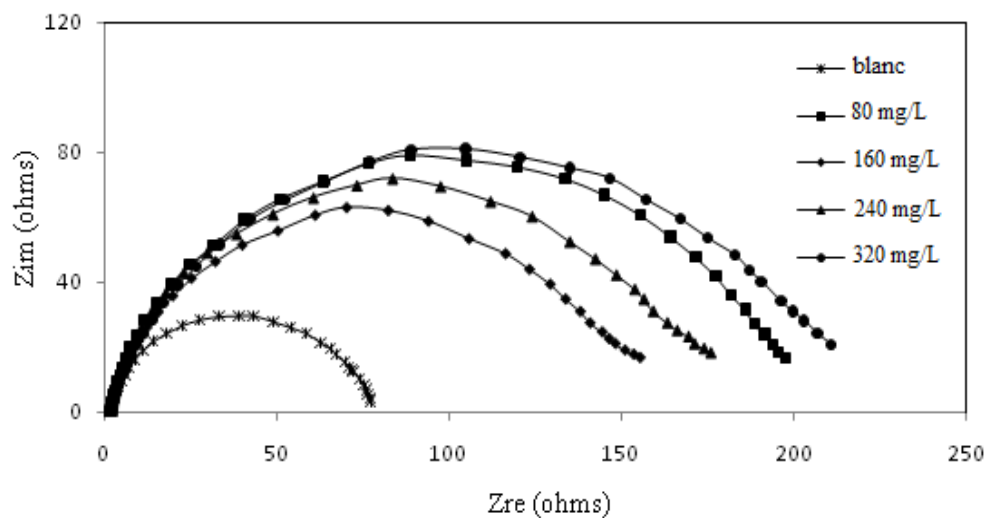


Figure 5.7. Diagramme de Nyquist de l'interface acier/solution HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF, à 25 °C.

5.2.2.3. Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode de Tafel

Les courbes de polarisation en absence et en présence de produit synthétisé, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la figure 5.8.

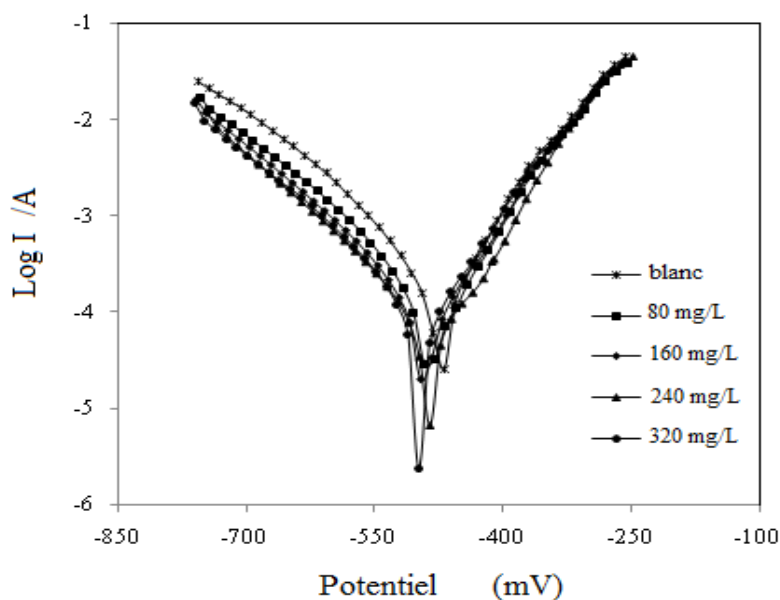


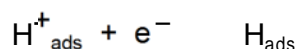
Figure 5.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier X60 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations du TCPF, à 25°C.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), et l'efficacité d'inhibition E (%) pour différentes concentrations de tensioactif sont reportées dans le tableau 5.5. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

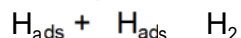
$$E(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (5.8)$$

Où i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ sont les valeurs de densités du courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodique de Tafel, respectivement sans et avec addition d'inhibiteur.

L'ajout de tensioactif induit, dans le domaine cathodique, une diminution du courant partiel cathodique ; toutefois, cette diminution du courant n'est pas proportionnelle à la quantité d'inhibiteur introduite. La réaction cathodique étant la réduction du proton, on admet que celle-ci se déroule en deux étapes successives [153]. La première est la réaction de décharge (Volmer) :



La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique(Tafel) :



Ou électrochimique (Heyrovski) : $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$

Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de tensioactif au milieu corrosif se traduit par une très légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de produit synthétisé. Dans le domaine anodique, l'ajout de tensioactif provoque une diminution du courant sans pour autant changer la pente, ainsi, le produit synthétisé peut être considérés comme un inhibiteur mixte. L'action du tensioactif se traduit par une légère diminution des courants. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- , selon le mécanisme suivant [75] :

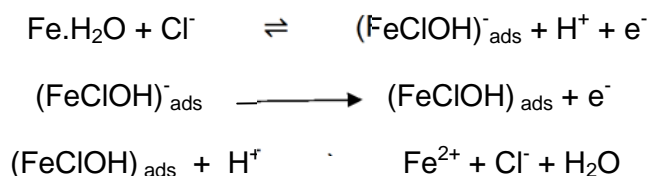


Tableau 5.5. Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du TCPF à 25°C.

Concentration (gm/L)	E_{corr} (mV/ECS)	V_{corr} (mm.an ⁻¹)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E (%)
0	-472.5	168.4	113.6	84.0	160.4	/
80	-486.3	87.02	104.0	83.34	82.89	48.32
160	-485.5	72.34	98.82	83.65	68.91	57.04
240	-499.0	59.20	109.3	85.74	56.39	64.84
320	-488.9	47.52	106.4	80.52	45.26	71.78
400	-488.1	49.21	100.0	76.23	46.87	70.78
480	-494.6	49.31	99.16	83.63	46.97	70.72

D'après les résultats obtenus, tableaux 5.5, nous pouvons conclure que :

- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration de tensioactif croit. l'efficacité inhibitrice E(%) augmente
- L'addition du produit synthétisé modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .

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

Les variations de E(%) déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé, sont représentées sous forme d'Histogrammes sur la figure 5.9. Nous constatons qu'il ya accord raisonnable entre les valeurs de E(%) déterminées par différentes techniques.

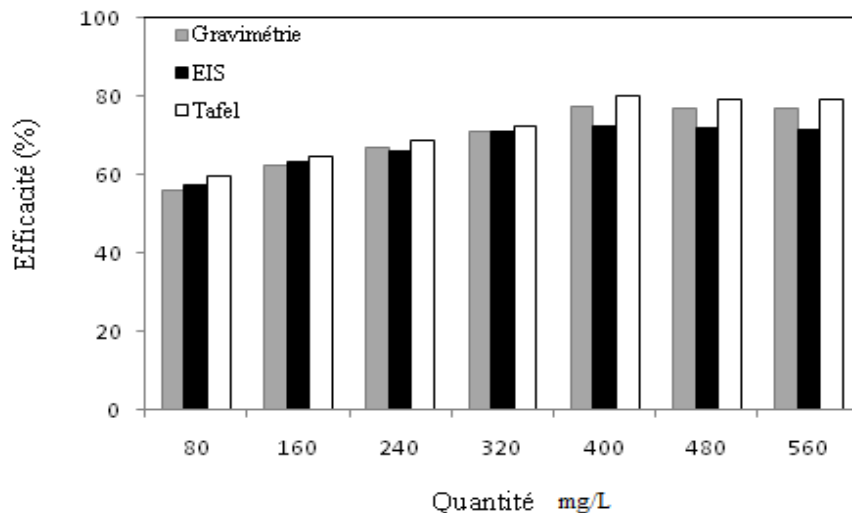


Figure 5.9. Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités de TCPF.

5.2.4 Influence de la température sur la vitesse de corrosion

Afin de déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé synthétisé, nous avons effectué une étude gravimétrique dans l'intervalle de température 25-65°C. Le Tableau 5.6, indique que V_{corr} , en absence d'inhibiteur, augmente avec l'accroissement de la température. En présence d'une concentration donnée de TCPF, V_{corr} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles obtenues en absence d'inhibiteur.

L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule est rapide, indiquant une dissolution croissante avec l'augmentation de la température. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en TCPF, dans tout le domaine de température étudié. Ce comportement a été expliqué par Ammar *et al.* [154] comme étant le résultat d'interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur. Singh *et al.* [155] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique une meilleure efficacité inhibitrice. Ivanov [156] considère l'augmentation de $E(\%)$ avec la température comme un changement dans la nature du mode d'adsorption. L'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente.

Tableau 5.6. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TCPF en fonction de la température

Température (K)	Concentration (mg/L)	V (mg/cm ² .h)	E (%)
298	Blanc	0.518	/
	80	0.458	11.58
	160	0.360	30.56
	240	0.281	45.75
	320	0.222	57.14
308	Blanc	0.634	/
	80	0.568	12.21
	160	0.440	31.99
	240	0.330	48.99
	320	0.275	57.49
318	Blanc	1.63	/
	80	1.40	14.11
	160	1.1	32.51
	240	0.8	50.92
	320	0.67	58.89
328	Blanc	3.31	/
	80	2.53	23.56
	160	1.96	40.78
	240	1.54	53.47
	320	1.3	60.7
338	Blanc	5.82	/
	80	3.83	34.19
	160	2.95	49.31
	240	2.55	56.18
	320	2.16	62.88

Dans le cas de la corrosion du fer en milieu acide, de nombreux auteurs utilisent l'équation d'Arrhenius (5.9) pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion V_{corr} :

$$V_{\text{corr}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.9)$$

Où E_a représente l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius, R est la constante des gaz parfaits.

La figure 5.10, illustre la variation du $\ln V_{\text{corr}} = f(1/T)$. Les droites obtenues, sans et avec TCPF pour les différentes concentrations, nous permettent de calculer les énergies d'activation. Les valeurs de E_a sont données dans le tableau 5.7. La lecture des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence d'inhibiteur qu'en son absence. Ce comportement est attribué à la

chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier. Riggs et Hurd [63] ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang [157] ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppe les réactions partielles anodiques et cathodiques, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique.

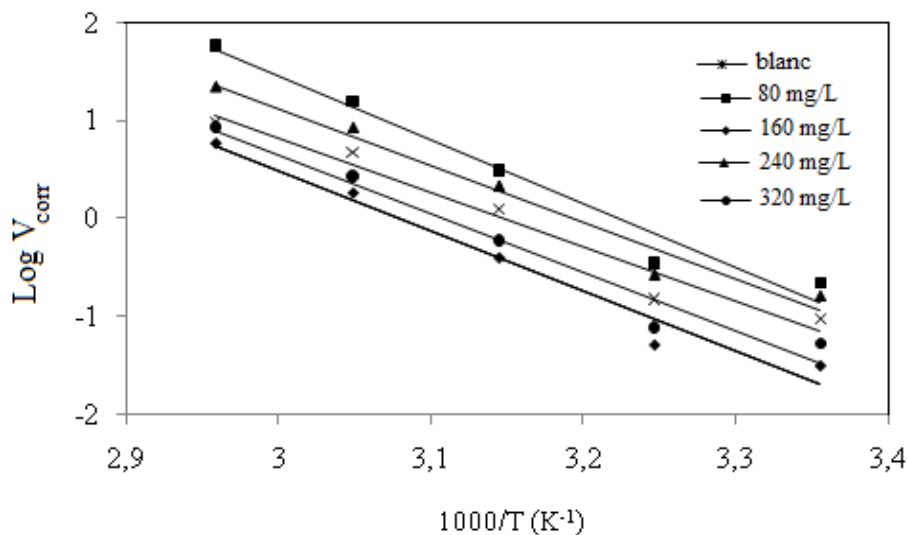


Figure 5.10. Variation de logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [150]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (5.10)$$

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

La variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (voir la figure 5.11), avec une pente de $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/N.h + \Delta S_a^\circ/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et

S_a° . Les valeurs des enthalpies H_a° et des entropies S_a° sont regroupées dans le tableau 5.7. Les signes positifs des enthalpies (H_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie S_a° impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [158].

Tableau 5.7. Paramètres d'activation, E_a , H_a° et S_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF.

Concentration (mg/L)	E_a (kJ/mol)	H_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	S_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
HCl 1M	54.21	51.576	-79.235
80 ppm	48.04	45.406	-100.459
160 ppm	46.15	43.511	-108.667
240 ppm	49.71	47.067	-99.378
320 ppm	51.01	48.369	-96.823

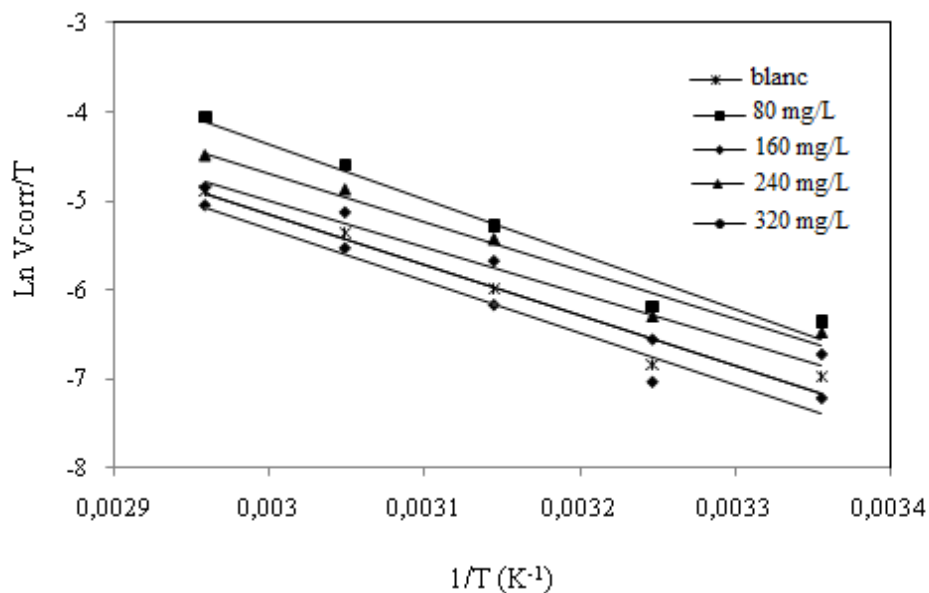


Figure 5.11. Variation de logarithme de (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de différentes concentrations de TCPF.

5.2. 5. Isotherme d'adsorption

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aident souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ) est définie par la relation suivante [159]:

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

(θ) est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la substance tensioactive synthétisée. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

$$\text{-Isotherme d'adsorption de Langmuir } \frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (5.11)$$

$$\text{-Isotherme d'adsorption de Temkin } \exp(-2a\theta) = KC \quad (5.12)$$

$$\text{-Isotherme d'adsorption de Frumkin } \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) = KC \quad (5.13)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Selon les figures 5.12, 5.13 et 5.14, pour 4h d'immersion seule la courbe C/θ en fonction de la concentration est linéaire, les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1. Cela montre que l'adsorption du TCPF, sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique après 4h d'immersion obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cependant, pour 1h d'immersion, parmi les isothermes proposées (Langmuir, Temkin, Frumkin), l'isotherme de Temkin vérifie bien la convenance des hypothèses considérées à l'égard des interactions, TCPF-surface métallique.

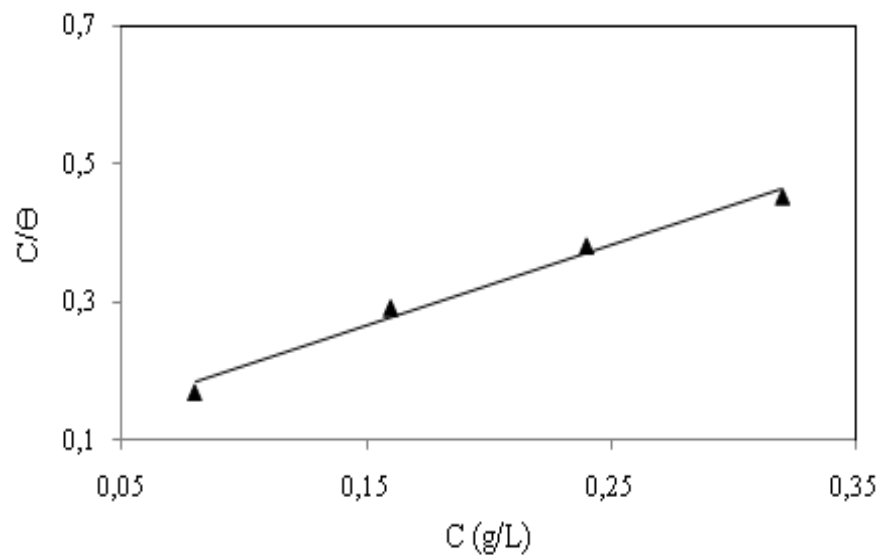


Figure 5.12. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion.

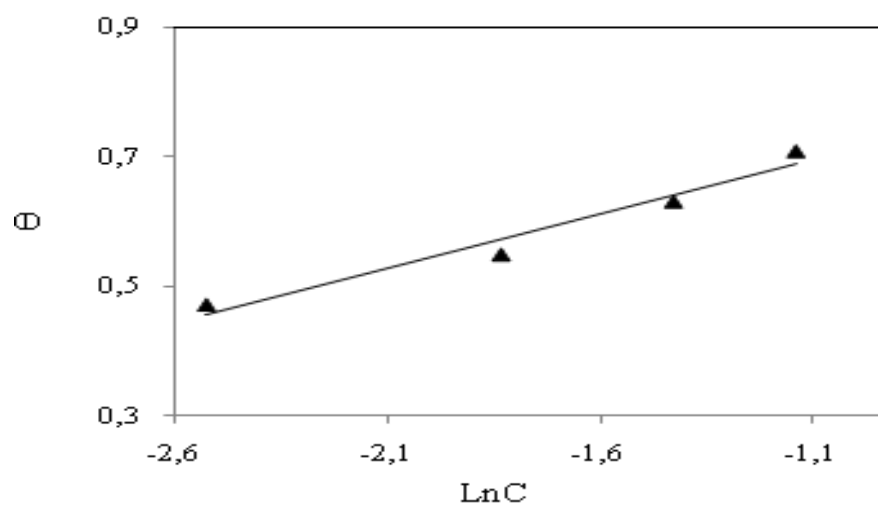


Figure 5.13. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion.

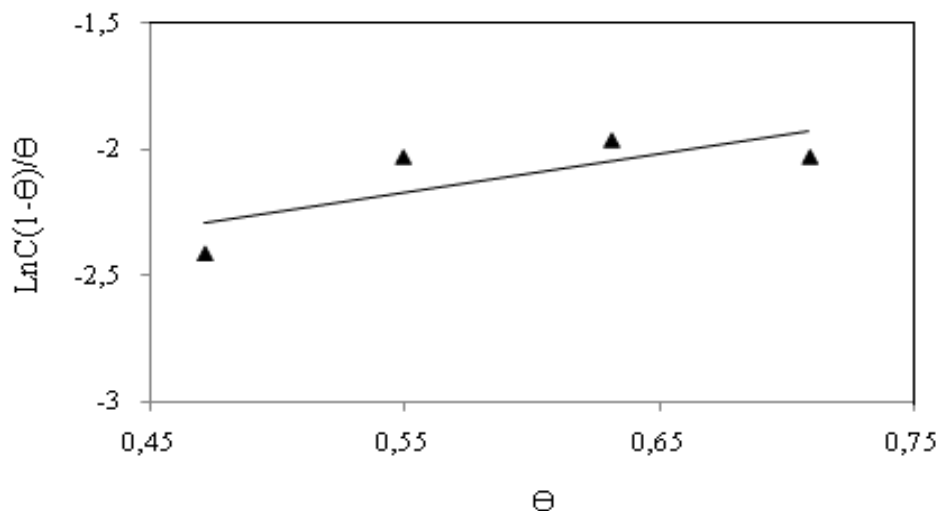
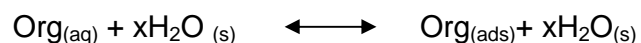
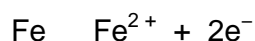


Figure 5.14. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'inhibiteur synthétisé sur X60 à 25°C, après 4h d'immersion.

Selon S.S. Abd El Rehim *et al.* [67] et P. Lowmunkhong *et al.* [160], l'adsorption de l'inhibiteur organique sur le substrat métallique peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse $\text{Org}_{(\text{aq})}$ et les molécules d'eau suivant la réaction ci-dessous :



Où, x est le facteur de taille : c'est le nombre de molécules d'eau déplacées par une molécule d'inhibiteur organique. P. Kalaiselvi *et al.* [161] ajoutent que dans le même temps, la réaction anodique partielle a lieu sur la surface d'acier selon la réaction suivante :



L'inhibiteur ($\text{Inh}_{(\text{ads})}$) se combine avec les ions de Fe^{2+} et forme le complexe $(\text{Fe}-\text{Inh})^{2+}$, ce complexe peut réduire la corrosion. L'étude de la substance élaborée à différentes températures en milieu chlorhydrique a été effectuée pour 1h d'immersion, en utilisant l'isotherme adéquate d'adsorption représentée sur la figure 5.15, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption.

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption G°_{ads} par l'équation suivante [162]:

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

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}). L'énergie libre standard d'adsorption G°_{ads} peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure 5.16) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption H°_{ads} et l'entropie standard d'adsorption S°_{ads} par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Les valeurs de K , G°_{ads} , H°_{ads} et S°_{ads} déterminées sont rassemblées dans le tableau 5.8.

- Les valeurs négatives de G°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [73,163].
- Dans notre cas, les valeurs calculées de H°_{ads} sont positives ce qui explique que le processus d'adsorption est endothermique traduisant ainsi la chimisorption de nos molécules obtenues [14,164].
- Les valeurs de S°_{ads} en présence de notre produit sont élevées et positives, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal-espèces adsorbées [14,164].

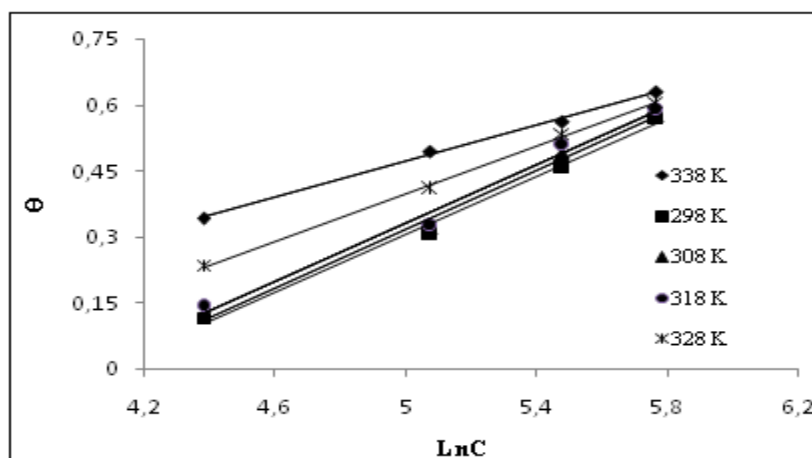


Figure 5.15. Isotherme d'adsorption de Temkin de TCPF sur X60, à différentes températures, après 1h d'immersion.

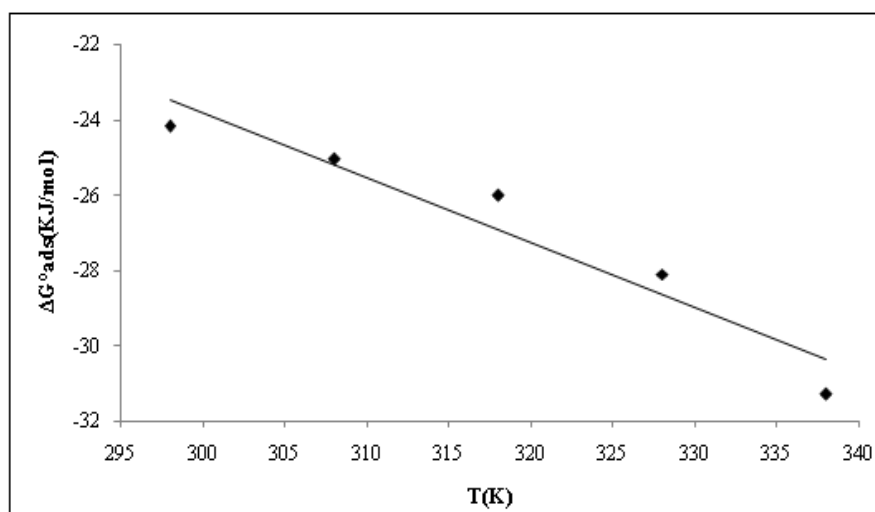


Figure 5.16. Variation de G°_{ads} en fonction de la température de l'inhibiteur TCPF.

Tableau 5.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur synthétisé, pour différentes températures

Température (K)	K (mg/L) ⁻¹	G°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	H°_{ads} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	S°_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	0.01715	-24.171	27.868	172.3
308	0.01756	-25.042		
318	0.01842	-25.982		
328	0.02947	-28.081		
338	0.06742	-31.264		

5.2.6. Examen de la surface par MEB

Dans cet examen nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Philips ESEM XL 30 à filament de tungstène, afin de pouvoir caractériser l'état de surface de l'acier avant et après immersion dans le milieu corrosif. Pour l'observation à tension accélératrice de 20kV, la surface étudiée est recouverte d'une mince couche d'or conductrice déposée sous vide. Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier avant immersion et après 24 h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul, et avec addition de TCPF, (figure 5.17).

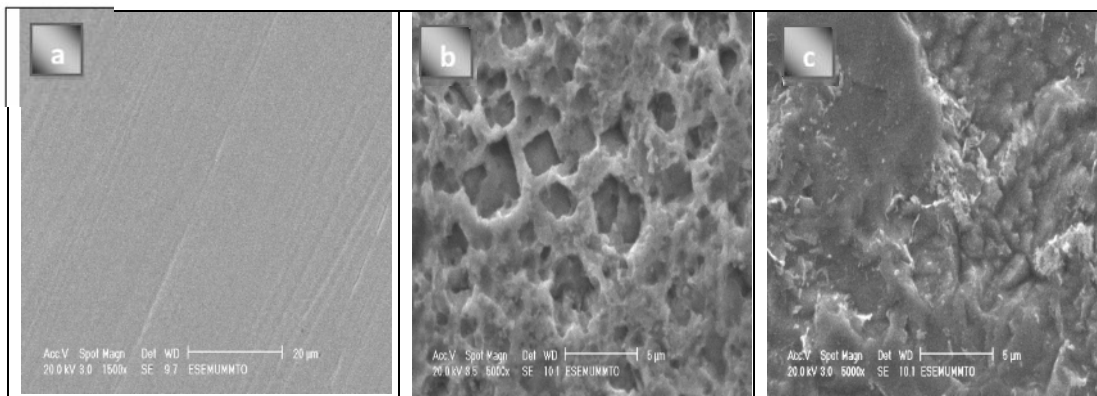


Figure 5.17. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier : (a) avant immersion, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C, (c) avec addition de TCPF après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C

Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque et ceux traités. L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence du composé organique. En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 24h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul (figure 5.17b) que cette dernière est attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de notre produit (figure 5.17c), nous constatons sur l'image que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.

Conclusion

Le tensioactif synthétisé est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 71.78% pour 320 mg/L. Cela est confirmé par les trois méthodes utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice. Le sel d'ammonium quaternaire agit par adsorption sur la surface métallique. L'action inhibitrice de cette formulation synthétisée dépend de la composition en famille d'hydrocarbures : aromatique, naphénique, et paraffiniques ainsi que des propriétés physicochimiques.

CONCLUSION

L'objectif fixé du présent travail consistait à étudier les performances inhibitrices, vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, d'un tensioactif cationique synthétisé à partir de produit pétrolier Algérien à savoir : le Platformat (PF).

L'ensemble du travail réalisé dans ce mémoire s'articule autour de deux volets consécutifs. Le premier concerne la mise au point d'une méthode appropriée de synthèse d'un tensioactif cationique, TCPF, de la famille des sels d'ammonium quaternaires, à partir de produit pétrolier. Le second consiste en l'étude du pouvoir protecteur de ce nouvel inhibiteur organique contre la corrosion acide de l'acier X60, largement utilisé dans l'industrie des pipelines, par les méthodes : gravimétrique et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique). A ces techniques nous avons associé une caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans un premier temps, la caractérisation physicochimique et spectroscopique du produit pétrolier a montré l'existence d'hydrocarbures de types : Aromatiques, paraffiniques et naphténiques. Nous avons ensuite procédé à la synthèse du tensioactif par deux réactions successives à savoir : une chlorométhylation à base de paraformaldéhyde/Acide chlorhydrique, et une quaternisation. En effet, nous avons étudié l'influence et optimisé certains paramètres contrôlant ces réactions dans le but de synthétiser un produit ayant des propriétés bien définies. La caractérisation du produit obtenu par spectroscopies UV et IR a confirmé l'existence de bandes d'absorption des sels d'ammonium quaternaires. Nous avons pu également déterminer certaines propriétés physicochimiques telles que : le point de fusion, la CMC et la solubilité.

L'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier X60 par le tensioactif cationique synthétisé, dans HCl 1M, à une température de 25°C, a montré que le produit synthétisé possède un pouvoir protecteur intéressant. L'étude de l'activité inhibitrice de ce tensioactif a révélé que son pouvoir inhibiteur est de 71.78% à 25°C. En outre, il a été montré que le modèle de circuit électrique équivalent choisi

de type (R_s [$R_p(\text{CPE})$]) s'adapte bien et traduit convenablement le comportement de l'interface acier X60/milieu corrosif et permet donc une évaluation appropriée de l'efficacité d'inhibition de notre produit. Il rend compte en particulier du caractère dominant d'une cinétique de transfert de charge ou d'activation par rapport aux autres processus électrochimiques. D'autre part, l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Temkin, ce qui a permis d'estimer les grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (G° , H° , S°) et de se rendre compte de la nature chimique et spontanée de ce phénomène. L'observation de la surface de l'acier par le MEB a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

En conséquence, cette étude nous a permis de mettre au point un inhibiteur organique performant, synthétisé à partir d'un produit pétrolier local. Il serait intéressant de tester ce résultat prometteur à une échelle industrielle.

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

- ☀ Utiliser des méthodes plus modernes de synthèse, permettant de réduire le temps de réaction avec un bon rendement et peu de produit secondaire comme la catalyse par transfert de phase et la méthode de micro-onde.
- ☀ Etudier le pouvoir inhibiteur en utilisant d'autres milieux corrosifs tels que : H_2SO_4 , et d'autres métaux tels que l'Aluminium.
- ☀ Examen de l'emploi de ce produit, de la famille des sels d'ammonium quaternaire, dans la lutte contre la corrosion bactérienne eu égard à leur caractère biocide.
- ☀ Etude de l'évolution de l'efficacité inhibitrice avec le temps d'immersion
- ☀ Etude de l'effet synergique de certaines substances associées à ce tensioactif telles que des halogénures.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

a	: Le paramètre d'interaction moléculaire
ba	: Pente anodique
bc	: Pente cathodique
C	: La concentration de l'inhibiteur dans électrolyte
C _{dl}	: Capacité de la double couche
CPE	: Constante élément phase
CMC	: La 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	: La spectrométrie d'impédance électrochimique
E (%)	: Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
F	: Constante de faraday (96500 c/mole).
f	: Fréquence de perturbation en Hz
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	: Sont respectivement des effets donneurs et attracteurs inductif
K	: La constante d'équilibre du processus d'adsorption
+M et -M	: Sont respectivement des effets donneurs et attracteurs mésomère
n	: Le déphasage
t	: Temps (seconde).
T	: Température absolue (K°).
TCPF	: Tensioactif à base de Platformat

R	: Constante des gaz parfaits. ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_s	: Résistance ohmique
R_p	: Résistance de polarisation
R_t	: Résistance de transfert de charge
V_{corr}	: Vitesse de corrosion en ($A \cdot m^{-2}$)
Z	: Impédance
Z_f	: impédance faradique
x	: La proportion du facteur de dimension.
ΔG°_{ads}	: Energie libre d'adsorption
α et β	: sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.
θ	: Le taux de recouvrement.
η_a	: polarisation.
ω	: Pulsation (rad /seconde).
φ	: Angle de déphasage entre la tension et le courant
y_0	: La constante de la CPE

APPENDICE B
TABLEAUX DES DIFFERENTS GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Tableau B.1. Les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers [130-132].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison ou groupement	Composés	Type de vibration	Intensité	Produits pétroliers
1167.15	C-H	Paraffiniques à chaîne ramifiée	Déformation symétrique	moyenne	PF
1376.92					PF
1459,84	C-H	Naphténiques	Déformation symétrique	moyenne	PF
1035.58	S=O	Les sulfures	Allongement	moyenne	PF
692.31	C-H	Aromatiques	Déformation symétrique	variable	PF
772.19					PF
1606.41					C=C
734.74	C-C	Paraffiniques à chaîne linéaire	Vibration de balancement	moyenne	PF
2730.70	C-H		Allongement	moyenne	PF
2865.70					PF
2956.33					PF

Tableau B.2. Nombres d'ondes, type de liaison et mode de vibration [130].

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

APPENDICE C
LES SPECTRES IR DES PRODUITS DE SYNTHÈSE DES DEUX REACTIONS
DE CHLOROMETHYLATION ET DE QUATERNISATION

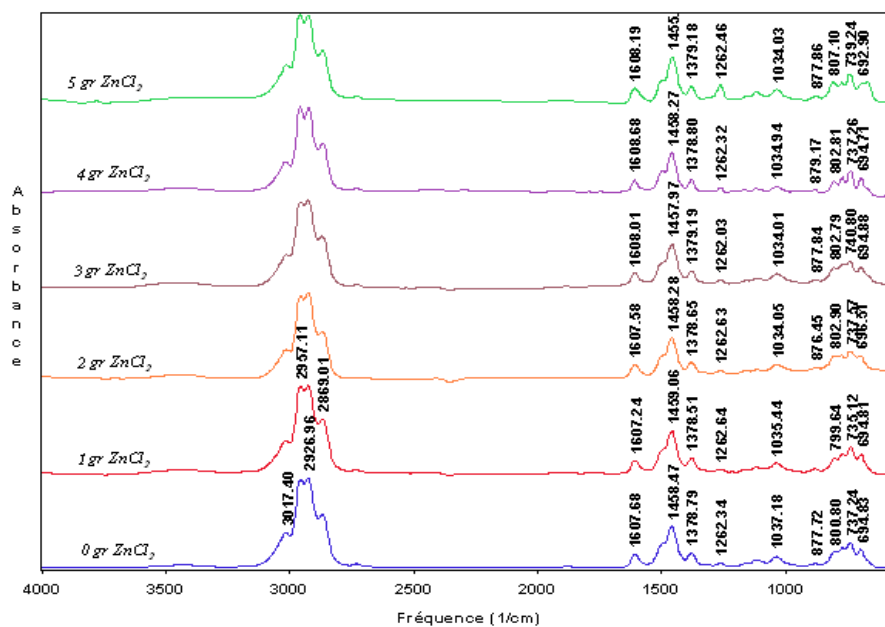


Figure C.1. Spectre IR de produit chlorométhylé à différentes quantité de catalyseur.

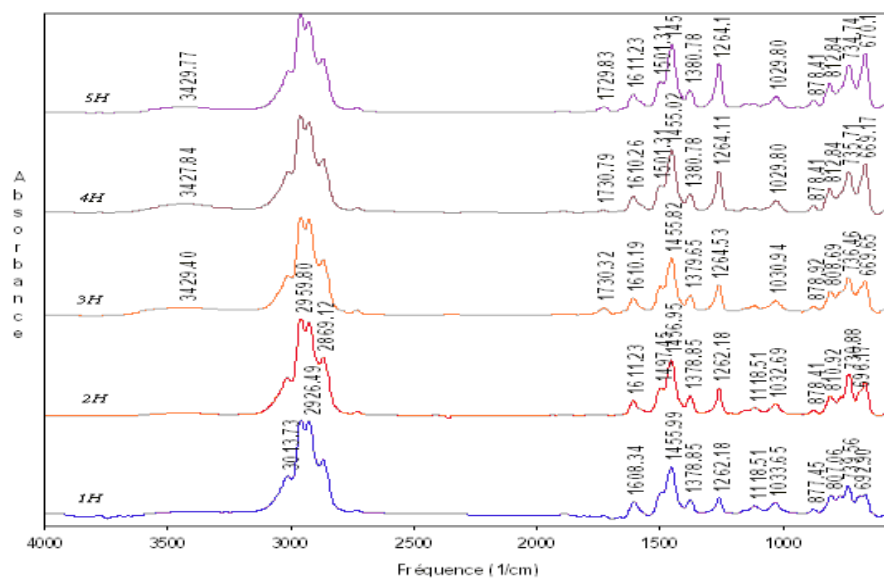


Figure C.2. Spectre IR de produit chlorométhylé à différents temps de réaction.

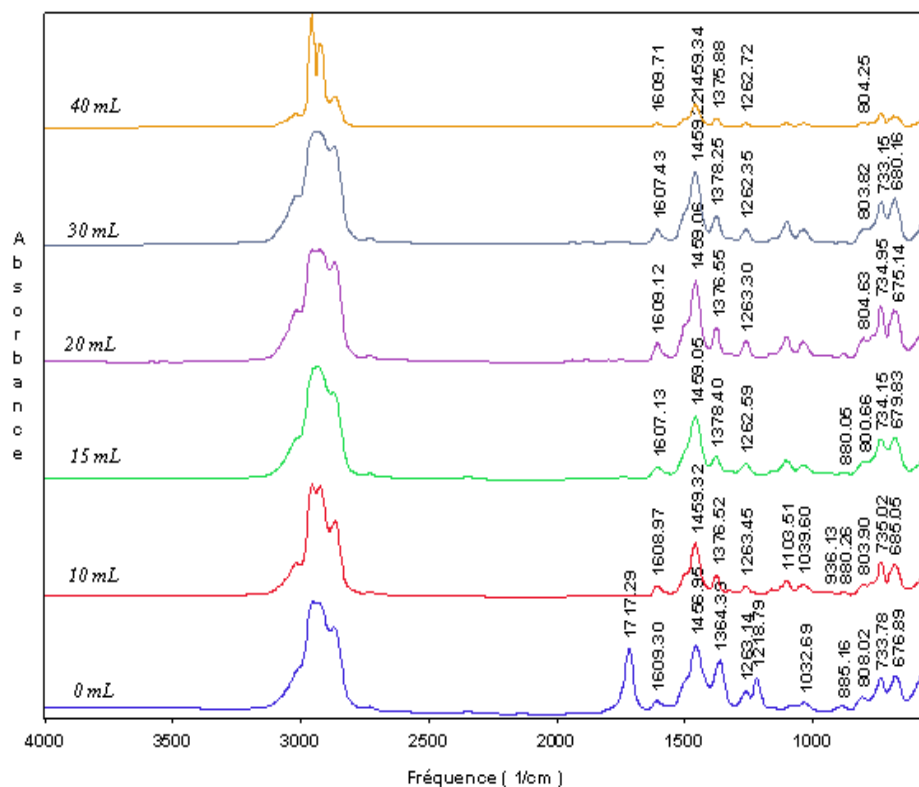


Figure C.5. Spectre IR de produit chlorométhylé à différents volumes d'acide chlorhydrique.

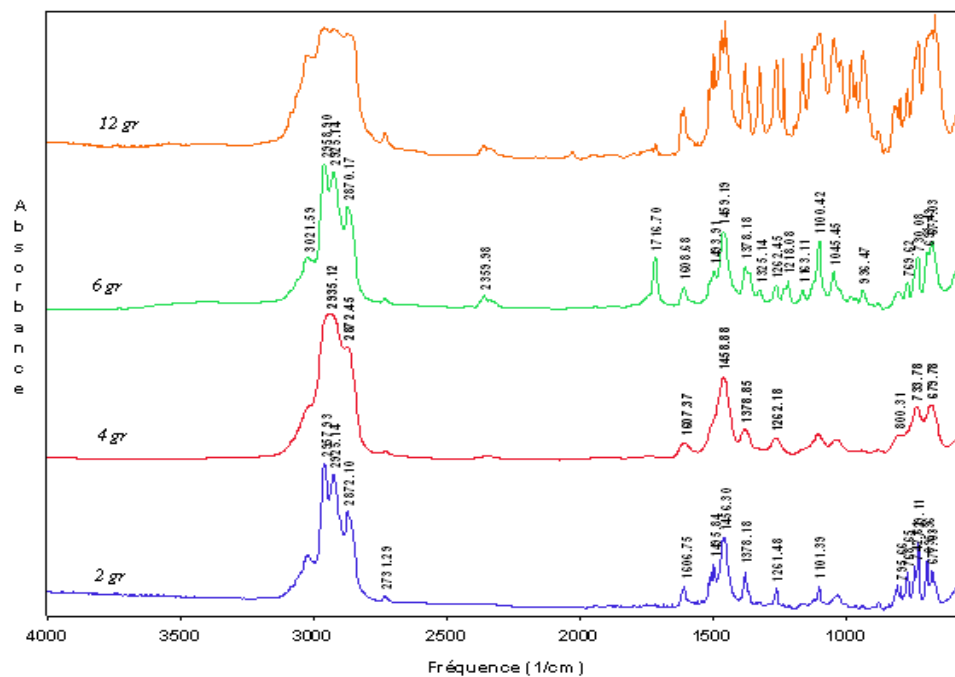


Figure C.6. Spectre IR de produit chlorométhylé à différentes quantité de paraformaldéhyde.

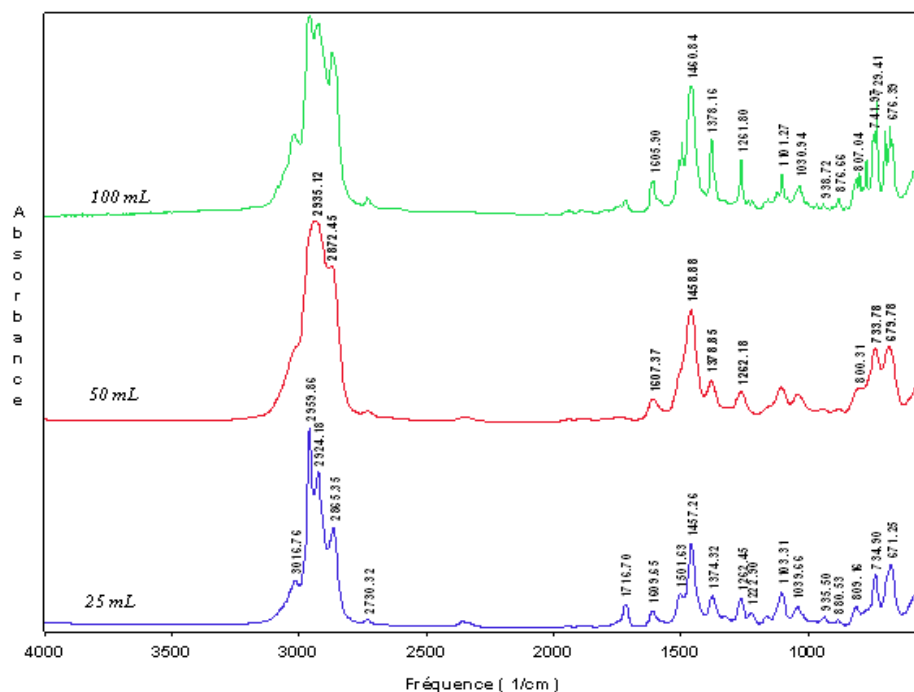


Figure C.7. Spectre IR de produit chlorométhylé à différents volumes de Platformat.

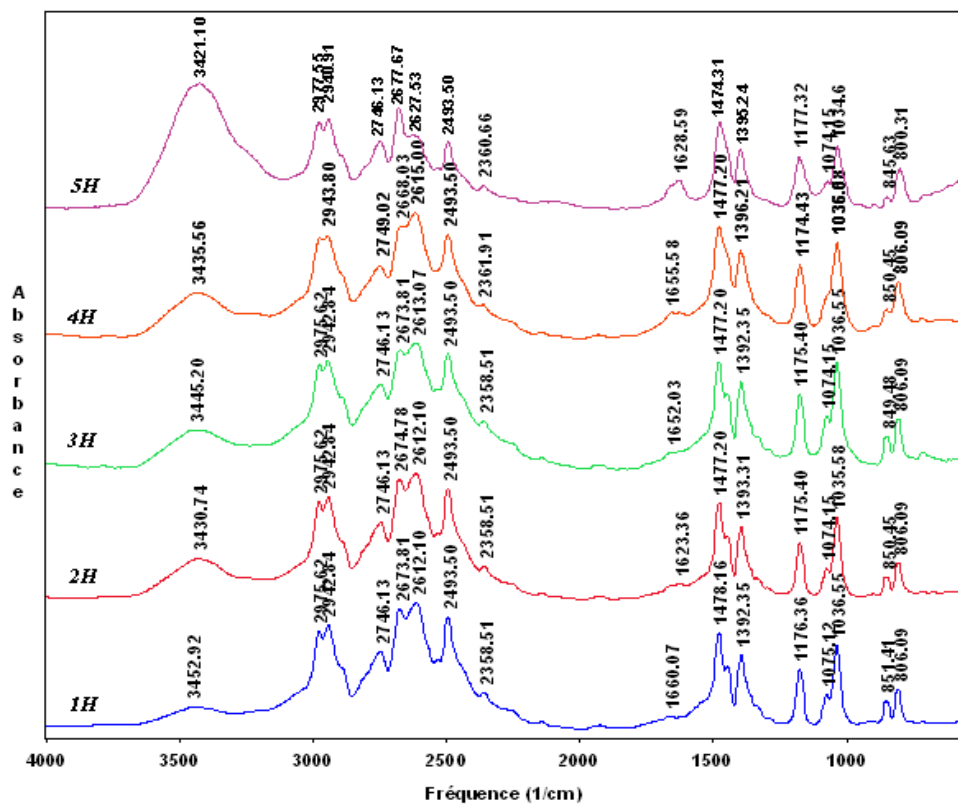


Figure C.8. Spectres IR des produits quaternisés à différents temps réactionnel.

REFERENCES

- [1]. H. Adib, S. Jallouf, C. Schmitt, A. Carmasol, G. Pluvinage, Evaluation of the effect of corrosion defects on the structural integrity of X52 gas pipelines using the SINTAP procedure and notch theory, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84 (2007) 123–131.
- [2]. M. Hadj Meliani, Y.G. Matvienko, G. Pluvinage, Corrosion defect assessment on pipes using limit analysis and notch fracture mechanics, *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011) 271–283.
- [3]. F. El-Taib Heakal, A.S. Fouda, M.S. Radwan, Inhibitive effect of some thiadiazole derivatives on C-steel corrosion in neutral sodium chloride solution, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 26–36.
- [4]. N. Muthukumar, A. Ilangovan, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, A. Kimura, 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) 444–452.
- [5]. J.Lilensten, J.Bornarel, *Sous les Feux du Soleil vers une météologie de l'espace*, édition EDP Sciences, France, (2001).
- [6]. T.Lasnouni, *Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H₂SO₄ 1mol.L-1*, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [7]. N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, *Corrosion Science* 53 (2011) 263–275.
- [8]. X.Li, S.Deng, H.Fu, Benzyltrimethylammonium iodide as a corrosion inhibitor for steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process, *Corrosion Science* 53, (2011), 664-670.
- [9]. M.A. Migaheda, A.A. Farag, S.M. Elsaed, R. Kamal, M. Mostfa, H. Abd El-Bary, Synthesis of a new family of Schiff base nonionic surfactants and evaluation of their corrosion inhibition effect on X-65 type tubing steel in deep oil wells formation water, *Materials Chemistry and Physics* 125, (2011) 125–135.
- [10]. A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, A. Zwetanova, Mono and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results, *Corrosion Science* 53, (2011), 679-686.
- [11]. A.M. Badawi, M.A.Hegazy, A.A.El-Sawy, H.M.Ahmed, W.M.Kamel, Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for

carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), *Materials Chemistry and Physics* 124, (2010), 458-465.

[12]. S.Deng, X.Li, H.Fu, Nitrotetrazolium blue chloride as a novel corrosion inhibitor of steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science* 52, (2010), 3840–3846.

[13]. X.Li, S.Deng, H.Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science* 53, (2011), 302–309.

[14]. M.A. Hegazy, M. Abdallah, H. Ahmed, Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines, *Corrosion Science* 52 (2010) 2897–2904.

[15]. D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1, Edition Alden Press, Oxford (1993).

[16]. J.Christopher Scully, *Corrosion Protection, Principes Fondamentaux*, Eddition Masson, Paris, (1995).

[17]. M. Lebrini. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).

[18]. J. Louis Crolet, «corrosion dans la production de pétrole et de gaz», *Corrosion et anticorrosion, Pratique industrielle*, Hermes Science Publications, (2002).

[19]. S.Sh. Abedi, A. Abdolmaleki, N. Adibi, Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of transmission oil products pipeline, *Engineering Failure Analysis* 14 (2007) 250–261.

[20]. P.C. Okafor , X. Liu , Y.G. Zheng , Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, *Corrosion Science* 51, (2009), 761–768.

[21]. Y. J.Bailey, B.Kinsilla, « An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) », *Corrosion science* 38, (1996), 1545-1561.

[22]. D.Djellas, « corrosion dans l'industrie des hydrocarbures », *Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion*, Alger, (Avril 1993).

[23]. L.Garverick, *Corrosion in the petrochemical industry*, Edition ASM international, the materials information society, (1994).

[24]. R.Winston Revie, H.H.Uhlig, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, Edition Wiley, Etats-unis, (2008).

- [25]. D. Babusiaux, Recherche et Production du pétrole et du gaz, Réserves, coût, contrats, Editions technip, Paris, (2002).
- [26]. P.S.Rothman, W.T.Toung, Pipelines, Edition Robert Baboian, (2005).
- [27]. R.Marchal, « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », Oil & Gas Science and Technology 40, (1999), 649-659.
- [28]. P. Altoé, « Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing: a kinetic study », electrochimica acta 40, (1996), 1165-1172.
- [29]. M.Grumbach, «Aciers d'usage général, propriétés des alliages», Technique d'Ingénieur, M 305.
- [30].H.Hamitouche, étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines, Mémoire de magister (2005).
- [31]. J.C.Scully, « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Edition Technique et Documentation, Masson, Paris, (1995).
- [32]. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993)
- [33]. P.L.Veronique Nobel., Etude du mécanisme d'action de monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, thèse de doctorat Université Pierre & Marie Curie, Paris, (2004).
- [34]. F .Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [35]. L. De Silva Muñoz, Des aspects positifs issus des recherches en biocorrosion de la production d'hydrogène aux biopiles à combustible, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [36]. C.Adam, l'inspection des pipelines par racleurs instrumentés, Société du pipeline méditerranée, Rhône, (2006).
- [37]. E. M. Ionescu, M, Patarlageanu, S.Suditu, Pertes des hydrocarbures liquides associées au transport par pipelines, France, (2008).
- [38]. Association des techniciens et professionnels du pétrole, Entretien et maintien de l'intégrité des pipelines, Paris, (2008).
- [39]. A.Cosham, P. Hopkins, K.A. Macdonald, Best practice for the assessment of defects in pipelines – Corrosion, Engineering Failure Analysis 14 (2007) 1245–1265.

- [40]. Boukhallat, N.E, « prévention et remèdes, corrosion interne des pipes à écoulement multiphasique », MD Media 4, (1998).
- [41]. Journal : Le quotidien du soir d'Algérie (22 septembre 2004).
- [42]. Journal : Le Monde, États-Unis, (06 juillet 2010)
- [43].C.Dana, Stop a la corrosion, market vision, États-Unis, (2008).
- [44]. J. Vincent Genod, le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, éditions Technip, Paris, (1980).
- [45]. Y.Berger, « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).
- [46]. B.Normand, N.Pébère, C.Richard, M.Wery, prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique, édition presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, (2004).
- [47]. H.Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
- [48].P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism" 27th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [49]. K.H Tostman, « corrosion et protection contre la corrosion », Cours, IAP, Boumerdès, (1983).
- [50]. M.Mehanna, "Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum", thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [51]. R.L. Martin. « Inhibition of vapour phase corrosion in gas pipelines ». European Federation of corrosion, Euro Corr 97, Paper n° 26 – IOM communication, 1999, p 433.
- [52]. S. Nestic, SH. Wang, J. Cai. « Integrated CO₂ corrosion – multiphase flow model», Institute for corrosion and multiphase technology, Athens, Corrosion 2004, Nace, Houston, TX, 2004.
- [53]. A. Jenkins. «Introduction to corrosion in oil and gas production », MI production Chemicals, Algiers, 2006.
- [54]. C.De Waard, D.E.Williams, « Carbonic acid corrosion of steel », Corrosion 31, 1975, pp 177.
- [55]. R.H. Hausler, «contribution to the understanding of H₂S corrosion», Corrosion Consulta, paper n° 04732, Nace 2004.

- [56]. J.J. Lamoureux, précis de corrosion, Edition Beauchemin, Canada, (1994).
- [57]. J.Talbot, Métallurgie générale, édition Masson, Paris, (1969).
- [58].S.Gastaud, influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport da gaz, école doctorale Matériaux de Lyon, (2002).
- [59]. M.Roche, La protection cathodique et les revêtements associés, pétrole et Techniques, N°421, P 69-85.
- [60]. C.Fiaud, «Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
- [61]. Nace Glossary of corrosion Terms. Matériels protection, Vol: 4, N°1, (1965).
- [62]. P .Bommersbach,"évolution des propriétés d'un film inhibiteur sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques» thèse de doctorat, école doctorale de l'INSA de Lyon (2005).
- [63]. F.Bentiss " hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [64].G. Beranger, H. Mazille., « Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle », Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (2002).
- [65]. M.Sahin, S.Bilgic, H.Yilmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», Applied Surface Science195, (2002).
- [66]. Deghfel, N. et Rehamnia Rabah, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion», Office Des Publications Universitaires, Alger, (2002).
- [67].S.S. Abd El Rehima, S.M. Sayyah, M.M. El-Deeb, S.M. Kamal, R.E. Azooz, Poly(o-phenylenediamine) as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution, Materials Chemistry and Physics 123, (2010), 20–27.
- [68]. H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor , Electrochimica Acta 54,(2008), 162–167.
- [69]. A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media , Corrosion Science 48, (2006), 2765–2779.
- [70]. H. Ashassi-Sorkhabi, S.A. Nabavi-Amri Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum water mixtures , Electrochimica Acta 47, (2002), 2239-2244.

- [71]. L.Vracar, D.M Drazic, « Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid», *Corrosion Science* 44, (2002), 1669–1680.
- [72]. Libin Tang, Xueming Li, Lin Li b, Guannan Mu, Guangheng Liu, Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid , *Surface & Coatings Technology*, (2005)
- [73]. S. K.Shukla, M.A. Quraishi, Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution , *Materials Chemistry and Physics* 120, 142–147, (2010)
- [74]. 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* 45, (2003), 33–58.
- [75]. Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid , *Electrochimica Acta* 54, (2009),1881–1887.
- [76]. R. Alvarez-Bustamante, G. Negron-Silva, M. Abreu-Quijano, H. Herrera-Hernandez, Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels , *Electrochimica Acta*, (2009)
- [77]. 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* 42, (2000) , 929-940.
- [78].H.Elbakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, thèse de doctorat, université de Maroc, (2000).
- [79]. C.Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », *Technique de l'Ingénieur, Traité Métallurgie* 160, 1-16.
- [80]. M. Meziane, « Evolution des inhibiteurs », *Journée sur les inhibiteurs de corrosion*, IAP, Boumerdes, Mai 1995.
- [81]. G.K.Gomma, Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe^{2+} ion, *Materials Chemistry and Physics*,V.52, 1998.
- [82]. G.K.Gomma, Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics* V.55, 1998.
- [83]. A.Chetouani, B.Hammouti, T.Benhadda, M.Daouni, Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media, *Applied Surface Science*, 2005.

- [84]. A.Chetouani, B.Hammouti, A.Aouniti, N.Benchat, T.Benhadda, New synthesised pyridazine derivatives as effective inhibitors for the corrosion of pure iron in HCl medium, *Progress in Organic Coatings* 45, 2002.
- [85]. O.Radovici, Proceedings of the 2nd European Symposium of corrosion inhibitors, Université Ferrara (Italie), 1965.
- [86]. B.Normand, 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.
- [87]. C Gabrielli, « Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances », techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, p 2210, (1994).
- [88]. R.Chaghi, «Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire», Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2007).
- [89]. S.A. Shipilov, I. Le May, Structural integrity of ageing buried pipelines having cathodic protection, *Engineering Failure Analysis* (2005), 1–18.
- [90]. N.Nasrallah, "Chlorométhylation des xylènes, transformation et applications de leurs dérivés", Mémoire de Magister, INH de Boumerdès, (1997).
- [91]. B.Gao, X.Zhang, Y.Sheng, Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulfuric acid *Materials Chemistry and Physics*, 108, (2008),375-381.
- [92]. R, Bordes, «Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene», Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2007).
- [93]. C.Larpent, «Tensioactifs», *Techniques de l'ingénieur, Traité constantes physico-chimiques*, K -342-2.
- [94]. F .Puisieux, «Les surfactifs et les émulsionnants», Centre d'études pharmaceutiques, Paris, (1973).
- [95]. J.Poré, *Emulsion, Microémulsion, Emulsion multiples*, les éditions techniques des industries des corps gras, 1992.
- [96]. P. A.Mukerjee, The nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids, *Colloid interface Science* 1, (1967), 242-275.
- [97]. E. W. Anacker, Light scattering by solutions of octyltrimethylammonium octanesulfonate and octyltrimethylammonium decanesulfonate, *Journal of Colloid Science* 8, (1953), 402-413.

- [98]. J.Berillant, Phénomène d'interface Agent de surface principes et modes d'actions, édition technip, Paris, (1989).
- [99]. D.S. Peterson, Practical Guide to industrial Metal Cleaning, Hanser Gardnes Publication, Cincinnati, (1997).
- [100]. B.Gao, C.Qi, Q.Liu, Immobilization of quaternary ammonium salts on grafting particle polystyrene/SiO₂ and preliminary study of application performance, Applied Surface Science 254, 2008, 4159-4165.
- [101]. P. Arnaud., Chimie Organique.16^{ème} édition DUNOD Paris., (1997), p235, 236, 323.
- [102]. Y.Fang, Y.Deng, Q.Ren, J.Huang, S.Zhang, B.Huang, K.Zhang, Blanc Reaction of Aromatic Compounds Catalyzed by Ionic Liquids, Chemical Engineering 16, 2008, 357-360.
- [103]. Y.Li, T.S.Chung, Silver ionic modification in dual-layer hollow fiber membranes with significant enhancement in CO₂/CH₄ and O₂/N₂ separation, Membrane Science, 350, (2010), 226-231.
- [104]. B.Gao, Q.Liu, L.Jiang, Studies on performing chloromethylation reaction for polystyrene by micellar catalysis in aqueous surfactant solutions, Chemical Engineering and Processing 47,(2008), 852-858.
- [105]. S.Moulay, N.Mehdi, Halomethylation of polystyrene and subsequent pyridination via a hemolytic pathway, Chinese Journal of Polymer Science 24, (2006), 1-9.
- [106]. Q.H.Zeng, Q. L.Liu, I.Broadwell, A. M. Zhu, Y.Xiong, X.P.Tu, Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells , Journal of Membrane Science 349, (2010), 237-243.
- [107]. X.Tongwen, Y.Weihua, Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization, Journal of Membrane Science 190,(2001), 159-166.
- [108]. A.A ARIAN, Chloromethylation des esters méthyliques des acides o-Alcoxyben-Ziique et l'utilisation des composées obtenus dans certaines synthèses, Annales de l'académie de sciences de l'arménie, série chimie 4 ,1963, 373-373.
- [109].C.Fayet, J.Gelas, Nouvelle méthode de préparation du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde par action de sels d'ammonium ou d'immonium sur les mono-, oligo- et poly-saccharides. Accès direct aux 5-halogénométhyl-2-furaldéhydes, Carbohydrate Research 122, 1983, 59-68.

- [110]. D.A.Pisanenko, Y.T.Smirnov-Zamkov., Chlorométhylation of Benzyltoluenes with Chlorodimethyl Ether, Institut National Technical, university of Ukraine, (2003)
- [111]. T.Kishida, T. Yamauchi, K.Komura, Y.Kubota, Y.Sugi, The chlorométhylation of biphenyls catalyzed by group 3 and 4 metal triflates, Journal of molecular catalysis A: Chemical 246, (2006), 268-275.
- [112].Y.L.Hu, M.Lu, Q.Ge, P.C.Wang, T.T.Lu, A novel and efficient procedure for the preparation of 4,4 -bis(chloromethyl)biphenyl by chloromethylation of biphenyl catalyzed by PEG₁₀₀₀-DAIL under homogeneous catalysis in aqueous media, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, (2010), 615-619
- [113].C.M. Fernyhough, R.N. Young, A.J. Ryan, L.R. Hutchings, Synthesis and characterisation of poly(sodium 4-styrenesulfonate) combs, Polymer 47,2006, 3455-3463
- [114]. N.Mehdi, « Modification chimique du polystyrène par la pyridine moyennant une voie homolytique », Mémoire de Magister, Université Sâad Dahlab de Blida, (2005).
- [115]. C. Arunan, V. N. Rajasekharan, Pillai Synthesis of Acyl Carrier Protein Fragment 65–74 on a Flexible Cross-linked Polystyrene Support: Comparison with Merrifield Resin, Tetrahedron 56,2000,3005-3011.
- [116]. J.D. Roberts, et M.C. Caserio, Chimie organique moderne, Inter édition, P.660 (1977).
- [117]. I. Poinescu, C.Doina Vlad, A. Carpov, Synthesis of anion exchangers with large-size pores, Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents, 2, (1984), 261-268.
- [118]. O. Okay, D. N. Reinhoudt, , W. P. Trompenaars, Thiopin chemistry. 1:2 reaction products from 3-(1-pyrrolidinyl)thiophens and dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD), TetrahedronLetters 20,(1979), 1529-1532.
- [119]. A.McKillop, F.A.Madjdabadi, D.A. Long, A simple and inexpensive procedure for chloromethylation of certain aromatic compounds, Tetrahedron Letters, 24, 1983, 1933-1936.
- [120]. Y. Ogota, M.Okano, Kinetics of the chlorométhylation of mésitylène in aqueous acid, Chemical Science, 78, 1956, 5423-5425.
- [121]. J.Mironov, G.C.Boudni, M.I. Farberov, V.D.Chein, Etude de la réaction de chlorométhylation, Journal de chimie et technologie chimique, 5, (1970) 1224-1226.
- [122].S. Mironovg, B. Cheinv, M.I. Farberov, I.A. Boudni, Mécanisme reactions hétérolytiques, edition Naufa, Moscou, (1976).

- [123]. I.A. Omadn, T.A. Tchernovskaya, T.A. Pestakouvitch, chlorométhylion des esters du P-Alkyl phénol, journal de chimie organique, (1969).
- [124]. M. Chavane, et A .Jullien, « Chimie organique expérimentale », Edition Technique et Documentation, Belin Modulo, Canada (1986), 337-338.
- [125].L.Oliveros, « Constantes thermiques Masse volumique et densité des solutions aqueuses de substances minérales et organiques » Techniques de l'ingénieur, traité constantes K410-1.
- [126].Revue de l'institut français du pétrole et Annales des combustibles liquides, Edition Technip, Parie, (1964).
- [127]. F.Dermoune, Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes, Thèse de magister, Ecole polytechnique, (1991).
- [128].Recueil de normes AFNOR, « Caractérisation des produits pétroliers et méthode d'essai », (1974).
- [129]. C.E.Chitour, « Raffinage: Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome1, Office Des Publications Universitaires, Alger, (1999).
- [130]. J.P.Wauquier, Pétrole brut, produits pétroliers Schémas de Fabrication, éditions Technip, Paris, (1984).
- [131]. D.El-Hadi, « Simulation d'une distillation TPB par la caractérisation des fractions distillées en paraffines, naphènes et aromatiques», Thèse de Doctorat, USD Blida, (2005).
- [132]. T.C.Zerarka, Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, Office des publications Universitaires Alger, (1994).
- [133]. L.Wu, A.Li , Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 269, (2007),183–189.
- [134]. S.Busi, M.Lahtinen, J.Valkonen, K.Rissanen, Synthesis, characterization and thermal behavior of nine new $R_2R'_2N^+A^-$ -type quaternary ammonium tetrafluoroborate or hexafluorophosphate salts prepared by metathesis from analogous halide salts, Journal of Molecular Structure, 875, 2008, 549-559.
- [135]. Y.Wang, G.Zhang, Polystyrene resins cross-linked with di- or tri(ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid-phase peptide synthesis, Tetrahedron 62, 2006,4948–4953
- [136]. V. Neagu, E.C. Avram, N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchanger: Synthesis, chemical and thermal stability, Reactive & Functional Polymers 70, (2010), 88–97.

- [137]. R. Alan Jones, Quaternary ammonium salt, Academic press, USA, 2001.
- [138]. R. CHAGHI, «Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire», Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2007.
- [139]. A. Packter Dombroww, M.J. Pharm, Pharmacol, 1963, 15-317.
- [140]. A. Laatiris, M. El Achouri, M. Rosa Infante, Y. Bensouda, Antibacterial activity, structure and CMC relationships of alkanediyl α , ω -bis (dimethylammonium bromide) surfactants, Microbiological Research 163, 2008, 645-650.
- [141]. T. Yoshimura, H. Yoshida, A. Ohno, K. Esumi, Physicochemical properties of quaternary ammonium bromide-type trimeric surfactants, Journal of Colloid and Interface Science 267, 2003, 167–172.
- [142]. J. Louis Salager, Surfactifs en solution aqueuse, Édition Mérida, Venezuela, 1993.
- [143]. A. El Nagar, Influence des électrolytes et des alcools sur l'activité interfaciale des composés tensioactifs en vue d'application à la récupération assistée du pétrole, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie Paris, 1978.
- [144]. Y. François, Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC, thèse de doctorat, université Paris VI, 2006.
- [145]. S. Zidemel, «Evolution en fonction des traitements thermiques, des propriétés mécaniques et structurales d'un acier X60 produit par laminage contrôlé à Ensider Annaba », Mémoire de Magister, USD Blida, 1997.
- [146]. C. Cao, « On electrochemical techniques for interface inhibitor research », corrosion science 38, 1996, 2073-2082.
- [147]. I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, N. W. Odozi, Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, Corrosion Science 52, 2010, 923–926.
- [148]. K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Muralidharan, S. Ravichandran, S. V. K. Iyer, Electrosynthesis of polyamino-benzoquinone (PAQ) polymers, Journal of Electroanalytical Chemistry 353, 1993, 315-322.
- [149]. M. Lebrini, F. Robert H, Vezin, C. Roos, Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid, corrosion science, 2010.

- [150]. I.Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* 52, 2010, 933–942.
- [151]. D.K.Yadav, B . Maiti, M.A. Quraishi, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *corrosion Science*, (2010)
- [152]. M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled, B . Hammouti, Thermo dynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Arabian Journal of Chemistry* (2010)
- [153]. F.Bentiss, C.Jama, B.Mernari, H.El Attari, L.El Kadi, M.Lebrini, M.Traisnel, M.Lagrenée, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4- triazole in normal hydrochloric acid medium, *corrosion Science*, 2009.
- [154]. I.A. Ammar, F.M.El Khorafi, Anodic oxide film on antimony: II. Parameters of film growth and dissolution kinetics in neutral and alkaline media, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 34, 1972,159-172.
- [155]. D.D.N. Singh, M.M. Singh, R.S. Chaudhary, C.V. Agarwal, Inhibition and polarization studies of some substituted urea compounds for corrosion of aluminium in nitric acid, *Electrochimica Acta*, 26, 1981 , 1051-1056.
- [156]. E.S.Inanov, Inhibitors for metal corrosion in acid media, *Metallurgy*, Moscow,1986.
- [157]. G.M Schmid, H.J Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, *corrosion Science*, 20, 1980, 1041-1057.
- [158]. S.Martinez, I.Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Applied Surface Science*, 199, 2002, 83-89
- [159]. D.Asefi, N. M.d Mahmoodi, M. Arami, Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 355, 2010,183-186.
- [160]. P.Lowmunkhong, D. Ungthararak et P. Sutthivaiyakit, Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 52, 2010, 30-36.
- [161]. P.Kalaiselvi, S. Chellammal, S.Palanichamy et G. Subramanian, *Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium, *Materials Chemistry and Physics* 120, 2010, 643–648.

[162]. A.Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. B. Rahoma et H. Mesmari, Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Journal of Molecular Structure* 969, 2010, 233–237.

[163]. I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, 2,3-Diphenylbenzoquinoxaline: A new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Corrosion Science* 52, 2010, 282–285.

[164]. A.M. Fekry et Riham R. Mohamed, Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium, *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 1933-1939.