



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département de Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des produits naturels

Thème:

**Extraction de l'hémicellulose à partir de
Pinus halepensis et son utilisation comme inhibiteur de
corrosion pour l'acier au carbone dans un milieu acide**

Elaboré par :

DJABRI Amira

MALAOUI Sabah

Membres de jury:

MESSAI Laid	M. C. B	Université de Tébessa	Président
HARKATI brahim	M. C. A	Université de Tébessa	Rapporteur
SELLAMI Seif Eddine	M. A. A	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 23 /09 /2020

Note :

mention :

Remerciements

Au début et avant tout, nous rendons grâce à dieu tout puissant qui nous a aidé à terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire : Chimie des produits naturels, Université Larbi TBESSI-TEBESSA.

Nous remercions très sincèrement Dr. HARKATI brahim Maître de conférences, d'avoir encadré notre mémoire et pour tout le temps qu'il a consacré pour nous suivre pendant sa rédaction.

Nous adressons nos sincères remerciements au Dr . MESSAI Laid président de jury.

Nous exprimons également notre reconnaissance au Dr . SELLAMI Seif Eddine d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail et de faire partie de notre jury de mémoire.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail A l'âme de notre maison qui éclaire ma vie et me guide vers le droit chemin, à Matrès chère mère, Fadhila.

A mon très cher père, Azzedine pour son soutien sans limite.

Sa patience et ses sacrifices.

A ma très chère mère, pour ton soutien et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher père, Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

Que Dieu le tout puissant vous préserve, vous accorde santé, bonheur, et vous protège de tout mal, chers parents.

A mon frère : Farouk, à qui je souhaite la réussite au baccalauréat.

A mes sœurs : Wissal et Sondes, qui ne cessent de m'encourager.

A mes grands-parents que je leur souhaite longue vie.

A mes chers oncles et mes chères tantes.

A mes amies proches : Imane, Leila, Roufayda , Manel , Zakia, , lilia, sabrina Fatma , Hanane , Soumaya.

A mes camarades de la promotion 2019/2020.

A tous mes enseignants qui m'ont aidé et orienté durant mes années d'études

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.



Amira

Dédicace

Au nom du tout puissant DIEU le clément et le miséricordieux à qui je m'incline

Et je remercie pour son aide sans oublier sa générosité ; je dédie ce travail :

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Boudjemaa

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Fatiha

A mes belles sœurs (Linda, Imen, Khaoula, Bouchra, Amel, Basma), en signe d'amour de reconnaissance et de gratitude pour le dévouement et les sacrifices dont vous avez fait toujours preuve à mon égard

A Adel qui n'est pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu le protège et l'offre la chance et le bonheur

A mes petites adorables fleurs (Saif, Sidra)

A ma famille

A tous mes amis et mes camarades à qui je dois respect et cordialité.

Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce mémoire.



Sabah

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو استخلاص مادة الهيميسيلولوز من نبات *Pinus halepensis* واستعمالها كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني X 70 في محلول حمض كلور الهيدروجين (1M HCl) كمصدر اخضر لمثبطات التآكل القابلة للتحلل البيولوجي. تم اعتماد بروتوكول جديد معدل في عملية الاستخلاص الهيميسيلولوز يعتمد على مراقبة درجة الحرارة وطبيعة المحلول pH فكانت نسبة استخلاص المادة معتبرة وتساوي % 43.7 ثم بعد ذلك استعمل هذا الأخير في دراسة فاعليته كمثبط وذلك بطريقة قياسات فقدان الوزن، باستعمال مجموعة من التراكيز المختارة بدقة. حيث بينت الدراسة أن زيادة تركيز المستخلص في المحلول تؤدي إلى زيادة كفاءة التثبيط وصولاً عند التركيز "800 ppm"، وهذه الأخيرة تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة كما أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز تتبع نموذج لانغمير.

الكلمات المفتاحية: *Pinus halepensis*، استخلاص، الهيميسيلولوز، مثبط.

Résumé

L'étude en cours présente l'extraction de l'hémicellulose à partir de la plante de *Pinus halepensis* et son utilisation comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone x 70 dans la solution 1M HCl comme source verte d'inhibiteurs de corrosion biodégradables. Le nouveau protocole modifié a été adopté dans le processus d'extraction de l'hémicellulose, sur la base du contrôle de la température et de la nature de la solution pH, qui a été considérée comme un pourcentage d'extraction de matière égal à 43,7 %, ensuite l'utiliser pour étudier son efficacité comme un inhibiteur par la mesure de la perte de poids, en utilisant une gamme de concentrations soigneusement sélectionnées. L'étude a montré que l'augmentation de la concentration de l'extrait dans la solution augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à la concentration de "800 ppm", cette dernière diminue avec l'augmentation de la température. Les résultats ont montré que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

Mots clés : *Pinus halepensis*, extraction, hémicellulose, Inhibiteur.

Abstract

The current study presents the extraction of hemicellulose from the *Pinus halepensis* plant and its use as a corrosion inhibitor of carbon steel x 70 in 1M HCl solution as a green source of biodegradable corrosion inhibitors. The new amended Protocol was adopted in the process of extraction of hemicellulose, on the basis of control of the temperature and nature of the pH solution, which was considered as a percentage of extraction of material equal to 43,7%, then use it to study its effectiveness as an inhibitor by measuring weight loss, using a carefully selected range of concentrations. The study showed that the increase in the concentration of the extract in the solution increases the inhibitory efficiency up to the concentration of "800 ppm", the latter decreases with the increase in temperature. The results showed that adsorption follows the Langmuir isotherm.

Keywords: *Pinus halepensis*, extraction, hemicellulose, inhibitor.

Table des matières

Introduction générale	1
Références.....	3

CHAPITRE I

I. Structure et composition du bois	4
I. 1. Structure du bois	4
I.1.2. La paroi cellulaire du bois	4
I. 1.2.1. Structure macroscopique du bois.....	5
I. 1.2.2. Structure supramoléculaire du bois	5
I.1.3. Les constituants du bois.....	6
I. 2. Composition chimique du bois	7
I. 3. Les principaux constituants chimique du bois.....	8
I.3.1. La cellulose.....	8
I.3.1.1. La réactivité chimique de la cellulose	9
I.3.2. Les Polysaccharides.....	9
I.3.3. La lignine.....	10
I.3.3.1. Aspect chimique des lignines	10
I.3.3.2. Réactivité des lignines	11
I.3.4. Les hémicelluloses du bois	11
I.3.4.1. Les principaux types d'hémicelluloses.....	12
I.3.5. Les autres constituants du bois	14
I. 4. Les propriétés électroniques du bois.....	14
Références.....	16

CHAPITRE II

II. Généralités sur la corrosion.....	19
II. 1. Définition.....	19
II. 2. Types de corrosion	19
II.2.1. Corrosion chimique	19
II.2.2. Corrosion électrochimique	19
II.2.3. Corrosion bactérienne ou biologique (biocorrosion).....	19
II.2.4. Corrosion-érosion.....	20
II. 3. Facteurs influençant la corrosion	20
II.3.1. Facteurs liés au milieu.....	20
II.3.1.1. Influence de la température	20
II.3.2. Facteurs liés au métal	21

II. 4. inhibiteurs de corrosion	21
II.4.1. Généralités.....	21
II.5. Classification des inhibiteurs.....	21
II.5.1. Selon leur composition chimique	21
II.5.1.1. Les inhibiteurs minéraux	21
II.5.1.2. Les inhibiteurs organiques.....	22
II.5.2. Selon la nature électrochimique	22
II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques.....	22
II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	23
II.6. Adsorption des inhibiteurs.....	23
II.6.1. Adsorption physique ou physisorption.....	23
II.6.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	24
II.7. Isotherme d'adsorption.....	24
Références.....	26

CHAPITRE III

III. 1. Description de la plante.....	28
III.1.1. Classification systématique et aspects botaniques.....	28
III. 2. Extraction de l'hémicellulose.....	29
III.2.1. Étude comparative de l'extraction des hémicelluloses	30
III. 3. Corrosion et inhibiteur	31
III.3.1. Matériaux	31
III.3.2. Milieu corrosif.....	32
III.3.3. Méthode gravimétrique	32
III.3.4. Détermination du temps d'immersion.....	32
III.3.4.1. Mode opératoire	32
III.4. Modèles d'isothermes	35
III.5. Paramètre thermodynamique d'adsorption	37
III.6. L'énergie d'activation apparente	39
Références.....	44
Conclusion générale.....	47

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Résultats de calcul des propriétés électroniques des substances du bois	15
2	Formes linéaires de diverses équations isothermes	25
3	Principales techniques d'extraction des hémicelluloses avec les rendements	31

4	Composition chimique de l'acier API 5L X70	32
5	Choix de temps d'immersion	33
6	L'influence de la concentration d'hémicellulose sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures	34
7	Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures	35
8	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L X70 à différentes températures	39
9	Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution HCl 1M en absence et en présence d'hémicellulose	42

Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Structure d'un arabe	4
2	Structure macroscopique du bois	5
3	Représentation schématique de la localisation et de la structure de la lignine dans les matériaux lignocellulosiques	6
4	Schéma d'une section transversale de la grume	7
5	Molécule de cellulose	8
6	Organisation des chaînes de cellulose en microfibrilles, fibrilles et fibre	9
7	Ordre de grandeur de la répartition (en %) des différents constituants principaux de la paroi cellulaire en fonction de la couche considérée	9
8	Modèle de structure de lignine de feuillus, qui contient différentes liaisons entre les unités phényle propane, proposé par Boerjan	11
9	Modèle d'une structure de lignine de résineux selon Brunow	11
10	Hémicelluloses de bois de feuillus	12
11	Hémicelluloses de bois de résineux	13
12	Colonie de <i>Desulfovibrio vulgaris</i> sur acier inoxydable	20
13	Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action	23
14	L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques	23
15	La plante de <i>Pinus halepensis</i> dans la zone de récolte Youkous (Hammamet)	28
16	Les étapes d'extraction des hémicellulose	30
17	Bois « <i>Pinus halepensis</i> » après 24h du séchage	29
18	Les culots d'hémicelluloses après lavage par l'éthanol à 70% et séchage à l'air	29
19	La lignine alcaline pure après séchage à l'étuve à 125 °C	29
20	Choix de temps d'immersion	33
21	Evolution de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité en fonction de la concentration de solution d'hémicellulose dans une solution 1M HCl à différentes températures	34
22	L'isotherme d'adsorption de Langmuir d'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L-X70 dans la solution 1M HCl à différentes températures	36
23	L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L-X70 dans la solution 1M HCl à différentes températures	36
24	Variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration d'isotherme de Temkin	37
25	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température, temps d'immersion 3h	38
26	Courbe du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température (1/T) pour les différentes concentrations d'Hémicellulose	40
27	Courbe en fonction de l'inverse de la température (1/T) pour les différentes concentrations d'Hémicellulose	42

Liste des abréviations

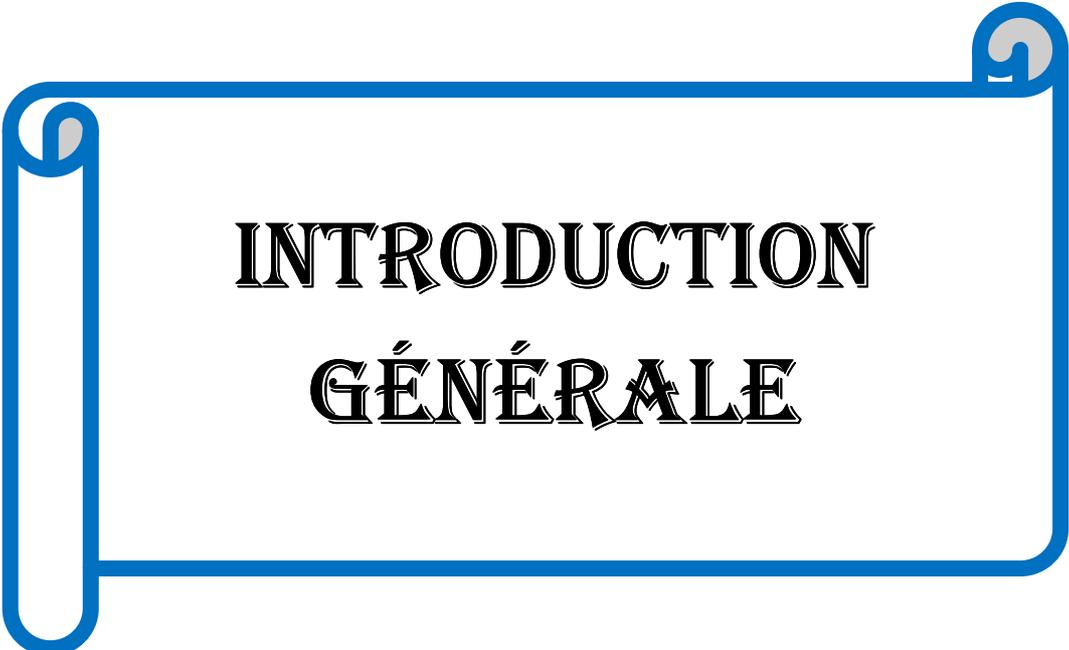
Abréviation	Désignation
LM	Lamelle mitoyenne
Na	Sodium
K	Potassium
Ca	Calcium
Mg	Magnésium
Si	Silicium
Hg	Mercure
Al	Aluminium
HRGP	Hydroxyproline Rich Glyco Proteins
DP	Degré de polymérisation
GGM	Galactoglucomannanes
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité
EHOMO	Energie orbitale moléculaire occupée la plus élevée
ELUMO	Energie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
ISO	International Organization for Standardization
Re	Résistance d'électrolyte
Rt	Résistance de transfert
Rp	Résistance de polarisation
EI	Efficacité inhibitrice
C	Concentration
°C	Degré celsius
pH	Potentiel d'hydrogène

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité de mesure
C_{ac}	Capacité de la double couche	F cm ²
C	Concentration	mg L ⁻¹
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg ⁻¹
ΔG_{ads}°	Energie d'adsorption libre	J mol ⁻¹
ΔH_{ads}°	Enthalpie standard d'adsorption	J mol ⁻¹
ΔS_{ads}°	Entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_a	Energie d'activation	J mol ⁻¹
E_a°	Energie d'activation en absence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
E_a^{inh}	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
ΔH_a°	Enthalpie standard d'activation	J mol ⁻¹
ΔS_a°	Entropie standard d'activation	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E	Potentiel	V
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω cm ²
S	Surface de l'électrode	cm ²
Θ	Taux de recouvrement	-
T	Température	K
t	Temps	S

Liste des constantes

Symbole	Désignation	Valeur	Unité de mesure
h	Constante de Plank	$6,626 \cdot 10^{-34}$	J K ⁻¹
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,023 \cdot 10^{23}$	atomes mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314	J mol ⁻¹ K ⁻¹



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction générale

Introduction générale

Toute activité tendant à n'utiliser que la partie noble de la matière à des fins de production ou de consommation se traduit par le renoncement de la partie moins noble. On parle alors de déchet.

Le cycle de vie des déchets urbains est souvent schématisé par la succession de cinq phases réparties dans l'espace et dans le temps : la production de déchets, le tri et la collecte, la valorisation par le recyclage, le traitement de la fraction non valorisable et la suppression finale dans un site aménagé d'un résidu éco-compatible. C'est le cas dans les pays industrialisés qui ont mis en place depuis une vingtaine d'années les structures d'organisation, la gestion financière, les équipements et la réglementation nécessaire [1].

L'utilisation des biomasses lignocellulosiques, source renouvelable et naturelle, issue de déchets forestiers et des résidus agricoles, peut aider à faire maigrir l'empreinte carbone des plastiques et leur proportion dans les déchets solides municipaux [2,3]. Le bois a attiré l'attention des chercheurs du fait de la prise de conscience croissante de l'environnement mondial, des concepts de durabilité et de l'écologie industrielle, ainsi que la possibilité de l'utiliser comme matière première pour les produits biochimiques et les bioplastiques.

Le bois est un composite naturel composé de trois principaux biopolymères : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Ce dernier a été énormément utilisé comme source de matière première. Il existe un certain nombre de méthodes pour extraire l'hémicellulose de la biomasse du bois.

Un large éventail d'approches de prétraitement de la biomasse lignocellulosique a été proposé au cours des dix dernières années. Ils peuvent être classés en processus chimiques, biologiques, physiques et thermiques. L'option la plus prometteuse est le prétraitement chimique, avec le développement de la chimie verte, plusieurs chercheurs sont d'avantage concentrés sur la découverte et l'application des solvants verts (hydrolyse acide diluée, liquides ioniques, procédé aux organosolv...) [4].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder sont généralement conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (nitrite, chromate, etc.)

Introduction générale

compliquent la mise en œuvre de traitements anti-corrosion efficaces qui conduit à la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [5].

L'inhibiteur étudié dans le cadre de ce travail rentre dans cette dernière catégorie. Où réalisés des essais sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale qui est représenté par l'hémicellulose extraite du bois.

Ce mémoire est structuré en 3 chapitres, les deux premiers sont consacrés à la revue bibliographique.

D'abord, nous avons présenté quelques généralités sur la composition du bois d'un point de vue chimique, notamment, la cellulose, les polysaccharides et l'hémicellulose dont on a parlé sur leurs principaux types, et des autres constituants, avec la proportion de chaque composé.

Le deuxième chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.

Le troisième chapitre comporte deux parties :

- La première partie présente les différentes méthodes utilisées pour faire l'extraction des structures hémicellulosiques dans différentes plantes, parmi ces plantes : *Pinus halepensis*, comme cette étude vise à comparer les rendements entre eux.
- La seconde, est consacrée à la présentation et la discussion des différents résultats expérimentaux.

Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

Introduction générale

Références

- [1] Matejka, G., Y. Bouvet, et al. (2005). "Gestion maîtrisée des déchets solides urbains et de l'assainissement dans les pays en voie de développement : les besoins en études scientifiques et techniques spécifiques, et en outils méthodologiques adaptés." 11.
- [2] Fu, D., Mazza, G., & Tamaki, Y. (2010). Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(5), 2915-2922.
- [3] Valente, M., Sarasini, F., Marra, F., Tirillò, J., & Pulci, G. (2011). Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 649-657.
- [4] Tang, B., Zhang, H., & Row, K. H. (2015). Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of separation science*, 38(6), 1053-1064.
- [5] European Federation of Corrosion. (1975). Proceedings [of the] 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors: 82th manifestation of the European Federation of Corrosion, Ferrara (Italy), 15th-19th September 1975 (Vol. 3). Università degli studi di Ferrara.



CHAPITRE I

I. Structure et composition du bois

I. 1. Structure du bois

L’arbre est un être vivant, qui se nourrit, respire, grandit, se reproduit et meurt. Il est composé d’une partie sous terraine : les racines , qui sont la partie cachée du végétal,ils servent à fixer l’arbre dans le sol, et deux parties aériennes : le tronc et le houppier (branches et feuilles) (figure 1).

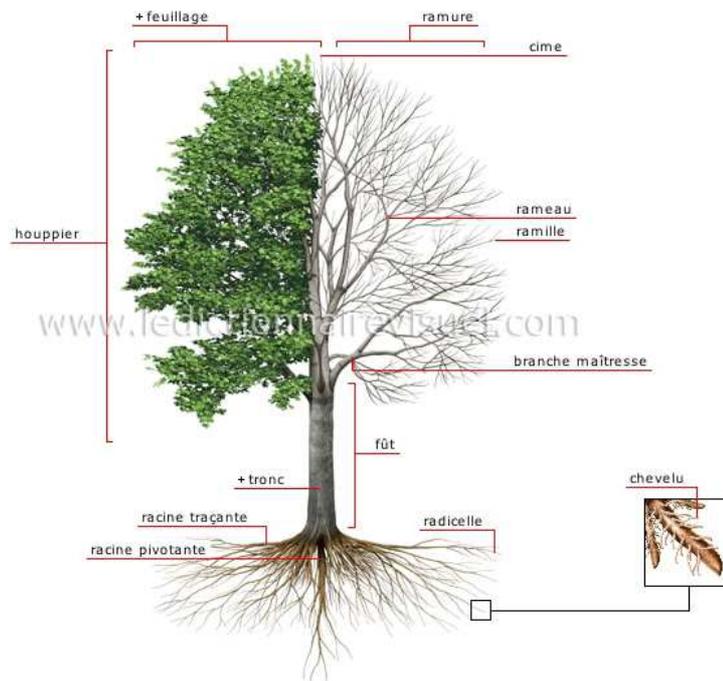


Figure 1 : Structure d’un arbre .

I.1.2. La paroi cellulaire du bois

A l’échelle microscopique, la paroi cellulaire du bois est également constituée de plusieurs couches (figure 2) : la lamelle mitoyenne (ou LM) qui assure la jonction entre deux cellules en faisant l’interface entre deux parois primaires. La paroi primaire, couche mince principalement constituée de fibres de cellulose enchevêtrées qui tapissent la LM. Puis la paroi secondaire, composée de fibres de cellulose alignées et parallèles entre elles. Cette dernière se décompose en trois sous-couches (la couche externe S1, la couche centrale S2 et la couche interne S3) [1, 2].

I. 1.2.1. Structure macroscopique du bois

La couche périphérique extérieure, appelée lamelle moyenne, est une membrane mitoyenne à plusieurs cellules. Elle se compose à 70% de lignine, le reste étant des hémicelluloses qui s’entremêlent à la lignine. Cette lamelle moyenne assure la rigidité de

l'ensemble de la cellule. La paroi primaire est la couche concentrique, très fine, elle se confond avec la lamelle moyenne. Sa teneur en lignine y est légèrement inférieure (50%). Le reste de la composition de la lamelle moyenne se partage entre la cellulose (25 à 30%), les hémicelluloses (30 à 65%), les pectines (5 à 35%) et les protéines (0,5 à 5%). La paroi secondaire, principale couche de la cellule, est une superposition de trois « strates » de microfibrilles de cellulose. Ces strates sont liées entre elles par un ciment de lignine et d'hémicelluloses. Enfin la partie centrale creuse, le lumen, assure le transport de sève [3].

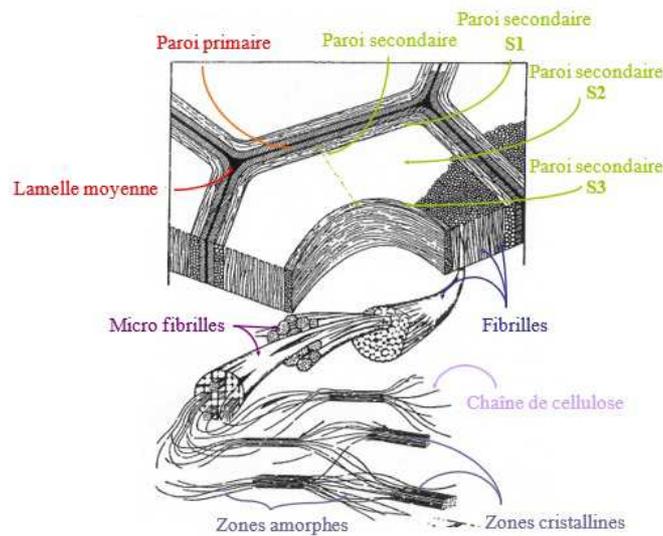


Figure 2 : Structure macroscopique du bois [4].

I. 1.2.2. Structure supramoléculaire du bois

A l'échelle supramoléculaire, le bois est un assemblage complexe de fibres de cellulose dont la cohésion est assurée par un ciment organique, la lignine (Figure 3). La liaison entre les fibres de cellulose et la lignine se fait par les hémicelluloses, polysaccharides ramifiés. Les hémicelluloses présentent des interactions avec la cellulose et la lignine (type liaisons hydrogènes et forces de Van der Waals) ainsi que des liaisons covalentes avec la lignine (type éthers) [5]. Les autres constituants du bois, qui représentent entre 1 et 10% en masse, sont principalement des minéraux et des composés organiques de faibles masses molaires comme des résines, des terpènes ou des tanins [6].

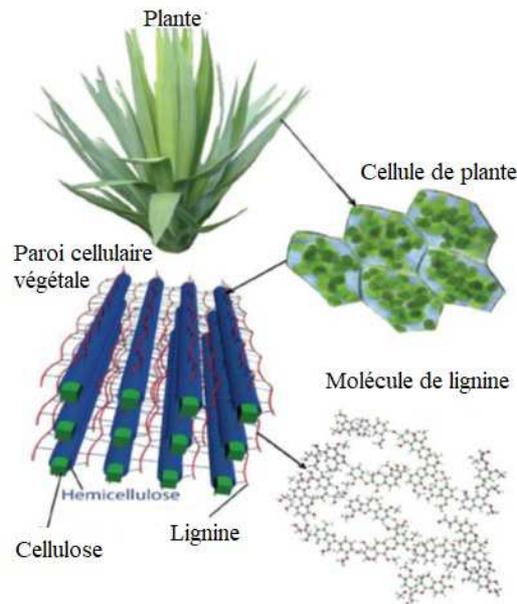


Figure 3 : Représentation schématique de la localisation et de la structure de la lignine dans les matériaux lignocellulosiques [7].

I.1.3. Les constituants du bois

La structure macroscopique des arbres est comparable entre eux. Un tronc d'arbre est constitué de (depuis l'extérieur jusqu'à l'intérieur) (Figure 4) :

- **L'écorce interne** : à travers laquelle les sucres produits lors de la photosynthèse au niveau des feuilles sont transportés vers les racines où les zones en croissance de l'arbre.
- **L'assise génératrice ou cambium**, invisible à l'œil nu, qui produit vers l'extérieur le liber et vers l'intérieur les cellules du bois.
- **Cernes annuels de croissance (xylème)** qui se présente sous forme de couches concentriques correspondant aux accroissements saisonniers.
- **Le bois d'aubier** : qui transporte l'eau et la sève des racines aux feuilles.
- **Le cœur du bois** : qui croît et s'épaissit tout au long de la vie de l'arbre.

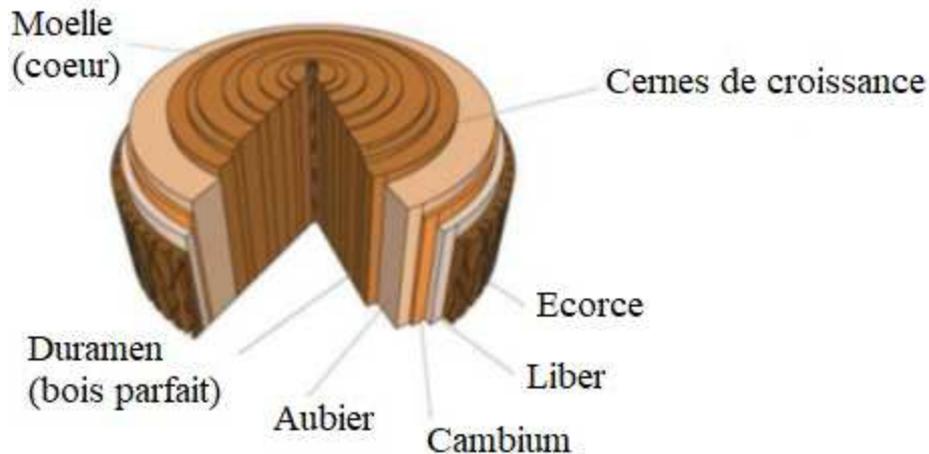


Figure 4 : Schéma d'une section transversale de la grume.

I. 2. Composition chimique du bois

Le bois est un matériau organique composé de trois principaux éléments : carbone (49%), hydrogène (6%), oxygène (44%) ainsi que de moins de 1% d'azote et d'éléments inorganiques (Na, K, Ca, Mg et Si) [8]. Trois familles de macromolécules constituent majoritairement le bois : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Il n'est pas possible de définir exactement la composition chimique du bois car celle-ci varie avec l'espèce et la nature du bois: feuillu (angiosperme) ou résineux (gymnosperme) [9], l'anatomie du bois (racine, tronc ou branche), la localisation géographique, le climat, la nature du sol et l'effet de contraintes mécaniques ou hydriques exercées au cours de la croissance de l'arbre (bois normal, bois de tension chez les feuillus ou bois de compression chez les résineux) [10]. La composition chimique du bois varie également au sein de la paroi végétale. Citons à titre d'exemple, la composition chimique des diverses couches de la paroi cellulaire des pins écossais selon Roswell [11] :

- Paroi primaire+lamelle mitoyenne : 80% lignine, 6.7% cellulose, 13.3% hémicelluloses
- ✓ S1 : 51.7% lignine, 30% cellulose, 18.3% hémicelluloses
- ✓ S2 : 15.1% lignine, 54.3% cellulose, 30.6% hémicelluloses
- ✓ S3 : peu ou pas de lignine, 13% cellulose, 87% hémicelluloses

I. 3. Les principaux constituants chimiques du bois

Les principaux constituants de la biomasse lignocellulosique sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La cellulose et les hémicelluloses, polysaccharides naturels, représentent la plus abondante fraction de matière végétale organique sur terre.

I.3.1. La cellulose

La cellulose étant le principal constituant chimique de la biomasse lignocellulosique, un très grand nombre d'études et d'ouvrages lui a été consacré [12]. C'est un homopolysaccharide de β -D-glucose (Figure 5). Les unités de glucose sont reliées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β (1-4). L'unité de glucose terminale confère à la cellulose une fonction réductrice. Son degré de polymérisation varie entre 1 500 et 14 000 unités par chaîne selon le végétal [1].

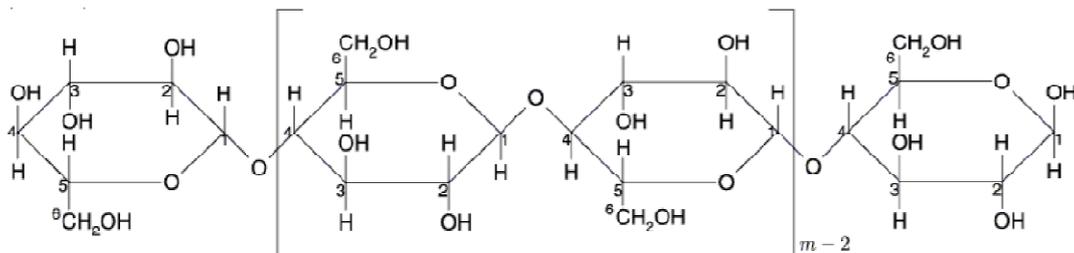


Figure 5 : Molécule du cellulose.

Linéaire, la cellulose s'agence en microfibrilles qui sont constituées de plusieurs chaînes et dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Les microfibrilles de cellulose sont hétérogènes car, elles sont une succession de zones cristallines où les chaînes de cellulose sont parfaitement ordonnées et de zones à la structure plus confuse dites « amorphes » (Figure 6).

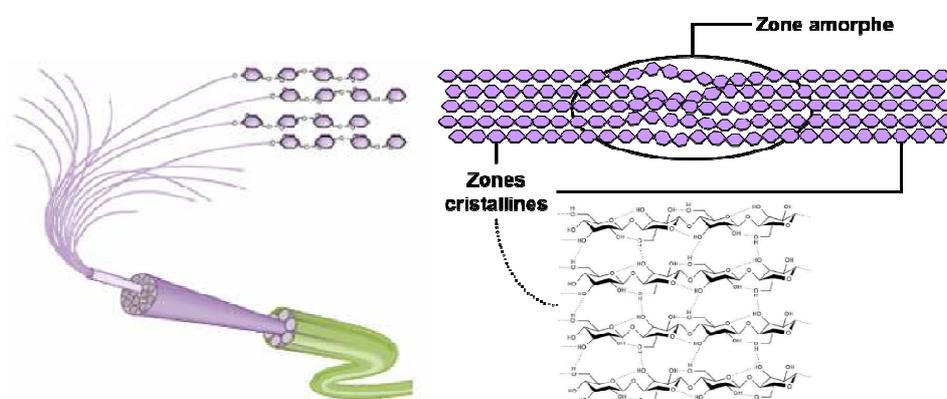


Figure 6 : Organisation des chaînes de cellulose en microfibrilles, fibrilles et fibre.

I.3.1.1. La réactivité chimique de la cellulose

Chimiquement, la cellulose a un caractère alcoolique, mais sa nature semi cristalline la rend très résistante. Cependant, la dégradation de la cellulose peut être grâce à plusieurs mécanismes (thermique, hydrolytique, mécanique alcalin, oxydant et enzymatique) [13]. Elle touche surtout ses zones amorphes par ce qu'elles sont plus accessibles aux solvants et aux réactifs et ont l'aptitude à gonfler et se déformer plus facilement que les zones cristallines. À l'état naturel, les fibres de cellulose sont liées entre-elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre-elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. À la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins) [14].

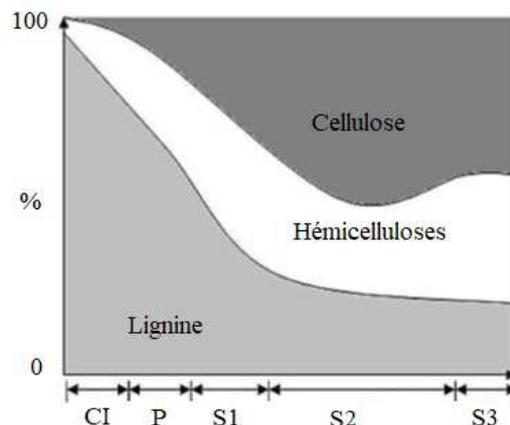


Figure 7 : Ordre de grandeur de la répartition (en %) des différents constituants principaux de la paroi cellulaire en fonction de la couche considérée [15].

I.3.2. Les Polysaccharides

Les polysaccharides du bois : celluloses et hémicelluloses, sont des polymères qui font partie de la famille des glucides, ils représentent environ 65 à 70% de la matière sèche du bois [16].

La cellulose (Figure 7), composée majoritairement de la cellule végétale (principalement située au niveau de la paroi secondaire), est le biopolymère le plus important de la biomasse (50%). Il s'agit d'un homopolymère linéaire dont l'unité de répétition est la cellobiose, dimère du glucose. Ces unités sont liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β (1-4). Le degré de polymérisation (DP) varie de 10000 à 15000 pour la cellulose native. Après extraction et purification, la cellulose issue du bois aura généralement un DP inférieur à 3500 [17].

I.3.3. La lignine

La lignine constitue la fraction non saccharidique du bois et représente environ un quart des tissus des végétaux vasculaires. Principalement située au niveau des lamelles mitoyennes, elle assure la cohésion entre les fibres de cellulose et constitue l'élément régulateur du transport de l'eau et des métabolites dans les cellules de la plante. La lignine est également présente dans les parois secondaires des tissus, formant une matrice avec les hémicelluloses afin d'assurer la rigidité de l'ensemble de la plante et l'imperméabilité du bois [18]. Elle permet ainsi à la plante de résister face aux fortes contraintes de la nature en entravant, par exemple, la pénétration d'enzymes destructrices dans les parois cellulaires afin de résister aux attaques microbiennes [19].

I.3.3.1. Aspect chimique des lignines

La lignine a des groupes fonctionnels phénoliques, hydroxyle, carboxyle, alcools benzyliques, méthoxyle et l'aldéhyde qui remettent la lignine utile comme un inhibiteur de corrosion. La lignine a également une surface élevée (180 m²/g) qui présente une activité de surface [20]. A cause de sa teneur en atomes d'oxygène et liaisons multiples, la lignine alcali s'adsorbe sur le métal surface et forme une barrière entre le métal et l'environnement corrosif [21]. Le but de notre étude est d'examiner les comportements d'inhibition de la lignine alcaline extraite dans la corrosion de différents métaux et alliages.

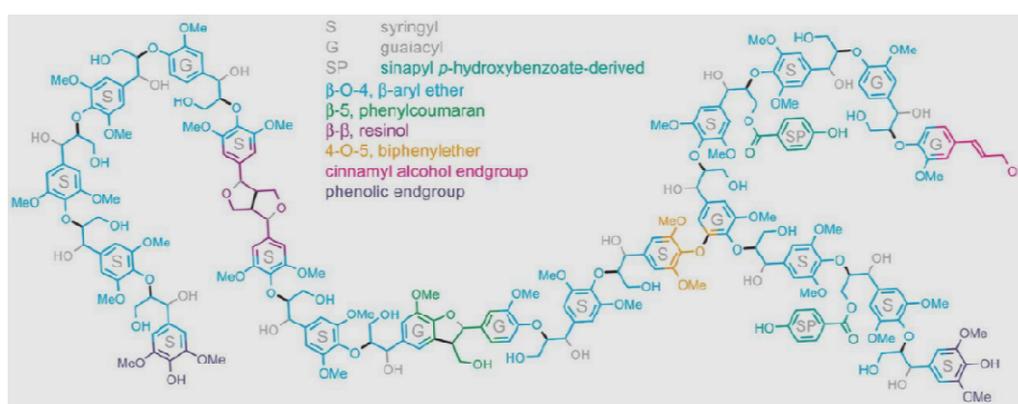


Figure 8 : Modèle de structure de lignine de feuillus, qui contient différentes liaisons entre les unités phényle propane, proposé par Boerjan [22].

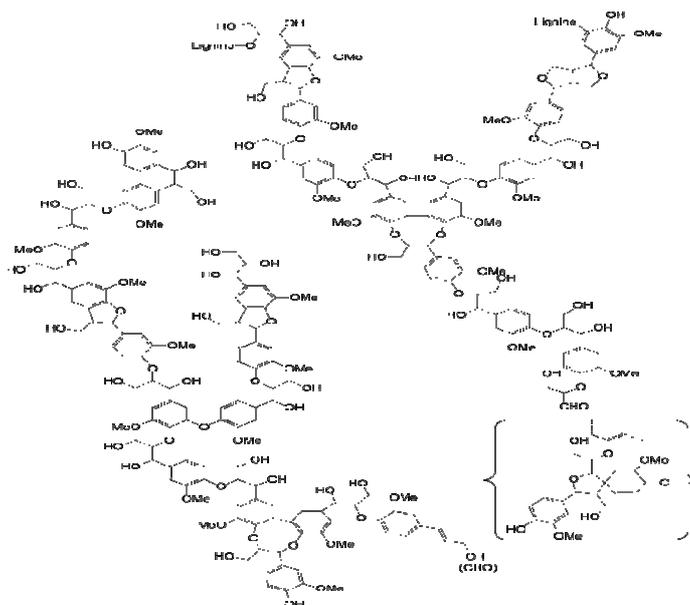


Figure 9 : Modèle d'une structure de lignine de résineux selon Brunow [23].

I.3.3.2. Réactivité des lignines

La réactivité des lignines est influencée par la présence de différents groupes fonctionnels qu'elles contiennent (carbonyles, hydroxyphényles, ...) et par la nature des liaisons entre unités.

I.3.4. Les hémicelluloses du bois

Dans le bois, les hémicelluloses sont intimement liées à la cellulose. Les hémicelluloses sont des polyposes, dont les unités sont des pentoses, hexoses, acides hexauroniques et désoxyoses. Elles diffèrent de la cellulose par des chaînes moléculaires beaucoup plus courtes et par des ramifications sur la chaîne principale. En général, les hémicelluloses ont une structure amorphe ; leur teneur et leur composition varient en fonction des essences. On distingue différents types d'hémicelluloses : les xylènes, les mannanes, les glucanes, les galactanes et les pectines [24,25].

I.3.4.1. Les principaux types d'hémicelluloses

Les bois feuillus contiennent plus d'hémicelluloses que les résineux relativement à leur taux de lignine et de types différents : de 15 à 30% de glucuronoxylanes (ou xylanes) et de 2 à 5% de glucomannanes [26]. Plus précisément, les xylanes sont des chaînes de β -D-xylopyranoses, d'un degré de polymérisation avoisinant 200, et très acétylées : environ

7 groupements acétyles sont portés par le carbone 3 pour 10 unités de xyloses (figure 10). Les xylanes portent également un acide anhydroglucuronique en carbone 2 tous les 10 unités. Les glucomannanes présentent un ratio glucose/mannose égal à (1 :1 à 1 :2) [27].

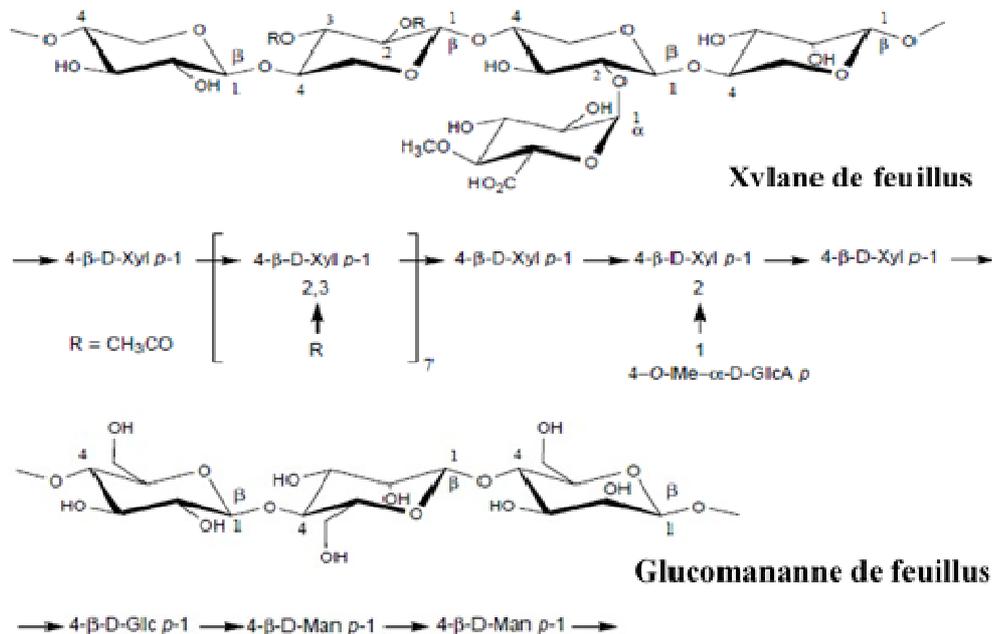


Figure 10 : Hémicelluloses de bois de feuillus [27].

Quant aux résineux, ils contiennent environ 20% de galactoglucomannanes (GGM) et de 5 à 10% d'arabinoglucuronoxylanes (figure 11) [1]. Avec un degré de polymérisation d'environ 100, les galactoglucomannanes se déclinent en deux types : les GGM à faible teneur en galactose selon un ratio galactose/glucose/mannose de (0,1 : 1 : 4) et dans une moindre proportion, les GGM à plus haute teneur en galactose selon un ratio (1 : 1 : 3). Les unités galactose sont latérales et portées par les unités glucose selon une liaison de type α (1→6). Par ailleurs, des groupements acétyles sont portés par les carbones C2 et C3 du mannose selon une fréquence de 0,25. Quant aux arabinoglucuronoxylanes, ils résultent de l'association latérale d'unités arabinose à une chaîne de xylose selon un ratio de (1,3 : 10) par des liaisons de type β (1→3) et de groupements acides de type 4-O-méthyl-α-D-glucuronique (1 groupement pour 10 unités de xylose).

face aux agresseurs biologiques. Ces substances sont non uniformément réparties dans le bois. Parmi les extractibles, trois groupes sont discernables en fonction de leur structure chimique :

- ✓ Les composés phénoliques dont les tannins (hydrolysables ou condensés).
- ✓ Les terpènes et dérivés (terpénoïdes, stéroïdes, acides terpéniques ou résiniques), qui constituent la majeure partie des extraits. Les terpènes et terpénoïdes sont des hydrocarbures industriellement valorisables sous forme d'essence de térébenthine.
- ✓ Les acides gras et les cires.

Les terpènes et dérivés ainsi que les composés lipophiles sont constitutifs de la résine du bois. La résine de feuillus se distingue de celle des résineux par l'absence d'acides résiniques. Les composés inorganiques ou minéraux sont assimilés aux cendres issues de l'incinération du bois. Représentant moins d'1% de la totalité du bois [1], il s'agit principalement de sels métalliques (carbonates, silicates, oxalates et phosphates). Les métaux les plus abondants sont par ordre décroissant le calcium, le potassium et le magnésium. En second lieu et pour des quantités inférieures à 100 ppm [1], du fer et du manganèse sont également présents. Malgré leur faible proportion, ces composés inorganiques peuvent être préjudiciables aux procédés papetiers, notamment en participant à la décomposition de certains réactifs de blanchiment.

I. 4. Les propriétés électroniques du bois

Les calculs informatiques des substances du bois (cellulose, hémicelluloses et lignine) ont été effectués en étudiant les différents descripteurs électroniques tout en utilisant la méthode de densité électronique DFT.

Les géométries des structures sont optimisées avec la méthode DFT. Les paramètres structurels associés sont sélectionnés à partir des résultats de l'informatique quantique comme suit : l'énergie orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}), l'énergie orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}), Le moment dipolaire (μ), la dureté absolue (η) et l'indice de réactivité (ω). Les indices μ , η et ω [28,29] ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (1), (2) et (3) .

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \quad (2)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

Les résultats sont illustrés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Résultats de calcul des propriétés électroniques des substances du bois [30].

Composés		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	μ (u.a)	η (u.a)	ω (u.a)
Lignine	Paracoumarylique	-0.349	-0.198	-0.273	0.075	0.495
	Coniferylique	-0.341	-0.202	-0.271	0.069	0.530
	Sinapylique	-0.338	-0.201	-0.269	0.068	0.530
Cellulose et hémicellulose	Galactose	-0.349	-0.088	-0.218	0.130	0.182
	Xylose	-0.350	-0.093	-0.221	0.128	0.190
	Glucose	-0.353	-0.100	-0.226	0.126	0.202
	Arabinose	-0.351	-0.097	-0.224	0.127	0.197
	Mannose	-0.349	-0.096	0.222	0.126	0.195

Références

- [1] Sjoström, E. (1993). Wood chemistry: fundamentals and applications. Gulf professional publishing.
- [2] Fengel, D., & Wegener, G. (Eds.). (2011). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter.
- [3] Boureau, E. (1954). Anatomie végétale.
- [4] Baskin, J. M., & Baskin, C. C. (2000). Evolutionary considerations of claims for physical dormancy-break by microbial action and abrasion by soil particles. *Seed Science Research*, 10(4), 409-413.
- [5] Sun, R. (2010). Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier.
- [6] Vallette, P., & Choudens, C. D. (1992). Le bois, la pâte, le papier.
- [7] Ritter, S. K. (2008). Lignocellulose: A complex biomaterial. *Plant Biochemistry*, 86(49), 15.
- [8] Pettersen, R. C. (1984). The chemical composition of wood.
- [9] J. Blechschmidt, E. Gruber, S. Heinemann, G. Koch, A. Krotscheck, A. Potthast, *et al.*, "Handbook of Pulp, Vol. 1," ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- [10] Jourez, B. (1997). Le bois de tension. 1 Définition et distribution dans l'arbre. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 1(2), 100-112.
- [11] Rowell, R. M. (Ed.). (2012). Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press.
- [12] Kennedy, J. F., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (1990). Cellulose sources and exploitation: industrial utilization, biotechnology, and physico-chemical properties. Ellis Horwood.
- [13] Lapointe, R. E., & de Trois-Rivières, C. (1997). Précis de chimie de la cellulose. Centre collégial de développement de matériel didactique.
- [14] Chornet, E., & Overend, R. P. (1985). Biomass liquefaction: an overview. In *Fundamentals of thermochemical biomass conversion* (pp. 967-1002). Springer, Dordrecht.
- [15] Panshin, A. J., & Zeeuw, C. D. (1970). Textbook of wood technology. Volume I. Structure, identification, uses, and properties of the commercial woods of the United

- States and Canada. Textbook of wood technology. Volume I. Structure, identification, uses, and properties of the commercial woods of the United States and Canada., (3rd ed.).
- [16] Thiebaud-Roux, S. (1995). Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveaux matériaux (Doctoral dissertation).
- [17] Ferraz, A., Christov, L., & AKHTAR, M. (1997). 13 Fungal Pretreatment for Organosolv Pulping and Dissolving Pulp Production. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*, 421.
- [18] Condassamy, O. (2015). Valorisation d'une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine (Doctoral dissertation).
- [19] Vance, C. P., Kirk, T. K., & Sherwood, R. T. (1980). Lignification as a mechanism of disease resistance. *Annual review of phytopathology*, 18(1), 259-288.
- [20] Lin, S. Y., & Dence, C. W. (Eds.). (2012). *Methods in lignin chemistry*. Springer Science & Business Media.
- [21] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*: Wiley New York, 1998.
- [22] Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 153(3), 895-905.
- [23] Brunow, G., Kilpeläinen, I., Sipilä, J., Syrjänen, K., Karhunen, P., Setälä, H., & Rummakko, P. (1998). Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin.
- [24] Samios, E., Dart, R. K., & Dawkins, J. V. (1997). Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer*, 38(12), 3045-3054.
- [25] Rowell, R. M. (1991). Chemical modification of wood. Eds Hon, DNS, and Shiraishi, N. *Handbook on Wood and Cellulosic Materials*.
- [26] Timell, T. E. (1967). Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, 1(1), 45-70.
- [27] Laine, C. (2005). Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Helsinki University of Technology.
- [28] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *International Series of Monographs on Chemistry 16*. Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford.

- [29] Parr, R. G., & Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105(26), 7512-7516.
- [30] Segura, T. E. S., & Forestiers, F. D. I. (2007). *Étude des propriétés viscoélastiques du bois saturé de Peuplier et d'Eucalyptus* (Doctoral dissertation, MSC thesis, Université de São Paulo (USP), Brésil).



CHAPITRE II

II. Généralités sur la corrosion**II. 1. Définition**

La Corrosion résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier. C'est une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système [1]. Cela signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles, une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode qui reste intacte. L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée.

II. 2. Types de corrosion**II.2.1. Corrosion chimique**

C'est la corrosion sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant c'est-à-dire en absence d'électrolytes ,le plus souvent, à température élevée. La corrosion chimique est souvent accompagnée par un phénomène électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre liquide (Hg), ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique [2].

II.2.2. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion par transfert d'électrons en présence d'un électrolyte entre les sites anodiques et cathodiques du métal. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction entre un métal en contact d'un électrolyte. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le liquide (gradients de concentrations d'ions ou de gaz dissous) ou dans le métal (inclusions d'impuretés précipitées) permettant la formation de piles (zones de cathode et zones d'anodes) avec circulation d'un courant électrique entre les deux [3].

II.2.3. Corrosion bactérienne ou biologique (biocorrosion)

La biocorrosion est l'influence des microorganismes sur les cinétiques des processus de corrosion des métaux [4] par :

➤ Formation d'un biofilm en surface en adhérant à la paroi corrodée ce qui modifie de l'état de surface (adsorption chimique de macromolécules organiques).

➤ Modification du milieu par l'action de bactéries sulfate-réductrices qui transforment des sulfates (inoffensifs) en sulfures (agressifs).

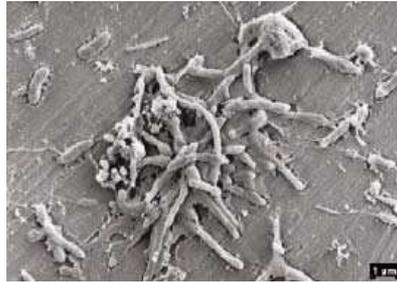


Figure 12 : Colonie de *Desulfovibrio vulgaris* sur acier inoxydable [5].

II.2.4. Corrosion-érosion

C'est l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'une abrasion mécanique de matière qui a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

II. 3. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion étant un processus d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

II.3.1. Facteurs liés au milieu

La corrosion est un phénomène faisant intervenir l'interface métal/milieu. Les facteurs qui régissent le processus sont donc ceux liés au milieu et au métal. Pour lutter contre le phénomène de corrosion, il est important de connaître les facteurs favorisant, citons l'effet de la température que nous abordons dans le cadre de notre étude :

II.3.1.1. Influence de la température

D'après Liu et Weyers, une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion [6]. Car elle diminue la stabilité du matériau et augmente la cinétique des réactions de transport de matière.

Ce phénomène peut s'expliquer d'une part par le fait que les processus anodiques (oxydations des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement. Il en résulte un courant d'échange c'est-à-dire une vitesse de corrosion augmentant avec la température. L'élévation de température augmente la vitesse de la réaction mais peut également agir sur un autre facteur de corrosion. Par exemple,

l'abaissement de solubilité de l'oxygène dans l'eau, lorsque la température augmente, est un cas où la corrosion se ralentit par manque d'oxygène.

Le modèle développé montre une relation entre le courant de corrosion et la température de la forme suivante :

$$I_1 = i_2 \cdot e^{2283(1/T_2 - 1/T_1)}$$

II.3.2. Facteurs liés au métal

Ils ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion, les plus importants sont :

- Etat de surface :
 - Présence d'aspérités en surface des métaux \Rightarrow surface réelle de contact avec l'électrolyte \uparrow .
 - Rugosité $\uparrow \Rightarrow$ vitesse de corrosion \uparrow .
- La composition et la structure du matériau.
- Les impuretés.
- Les traitements thermiques et mécaniques.

II. 4. inhibiteurs de corrosion

II.4.1. Généralités

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine. Conformément à la définition selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité : celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [7].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques : abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important.

II.5. Classification des inhibiteurs**II.5.1. Selon leur composition chimique****II.5.1.1. Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les phosphates. Les cations inhibiteurs sont essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité [21].

II.5.1.2. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs 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 [8]. 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. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical aminé (-NH₂).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température [9].

II.5.2. Selon la nature électrochimique**II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques M^{n+} produits sur l'anode, formant généralement des hydroxydes insolubles qui se déposent sur la surface métallique sous forme de film insoluble et imperméables aux ions métalliques. De l'hydrolyse des

inhibiteurs se traduit par des ions OH^- [10]. La figure 13 montre comment le mécanisme de l'effet inhibiteur est anodique.

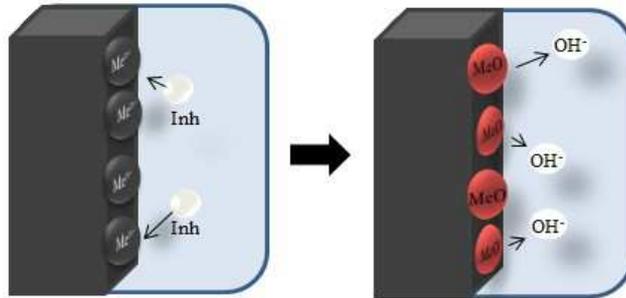


Figure 13 : Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action.

II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le recouvrant. Ainsi, restreint le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ils sont donc considérablement plus sûrs que l'inhibiteur anodique. La figure 14 montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de corrosion [10].

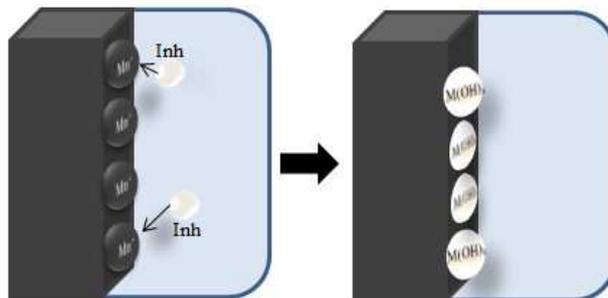


Figure 14 : L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.

II.6. Adsorption des inhibiteurs

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité.

On distingue deux types d'adsorption : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

II.6.1. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées. Elle met en jeu trois types de forces faibles :

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

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [11]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure au potentiel de charge nulle, l'adsorption des cations est favorisée à l'inverse. Les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à potentiel de charge nulle.

II.6.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [12].

Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

II.7. Isotherme d'adsorption

L'utilisation des isothermes d'adsorption est très importante pour déterminer le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal [13]. Pour cela, les données expérimentales ont été testées avec différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, El Awady, Frumkin, Flory-Huggins et Timken). Les équations linéaires suivantes de chaque isotherme afin de trouver le modèle d'isotherme qui explique le processus d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de métal [14].

Tableau 2 : Formes linéaires de diverses équations isothermes.

Isothermes d'adsorption	Equation
Langmuir [15]	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$
El Awady [16]	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K + y \log C_{inh}$
Flory-Huggins [17]	$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log K + x \log(1-\theta)$
Freundlich [18]	$\ln \theta = \ln K + z \ln C_{inh}$
Frumkin [19]	$\ln C_{inh} \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) = -\ln K + 2d\theta$
Timken [20]	$\theta = -\frac{1}{2a} \ln K - \frac{1}{2a} \ln C_{inh}$

Où :

- ✓ x : constitue une mesure de la valeur des molécules d'eau adsorbées remplacées par des molécules inhibitrices.
- ✓ 1/y : le nombre de molécules d'eau éliminées par une molécule de composé inhibiteur.
- ✓ z: Ce paramètre explique la nature des interfaces acier/médium (homogène ou hétérogène).
- ✓ a et d : représentent les facteurs d'interaction entre les molécules adsorbées (répulsion ou force d'attraction).

Références

- [1] Rangel, C. M., Fonseca, I. T., & Leitão, R. A. (1986). Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions. *Electrochimica Acta*, 31(12), 1659-1662.
- [2] Savall, A., Dalbéra, S., Abdelhedi, R., & Bouguerra, M. L. (1990). Réduction électrochimique du trichloro-1, 1, 2 trifluoroéthane: étude de la corrosion chimique de cathodes de zinc. *Journal of applied electrochemistry*, 20(6), 1045-1052.
- [3] Quintin, M., & Hagymas, G. (1964). Contribution à l'étude de la corrosion électrochimique de l'étain en milieu sulfurique. *Journal de Chimie Physique*, 61, 541-547.
- [4] Crolet, J. L. (1990). De «biologie et corrosion» à «biocorrosion». *Matériaux & Techniques*, 78(12), 9-13.
- [5] Nouicer, A. (2009). Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface.
- [6] Liu, T., & Weyers, R. W. (1998). Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures. *Cement and Concrete research*, 28(3), 365-379.
- [7] Fiaud, C., Lemaitre, C., & Pébère, N. (2002). *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris.
- [8] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, *Inhibiteurs de corrosion*, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [9] M'Hiri, N. (2015). Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [10] V. Gentil, *Corrosão*, 4^a ed., Rio de Janeiro : LTC, 2003.
- [11] *Applied Chemistry*. (1962). *International Congress on Metallic Corrosion (Vol. 1)*. Butterworths.
- [12] A. Khadraoui. «Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier— thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).

- [13] Souza, F. S. D., Gonçalves, R. S., & Spinelli, A. (2014). Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(1), 81-90.
- [14] Beniken, M., Driouch, M., Sfaira, M., Hammouti, B., Touhami, M. E., & Mohsin, M. (2018). Kinetic–thermodynamic properties of a polyacrylamide on corrosion inhibition for C-steel in 1.0 M HCl medium: part 2. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 4(3), 34.
- [15] A. Ezeibe, E. Nleonu, and A. Ahumonye, "Thermodynamics Study of Inhibitory Action of Lignin Extract from *Gmelina arborea* on the corrosion of mild steel in dilute Hydrochloric Acid," *International Journal of Scientific Engineering and Research*, vol. 7, pp. 133-136, 2019.
- [16] Shariatinia, Z., & Ahmadi-Ashtiani, A. (2019). Corrosion inhibition efficiency of some phosphoramidate derivatives: DFT computations and MD simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111409.
- [17] Rahiman, A. F. S. A., & Sethumanickam, S. (2017). Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly (vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3358-S3366.
- [18] El Hafi, M., Ezzanad, A., Boulhaoua, M., El Ouasif, L., Saadouni, M., El Aoufir, Y., ... & Essassi, E. M. (2018). Corrosion Inhibition Effect of Novel Pyrazolo [3, 4-d] pyrimidine Derivative on Mild Steel in 1 M HCl Medium: Experimental and Theoretical Approach. *J Mater Environ Sci*, 9, 1234-1246.
- [19] El-Hajjaji, F., Messali, M., de Yuso, M. M., Rodríguez-Castellón, E., Almutairi, S., Badosz, T. J., & Algarra, M. (2019). Effect of 1-(3-phenoxypropyl) pyridazin-1-ium bromide on steel corrosion inhibition in acidic medium. *Journal of colloid and interface science*, 541, 418-424.
- [20] Ghazoui, A., Benchat, N., El-Hajjaji, F., Taleb, M., Rais, Z., Saddik, R., ... & Hammouti, B. (2017). The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 510-517.
- [21] Bouali, I. (2018). Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications (Doctoral dissertation).



CHAPITRE III

III. 1. Description de la plante

Arbre d'environ 10-25 m, souvent penché et peu droit, la cime est assez écrasée, irrégulière et claire, les branches sont assez étalées. Il vit couramment 150 à 200 ans dans une majorité de son air, jusqu'à 250 ans. Les feuilles sont des aiguilles par deux, fines, aiguës souples, de 6 à 10 cm, vert grisâtre, appliquées le long des pousses la première année puis s'en écartant. Elles sont groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux faibles, dont la base est occupée par les fleurs mâles au printemps, mais sont disposées tout au long de la tige sur les rameaux forts. Elles persistent 2 à 4 ans, d'autant moins que les rameaux poussent rapidement. Les cônes mâles sont jaunes teintés de rouge gorgés de pollen, oblongs, peu serrés ; les fleurs femelles sont pédonculées rose-violacé. Les cônes femelles sont grosses de 6 à 12 cm, à pédoncules épais de 1 à 2 cm, souvent isolées mais pouvant être groupées par 2 à 4. Les cônes mâles sont jaunes teintés de rouge gorgés de pollen, oblongs, peu serrés ; les fleurs femelles sont pédonculées rose-violacé.



Figure 15 : La plante de *Pinus halepensis* dans la zone de récolte Youkous (Hammamet).

III.1.1. Classification systématique et aspects botaniques

Classe : Pinopsida

Ordre : Pinales

Famille : Pinaceae

Genre : Pinus

Espèce : *Pinus halepensis*

Nom retenu : *Pinus halepensis* subsp. *Nord-africain*

Nom Arabe : الصنوبر الحلبي

III. 2. Extraction de l'hémicellulose

Des échantillons de bois provenant d'un *Pinus halepensis subsp. Nord-africain pinaceae* ont été fournis à partir de la montagne de Youkous (Hammamet). Après que les écorces extérieures ont été pelées, la bûche a été ébréchée et séchée. Les copeaux ont été broyés à une taille comprise entre 70 et 120 mesh. Après séchage à 50 °C pendant 24 heures (figure 16), le broyé du bois a été soumis à une alcaline. Extraction par 7,5% NaOH (37,55 g dans 500 ml d'eau) à 90-100 °C pendant 6 heures dans des conditions d'agitation continue. Le rapport (m / M) du bois au liquide dans l'extraction était de 1 :10. Après filtration sous vide, le filtrat a été acidifié par addition goutte à goutte d'acide sulfurique à 5 M jusqu'au pH= 5,5. Hémicellulose a été isolée par précipitation dans trois volumes d'éthanol. Après filtration, les culots des hémicelluloses étaient lavés avec de l'éthanol à 70% et séchés à l'air (figure 17). Après l'évaporation de l'éthanol, l'alcali-soluble était obtenu par précipitation à pH 1,50 de la surnageant correspondants acidifiés par addition goutte à goutte d'acide sulfurique 5,0 M sous agitation continue. Les précipités étaient isolés par filtration et lavés avec une solution diluée chaude d'acide sulfurique 1% (v/v) pour éliminer les polysaccharides dissous. Le précipité est ensuite séché à l'étuve à 125 °C pour obtenir de la lignine alcaline pure (figure 18) [1].



Figure 16 : Bois « *Pinus halepensis* » après 24h du séchage.



Figure 17 : Les culots d'hémicelluloses après lavage par l'éthanol à 70% et séchage à l'air.



Figure 18 : la lignine alcaline pure après séchage à l'étuve à 125 °C.

La figure 19 montre la procédure d'extraction d'hémicellulose d'arbre de *Pinus halepensis* subsp. *Nord-africain pinaceae*.

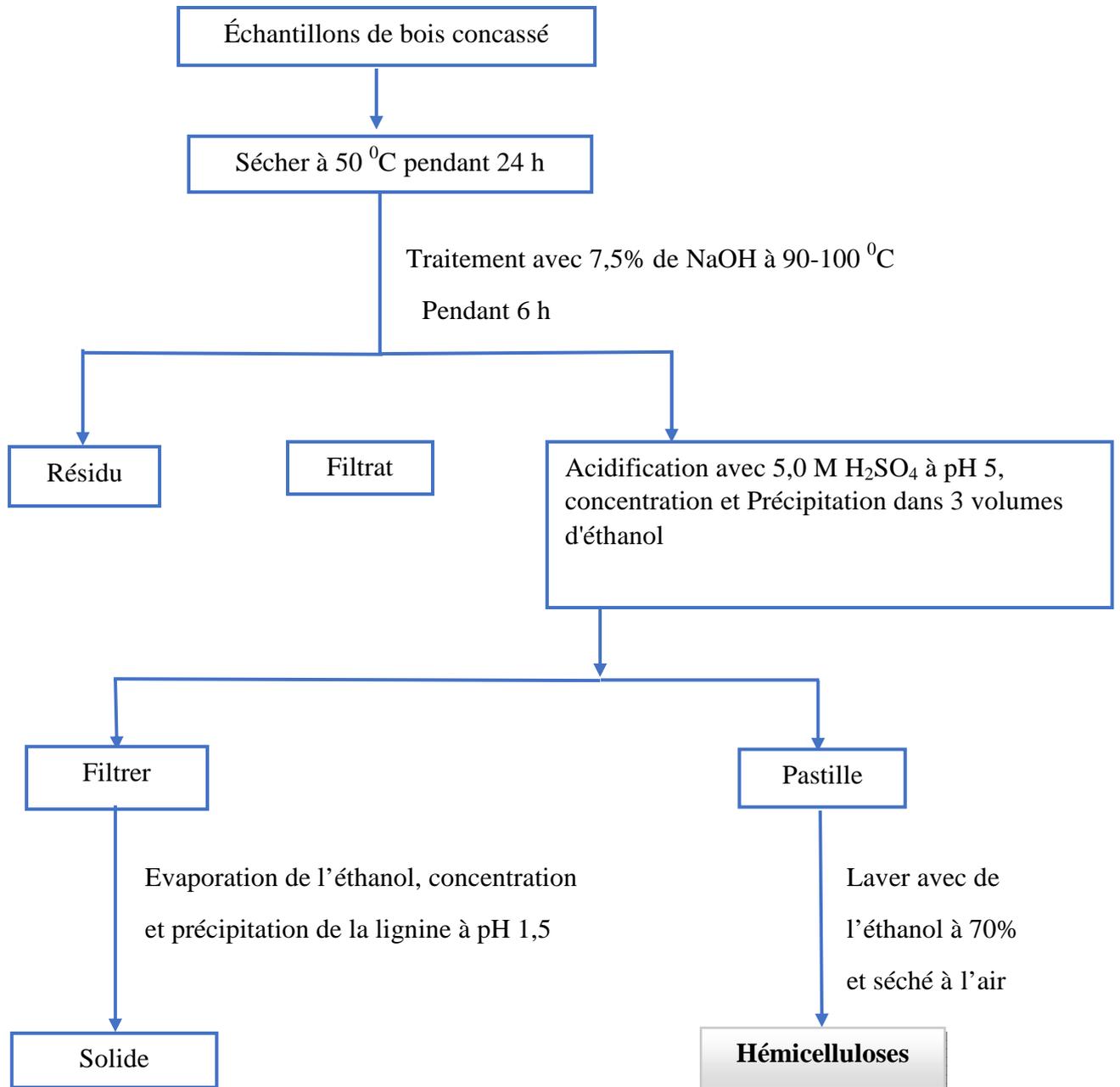


Figure 19 : Les étapes d'extraction des hémicelluloses.

III.2.1. Étude comparative de l'extraction des hémicelluloses

La solubilisation des hémicelluloses dans le but de leur isolement fait intervenir une grande variété de techniques utilisant des agents chimiques d'extraction (agents alcalins, oxydants, acides) ainsi que des agents physiques (ultrasons).

De nombreuses études ont été menées pour extraire les hémicelluloses de différentes plantes. Le Tableau 3 dresse un bilan des études mettant en jeu ces techniques.

Tableau 3 : Principales techniques d'extraction des hémicelluloses avec les rendements.

	Extraction à H ₂ O ₂ en milieu alcalin	Extraction aqueuse assistée par ultrasons	Extraction par Différentes facteurs	Extraction en milieu acide	Extraction en milieu alcalin
Références	[2]	[3]	[4]	[5]	[1]
Matières premières traitées	Paille de blé	Son de blé	Pinus radiata	phyllostachys pubescens mazel	Pinus halepensis
Conditions Opératoires	Traitement de la paille avec une solution aqueuse d'EDTA pendant 1 h. Extraction à l'H ₂ O ₂ à 2 %, ajusté à un pH de 12,5 avec 4 M de KOH	Traitement aux ultrasons 5 min pour une extraction aqueuse réalisée à 40 °C pendant 1 h. Seconde extraction alcaline pour récupérer les hémicelluloses non extraites à l'eau	Haute pression T = 120 -170 °C Temps t = 75-120 min PH = 2-7 suivie d'un lavage avec Ethanol 95%	Extraction avec une solution Ethanol – Toluène suivie d'un traitement avec Na ₂ ClO ₂ à PH =4.2 - 4.7	Sécher à 50 °C pendant 24 h Traitement avec 7,5% de NaOH à 90-100 °C pendant 6 h Acidification avec 5,0 M H ₂ SO ₄ à pH 5, concentration et Précipitation dans 3 volumes d'éthanol Laver avec de l'éthanol à 70% et séché à l'air
Rendements en hémicelluloses	27 %	55 %	54- 63 %	26.2 %	43,7%

D'après notre extraction le taux d'hémicellulose dans la plante *Pinus halepensis* est 43,7% ,d'après le tableau qui illustre la variation des rendements de l'hémicellulose dans différentes plantes, on constate que le rendement varie selon la méthode d'extraction utilisée.

III. 3. Corrosion et inhibiteur

III.3.1. Matériaux

Dans cette étude, Le pouvoir inhibiteur de l'effet de la solution de *Pinus halepensis subsp* sur la corrosion de l'acier API 5L X70 dans un milieu HCl 1M a été évalué, dont la composition est détaillée dans le tableau 4, cet acier utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.

Tableau 4 : Composition chimique de l'acier API 5L X70.

Éléments	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu	Ti	Nb	Al	P
% massique	0.125	1.68	0.27	0.051	0,04	0,021	0,005	0,045	0,003	0,033	0,038	0,012

III.3.2. Milieu corrosif

Une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire qui est obtenue par dilution de l'acide commercialisé concentré à 37 % avec l'eau distillée, est le milieu agressif utilisé pour évaluer la corrosion.

III.3.3. Méthode gravimétrique

C'est une méthode manuelle classique permet de connaître le taux de corrosion et d'évaluer l'efficacité en fonction de la concentration de l'inhibiteur sélectionné. Cette méthode ce fait, selon les étapes suivantes :

- ❖ Les échantillons de l'essai gravimétrique sont coupés d'une tôle de l'acier à l'aide d'une tronçonneuse à froid sous une forme cubique à une dimension $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ et subissent avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissante (80, 150, 220, 400, 1000, 1500 et 2000).
- ❖ Après le calcul de leur surface, puis le rinçage à l'acétone et le lavage avec l'eau distillée.

❖ Après le séchage, les échantillons sont pesés, puis sont suspendus dans une solution 1M HCl aérée, pendant 3 heures en absence et en présence de différentes concentrations de solution d’hémicellulose et à différentes températures.

III.3.4. Détermination du temps d’immersion

III.3.4.1. Mode opératoire

Les échantillons d’acier au carbone sont immergés verticalement pendant 1h, 2h...jusqu’à 7h dans la solution corrosive en absence d’agitation et à température 25 °C.

A la fin de l’expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont de nouveau pesés à l’aide d’une balance analytique de précision à 0.1 mg.

Tableau 5 : choix du temps d’immersion.

m₁ (g)	10,8083	8,6952	8,3265	10,1175	9,992	9,6885	10,2912
m₂ (g)	10,8054	8,6844	8,3085	10,106	9,9816	9,6775	10,2675
Δm (mg)	2,9	10,8	18	11,5	10,4	11	23,7
Surface cm²	7,41	6,4	6,38	6,98	7,11	6,8	7,27
temps (h)	1	2	3	4	5	6	7
V_{corr}	0,391	0,844	0,940	0,412	0,293	0,270	0,466

La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en poids pour une surface donnée de l’échantillon pendant une durée déterminée et exprimée en mg cm⁻² h⁻¹ selon l’équation décrite ci-dessous **III.1**

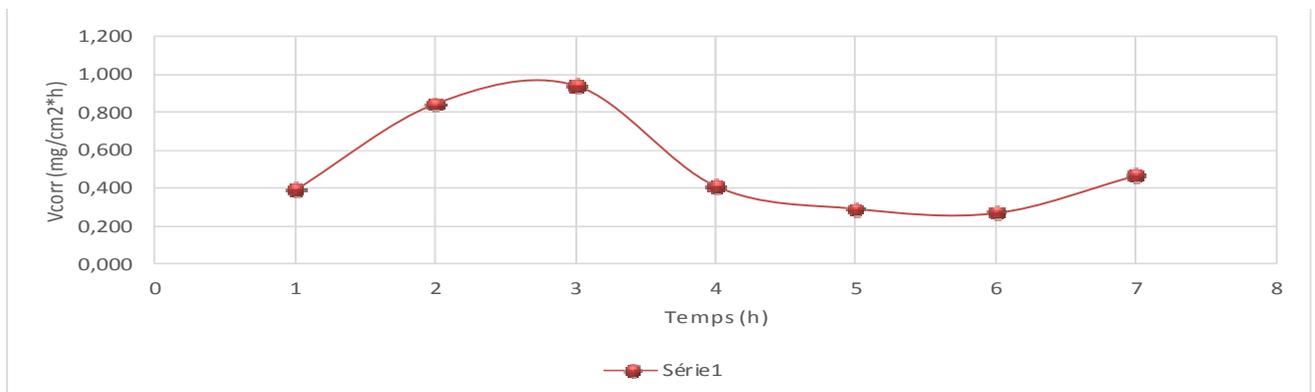


Figure 20 : choix du temps d’immersion.

D'après la figure et le tableau on constate que le temps d'immersion est 3h.

Dans notre travail, on a utilisé l'extrait hémicellulosique du bois (*Pinus halepensis subsp*) pour étudier son effet comme inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L X70. Les essais ont été effectués dans un milieu aéré, sans agitation dans une solution acide de 1M Hcl sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de la plante et de différentes températures.

La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots (III.1)$$

Δ : perte de masse en mg. S : La surface des échantillons(cm^2).

t : temps d'immersion des échantillons dans la solution (h).

$$\theta = \frac{V_{corr}^o - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^o} \dots\dots\dots (III.2)$$

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^o - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^o} \cdot 100 \dots\dots\dots (III.3)$$

V_{corr}^o et V_{corr}^{inh} Sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur Respectivement.

Tableau 6 : L'influence de la concentration d'hémicellulose sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

Température	A25°C			A30°C			A35°C		
C (ppm)	V_{cor} (g $cm^{-1} h^{-1}$)	θ	EI(%) (mg. cm^2)	V_{cor} (mg $cm^{-1} h^{-1}$)	θ	EI(%) (mg. cm^2)	V_{cor} (mg $cm^{-1} h^{-1}$)	θ	EI(%) (mg. cm^2)
Blanc	0,3625	-	0	0,4163	0	0	0,5851	0	0
300	0,1759	0.5147	51,47	0,2088	0.4984	49,84	0,3530	0.3966	39,66
400	0,1417	0.6091	60,91	0,1727	0.5851	58,51	0,3366	0.4247	42,47
700	0,1135	0.6868	68,68	0,1529	0.6327	63,27	0,2409	0.5882	58,82
800	0,1005	0.7227	72,27	0,1307	0.686	68,60	0,2262	0.6134	61,34
900	0,1164	0,6788	67,88	0,1677	0,5971	59,71	0,2888	0,5064	50,64

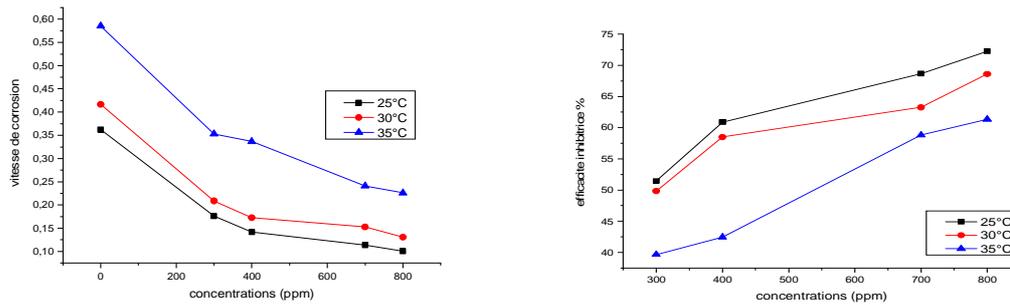


Figure 21 : Evolution de la vitesse de la corrosion et de l'efficacité en fonction de la concentration de solution d'hémicellulose dans une solution 1M HCl à différentes températures.

D'après les résultats illustrés dans le tableau 6, et l'examen des figures 21 on peut conclure que :

L'augmentation de la concentration d'hémicellulose conduit à la diminution de vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 72,27 % à 800 ppm, qui correspond à la concentration critique de cette solution, indiquant une bonne propriété inhibitrice d'hémicellulose.

D'autre part l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, et une diminution de l'efficacité inhibitrice. Ces résultats indiquent que la température est un facteur susceptible pour modifier l'interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l'inhibiteur [6].

III.4. Modèles d'isothermes

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l'extrait à tester (Hémicellulose) se fixent sur la surface de l'acier, selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Pour connaître le type d'adsorption, on doit tester plusieurs modèles d'isothermes : **Langmuir, Temkin et Freundlich** [7, 8, 9].

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

Langmuir : $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$ (III.4)

Temkin : $\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$ (III.5)

Freundlich : $\log \theta = \log K + \alpha \log C$ (III.6)

α : est un paramètre qui contient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Les valeurs de coefficients de régressions sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation		
	25 °C	30 °C	35 °C
Langmuir	0,99337	0,98356	0.96995
Temkin	0,90172	0,85557	0,98321
Freundlich	0,86877	0,82988	0.98298

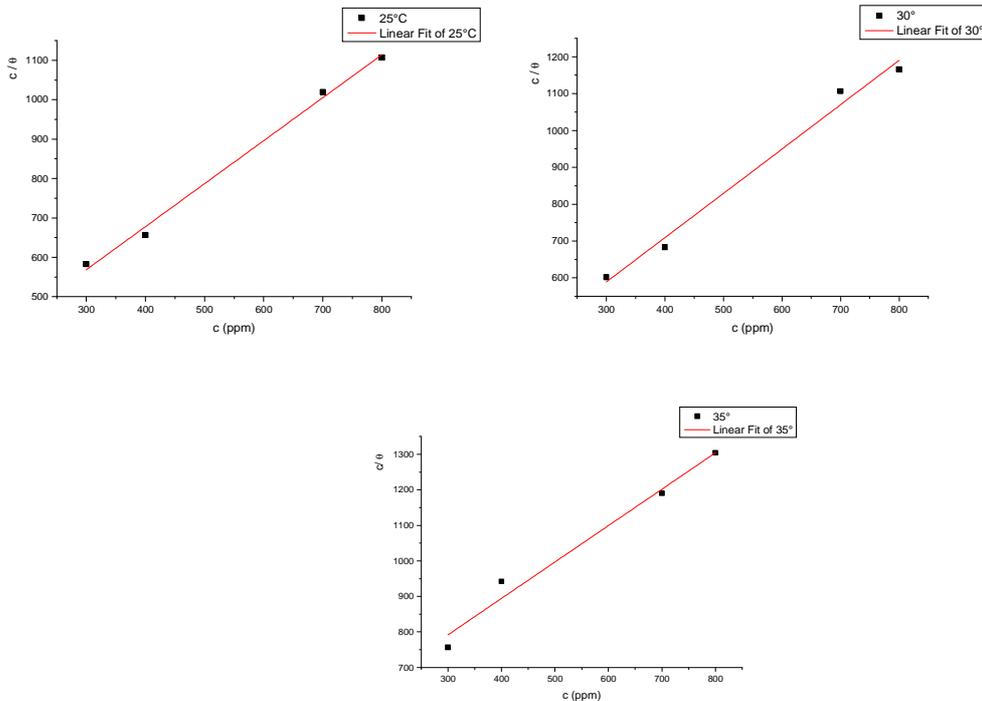


Figure 22 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir d'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L-X70 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

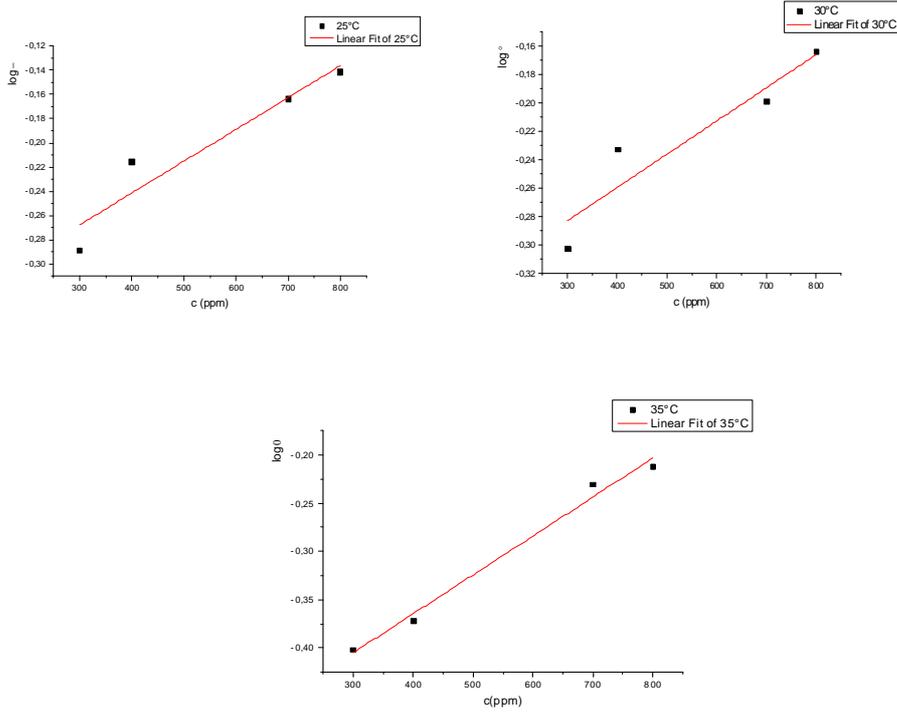


Figure 23 : L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L-X70 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

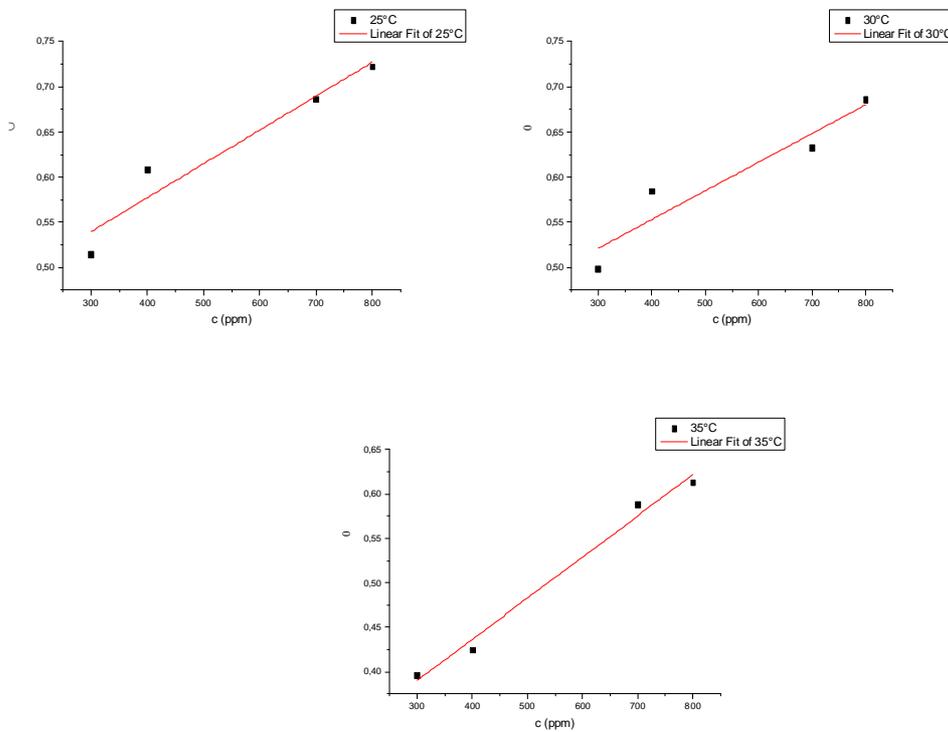


Figure 24 : Variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration d'isotherme de Temkin

D'après le tracé des différentes isothermes, on constate que les coefficients de corrélation sont acceptables pour les isothermes de Langmuir. Le coefficient de corrélation R^2 égale 0,99337 (figure 22, Tableau 7).

III.5. Paramètre thermodynamique d'adsorption

Le tableau 8 présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption d'hémicellulose sur la surface de l'acier API 5L X70 à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads}) tirée à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) calculée d'après l'équation- IV. 6 sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads})$$

R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹.

T : est la température en Kelvin.

C_{solvant} : est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou mg L⁻¹ = 10⁶ [10].

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) peut être calculée en utilisant la relation de

Van't Hoff [65] :
$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2} \dots \dots \dots (III.7)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + A \dots \dots \dots (III.8)$$

A : constante d'intégration.

Le tracé de la variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) donne une droite avec une pente $-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$ (Figure 22), dont on déduit la valeur de ΔH_{ads}°

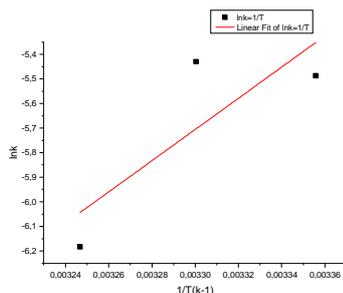


Figure 25 : Variation de la constante d’adsorption en fonction de la température, temps d’immersion 3h.

L’entropie standard d’adsorption (ΔS_{ads}°) peut être calculée par l’équation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \dots \dots \dots (III. 9)$$

$$\text{Alors } \Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T}$$

Les valeurs des énergies d’adsorption (ΔG_{ads}°), l’enthalpie (ΔH_{ads}°) et des entropies (ΔS_{ads}°) sont regroupées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l’adsorption de l’hémicellulose sur la surface de l’acier API 5L X70 à différentes températures.

Température (°C)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
25°C	-20,633	-52,76	-107,80
30°C	-21,125		-104,40
35°C	-19,543		

L’enthalpie standard d’adsorption (ΔH_{ads}°) est négative ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) un processus exothermique peut impliquer l’adsorption physique /ou l’adsorption chimique [11]. Dans notre étude la valeur de (ΔH_{ads}°) est négative, indiquant que l’hémicellulose est physisorbé et /ou chimisorbé sur la surface métallique [12-13].

Les valeurs négatives de l’enthalpie libre d’adsorption (ΔG_{ads}°) indiquent la spontanéité du processus d’adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique [14]. L’enthalpies librent d’adsorption ΔG_{ads}° voisines ou inférieures de -20 kJ/mol, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal

chargé (physisorption) alors que celles proches ou supérieures de -40 kJ.mol^{-1} impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique) [15, 16], les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ dans nos résultats sont autour de -20 kJ mol^{-1} , montrant que l'hémicellulose est physisorbé sur la surface métallique.

L'entropie standard ($\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$) est négative montre que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [17, 20].

III.6. L'énergie d'activation apparente

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [18,19] utilisent l'équation d'Arrhenius (III.10), pour rendre compte de l'effet de la température (**T**) sur la vitesse de corrosion.

$$\ln V_{\text{corr}} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{(III.10)}$$

E : Energie d'activation apparente.

A : Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations de hémicelluloses et à différentes températures sont regroupées dans le tableau 9. Ci-dessous.

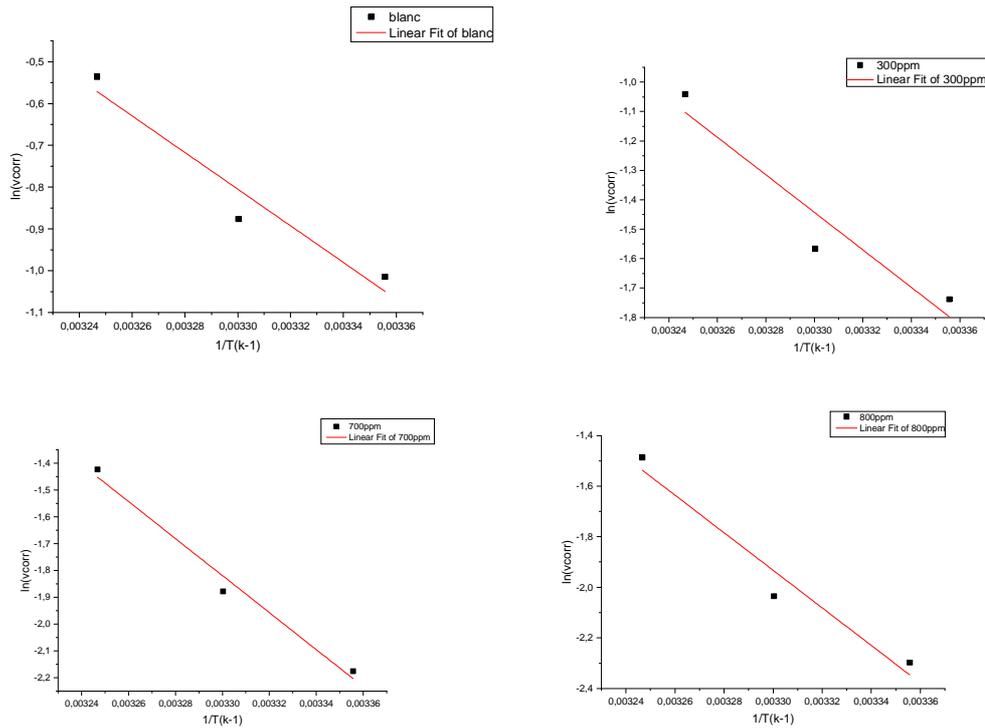


Figure 26 : courbe du logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{corr}$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour les différentes concentrations d'Hémicelluloses.

Les paramètres d'activations obtenus à partir de ce diagramme sont énumérés dans le tableau 9.

La comparaison des énergies d'activation en présence de l'inhibiteur E_a^{inh} ou en absence de l'inhibiteur E_a permet de remonter à la nature d'adsorption de l'inhibiteur :

- $E_a^{inh} > E_a$: Adsorption par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) sensibles à la température, il s'agit d'une physisorption.
- $E_a^{inh} < E_a$: Adsorption par des liaisons fortes, les inhibiteurs présentent un pouvoir protecteur élevé et sont donc plus efficaces, il s'agit d'une chimisorption.
- $E_a^{inh} = E_a$: L'inhibiteur ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température.

D'après les résultats illustrés dans le tableau 9. On constate une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration. Ce comportement est

rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [22-24].

Les variations des valeurs de E_a° peuvent être attribuées à l'effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier.

L'alternative formulation d'Arrhenius permet de calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation (Tableau 9) du processus de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation (III.11),(III.12) [21,23, 24,25].

$$\begin{aligned}
 V_{corr} &= \frac{RT}{h.N} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \\
 \left(\frac{V_{corr}}{T}\right) &= \frac{R}{h.N} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \\
 \ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) &= \ln\left(\frac{R}{h.N}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) + \left(-\frac{\Delta H_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots(III.11) \\
 b = -\frac{\Delta H_a}{R} &\rightarrow \Delta H_a = -b.R > 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a &= \ln\left(\frac{R}{h.N}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \\
 \Delta S_a &= a.R - R \ln\left(\frac{R}{h.N}\right) \quad \dots\dots\dots(III.12) \\
 \Delta S_a &= R \left[a - \ln\left(\frac{R}{h.N}\right) \right]
 \end{aligned}$$

R=8.314 J/mol. K
 N=6.022.10²³ mol⁻¹
 h=6.6261.10⁻³⁴ J.s

La variation du $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ est une droite avec une pente de $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ (Figure 27) et une ordonnée à l'origine égale $\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}$.

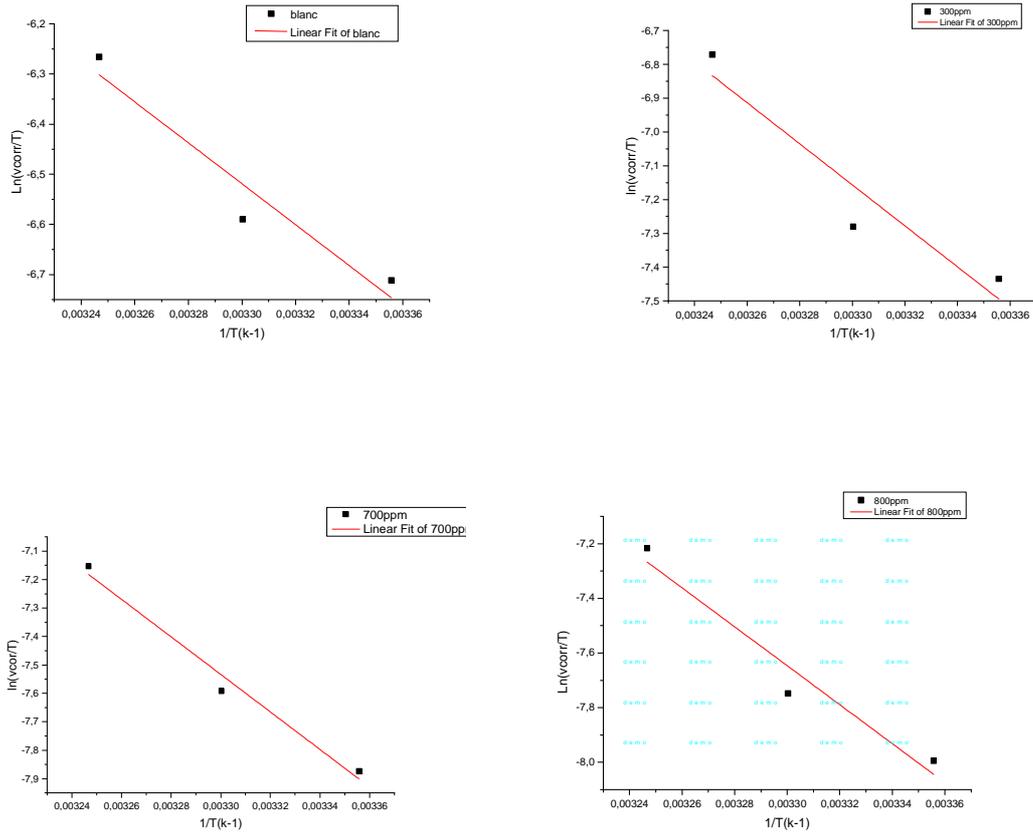


Figure 27 : courbe $(\ln V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour les différentes concentrations d'Hémicellulose.

Les valeurs des enthalpies, des entropies et d'énergie d'activation sont données dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution 1M HCl en absence et en présence d'hémicellulose.

C (ppm)	R^2	E_a° (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	0,8620	36,44	33,92	-139,77
300	0,81591	52,99	50,48	-65,54
700	0,9639	57,35	54,83	-79,20
800	0,9059	61,78	59,26	-90,45

Le signe positif de ΔH_a donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone API 5LX70. L'inspection des données du (Tableau 9) montre que E_a et ΔH_a augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait d'hémicellulose. La variation des valeurs de E_a peut être attribuée aux positions des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique. Cette remarque confirme le mécanisme de physisorption de l'extrait sur l'acier comme le montre les travaux de plusieurs chercheurs [9, 26,27].

Références

- [1] Sun, R., Fang, J., & Rowlands, P. (1998). Physico-chemical and thermal characterization of alkali-soluble lignins from wheat straw. *Polymer journal*, 30(4), 289-294.
- [2] Fang, J. M., Sun, R. C., Salisbury, D., Fowler, P., & Tomkinson, J. (1999). Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polymer degradation and stability*, 66(3), 423-432.
- [3] Hromádková, Z., Košť'Álová, Z., & Ebringerová, A. (2008). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(6), 1062-1068.
- [4] Reyes, P., Mendonça, R. T., Aguayo, M. G., Rodríguez, J., Vega, B., & Fardim, P. (2013). Extraction and characterization of hemicelluloses from *Pinus radiata* and its feasibility for bioethanol production. *Revista Árvore*, 37(1), 175-180.
- [5] Q.Luo, H. Peng, M. Zhou, D. Lin, R. Ruan, Y. Wan, J. Zhang and Y. Liu., "Alkali extraction and physicochemical characterization of hemicelluloses from young bamboo (*phyllostachys pubescens mazel*)". *BioResources* 7(4), 5817-5828. 2013.
- [6] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S., & Al-Noaimi, M. (2015). Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corrosion Science*, 94, 21-37.
- [7] S. Frangini, N. D. Cristofaro, *Corros. Sci.*, 45, 2769-2786, 2004.
- [8] Durnie, W., De Marco, R., Jefferson, A., & Kinsella, B. (1999). Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(5), 1751.
- [9] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, 1988.
- [10] Hussin, M. H., & Kassim, M. J. (2011). The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 461-468.
- [11] AK. Singh, Quraishi MA, *corros sci*, doi 2010;52:152-60.
- [12] Migahed, M. A., Hegazy, M. A., & Al-Sabagh, A. M. (2012). Synergistic inhibition effect between Cu²⁺ and cationic gemini surfactant on the corrosion of downhole tubing steel during secondary oil recovery of old wells. *Corrosion science*, 61, 10-18.

- [13] Li, X., & Mu, G. (2005). Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. *Applied Surface Science*, 252(5), 1254-1265.
- [14] Solomon, M. M., Umoren, S. A., Udosoro, I. I., & Udoh, A. P. (2010). Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. *Corrosion science*, 52(4), 1317-1325.
- [15] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. (2010). Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 52(3), 933-942.
- [16] Fu, J. J., Li, S. N., Cao, L. H., Wang, Y., Yan, L. H., & Lu, L. D. (2010). L-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution. *Journal of materials science*, 45(4), 979-986.
- [17] Martinez, S., & Stern, I. (2002). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied surface science*, 199(1-4), 83-89.
- [18] Lebrini, M., Robert, F., Lecante, A., & Roos, C. (2011). Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant. *Corrosion science*, 53(2), 687-695.
- [19] Hamdy, A., & El-Gendy, N. S. (2013). Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1), 17-25.
- [20] Muthukrishnan, P., Jeyaprabha, B., & Prakash, P. (2017). Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2343-S2354.
- [21] Putilova, I. N., Balezin, S. A., & Barannik, V. P. (1960). *Metallic corrosion inhibitors*. Pergamon Press.
- [22] Umoren, S. A., Eduok, U. M., Solomon, M. M., & Udoh, A. P. (2016). Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arabian journal of chemistry*, 9, S209-S224.
- [23] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Khayatkashani, M., & Soltani, N. (2012). Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 621-633.

- [24] Singh, A., & Sau, A. K. (2010). Tissue microarray: a powerful and rapidly evolving tool for high-throughput analysis of clinical specimens. *International Journal of Case Reports and Images (IJCRI)*, 1(1), 1-6.
- [25] Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [26] Li, X., Deng, S., & Fu, H. (2012). Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175.
- [27] Benahmed, M., Lafhal, M., Laouer, H., & Akkal, S. (2012). Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae). *Advances in Environmental Biology*, 4052-4057.



**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté apporte d'une part des données concernant l'extraction de l'hémicellulose à partir du bois, et d'autre part propose une voie d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X70 destiné pour l'utilisation dans le transport des hydrocarbures, en vue de remplacer l'utilisation des composés cancérigènes pour l'homme et toxiques pour l'environnement.

Le but de cette étude est de remplacer ces composés dangereux par des inhibiteurs d'origine végétale (comme l'hémicellulose extraite de la plante *Pinus halepensis*).

A l'issue de cette étude, l'extrait de la plante *Pinus halepensis* (hémicellulose) et les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait.
- La diminution de la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.
- L'augmentation de la température conduit généralement à une diminution de l'efficacité inhibitrice d'extrait testé.
- Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption de cet inhibiteur se fait spontanément sur la surface de l'acier selon un mécanisme de physisorption suivant l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs négatives de l'énergie libre confirment la spontanéité du processus d'adsorption.

On peut toutefois conclure en affirmant que l'extrait de la plante testé pour inhiber l'acier au carbone dans le milieu acide, possède une propriété inhibitrice et peut être utilisé comme un inhibiteur de corrosion.