



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33233 B1** (51) Cl. internationale : **C23F 11/08; C23F 11/18; C02F 5/10; C02F 1/50; F28G 9/00**
- (43) Date de publication : **02.05.2012**

-
- (21) N° Dépôt : **33247**
- (22) Date de Dépôt : **15.10.2010**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE IBN TOFAIL, B.P 133 14000 KENITRA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **RIDA ALLAH BELAKHMIMA ; MOHAMED EBN TOUHAMI ; YACINE BAYMOU ; YOUNES EL KACIMI ; NADIA CKHIRECHE ; SAMIR ELHAMZI ; OMAR KASSOU ; RACHID TOUIR**
- (74) Mandataire : **RIDA ALLAH BELAKHMIMA**

-
- (54) Titre : **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE EAU D'APPOINT DES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT CONTRE LA CORROSION ET L'ENCRASSEMENT BIOLOGIQUE D'UN ACIER ORDINAIRE**
- (57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE LA PROTECTION D'UN ACIER DOUX DANS LES EAUX DES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT MOYENNANT L'UTILISATION D'UNE NOUVELLE FORMULATION DE TRAITEMENT DE CES EAUX. CETTE FORMULATION COMPORTE UN INHIBITEUR DE CORROSION: LE GLUCONATE DE SODIUM ET UN BIOCIDÉ NON OXYDANT: LE BROMURE DE CETYLTRIMETHYL AMMONIUM (CTAB) UTILISÉ POUR LUTTER CONTRE LA PROLIFÉRATION DES MICROORGANISMES. MOTS CLÉS: CORROSION-INHIBITION, ACIER ORDINAIRE, CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT, GLUCONATE DE SODIUM, BIOCIDÉ NON OXYDANT, COURBES DE POLARISATION, IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE, MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.

Résumé de l'invention : La présente invention concerne la protection d'un acier doux dans les eaux des circuits de refroidissement moyennant l'utilisation d'une nouvelle formulation de traitement de ces eaux. Cette formulation comporte un inhibiteur de corrosion : le gluconate de sodium et un biocide non oxydant : le bromure de cetyltrimethyl ammonium (CTAB) utilisé pour lutter contre la prolifération des microorganismes.

Mots clés : Corrosion-inhibition, acier ordinaire, circuit de refroidissement, gluconate de sodium, biocide non oxydant, courbes de polarisation, impédance électrochimique, microscope électronique à balayage.

Procédé de traitement d'une eau d'appoint des circuits de refroidissement contre la corrosion et l'encrassement biologique d'un acier ordinaire.

02 MAI 2012

L'utilisation de l'eau comme fluide thermique dans les circuits de refroidissement conduit habituellement à trois phénomènes à savoir : entartrage, corrosion et encrassement biologique. Ces phénomènes sont à l'origine d'une baisse de l'efficacité thermique du circuit, une dégradation du matériau métallique ainsi que la prolifération de microorganismes dans les eaux. Les pertes économiques occasionnées par ces problèmes sont pour la plupart du temps colossales et conséquentes.

Afin de limiter les dégâts, de nombreuses formulations, pour le traitement de l'eau d'appoint, ont été développées pour protéger les circuits, canalisations et structures métalliques contre ce fléau [1]. Les formulations proposées renferment principalement des inhibiteurs de corrosion et d'entartrage ainsi que des biocides pour lutter contre la prolifération des microorganismes.

En effet, Srusiwan et al. [2] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans une solution à 200 mg/l en NaCl; milieu de référence pour simuler les eaux naturelles, par des mélanges de composés organiques. L'utilisation des techniques électrochimiques et spectroscopiques montrent que la formulation inhibitrice optimisée (50 mg/l d'amines grasses + 1,5 g/l de sébéate de sodium) présente une très bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion manifestée par la formation d'un film relativement compact à la surface de l'acier. Il a aussi été montré que les propriétés inhibitrices de ce film demeurent indépendantes des conditions hydrodynamiques et se renforcent avec le temps d'immersion. D'autres formulations de traitement des eaux industrielles à base d'amine tertiaire et d'acide carboxylique ont également été étudiées [3,4]. Par ailleurs, S. Ramesh et al. [5,6] ont développé des formulations complexes, de traitement des eaux, composées d'inhibiteurs de corrosion à base de triazole et d'un biocide non oxydant (CTAB).

De notre part et à l'échelle de notre laboratoire, des formulations ont été utilisées à base de gluconate [7], de monosaccharides [8], d'un phosphonate monoacide [9] et de TDMTAA [10]. Ces travaux ont montré que ces composés présentent un fort pouvoir inhibiteur. En effet, l'efficacité inhibitrice atteint les 95% et les formulations envisagées résistent bien à la température et restent pratiquement indépendantes de l'ajout des biocides non oxydant.

Dans ce travail, nous nous sommes assignés d'examiner un composé appartenant à la série des sucres qui est le gluconate de sodium. Ce composé qui est organique et commercial est un agent séquestrant du premier ordre car il allie d'excellentes propriétés de chélation et de stabilité, en particulier dans des conditions extrêmes (haute alcalinité, températures élevées), à des caractéristiques remarquables de biodégradabilité. Ainsi, la présente invention prévoit l'utilisation d'une formulation de traitement des eaux pour la protection de l'acier ordinaire dans les eaux des circuits de refroidissement, composée essentiellement d'un inhibiteur de corrosion : le gluconate de sodium et d'un biocide non oxydant : le bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB) utilisé pour lutter contre la prolifération des microorganismes (Figure 1). La corrosion et l'inhibition de la corrosion des matériaux sont évaluées par des méthodes électrochimiques stationnaires (exploitation des courbes intensité-potential) et transitoire (interprétation des diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimiques). Le schéma de la figure 2 représente un exemple de dispositif classique utilisé pour évaluer la corrosion et son inhibition. Il s'agit d'un dispositif qui comporte une cuve thermostatée contenant un électrolyte dans lequel sont plongées trois électrodes. Une première électrode de travail, constituée d'un disque d'acier ordinaire dont la composition est donnée dans le Tableau 1. Ce disque est enrobé dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane bien définie afin d'éviter toute éventualité d'infiltration d'électrolyte. L'ensemble est disposé sur une électrode à disque tournant (Radiometer Analytical). La vitesse de rotation Ω de l'électrode est réglée à $\Omega = 1000$ tours par minute grâce à un boîtier de contrôle CTV 101 de chez Radiometer. La rotation induit une aspiration du fluide depuis la solution vers le disque, et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale. L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle. La deuxième électrode est une électrode de référence au calomel saturé (ECS) tandis que la troisième est une électrode auxiliaire en platine.

L'électrolyte corrosif est constitué d'une solution qui simule l'eau d'appoint des circuits de refroidissement dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 2. La température de l'électrolyte est fixée à 30°C de sorte à se rapprocher le plus des conditions réelles de fonctionnement des circuits de refroidissement. Après 60 minutes d'immersion au potentiel de corrosion de l'échantillon en acier dans la solution agressive, une mesure d'impédance électrochimique est d'abord effectuée. Cette mesure n'affectant pas le système (les signaux utilisés étant de faible amplitude : 10 mV), les courbes de polarisation sont ensuite tracées à

partir du potentiel de corrosion vers les potentiels de plus en plus cathodiques ou de plus en plus anodiques avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

Il est important de signaler qu'en milieu faiblement conducteur, les courbes de polarisation ($I-E$) seront distordues par la présence d'une chute ohmique importante non compensée. L'exploitation et la lecture correcte des courbes $I-E$ ne pourra donc être effectuée qu'à partir des courbes corrigées de la chute ohmique selon la relation : $E_{\text{réel}} = E_{\text{lu}} + R_e I$, dans laquelle E_{lu} représente le potentiel imposé, R_e la résistance d'électrolyte et I la densité de courant qui résulte de la polarisation. Dans cette étude, la valeur de la résistance de l'électrolyte a été relevée des diagrammes d'impédance électrochimique où elle représente la limite à hautes fréquences de la partie réelle de l'impédance électrochimique. R_e est de l'ordre de 202 $\Omega \text{ cm}$ dans le cas de la solution témoin (absence de l'inhibiteur et du biocide).

La densité de courant de corrosion est évaluée à partir des courbes de polarisation par l'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la branche de la droite de Tafel anodique. L'efficacité inhibitrice est définie par le rapport de la différence entre les densités de courant de corrosion sans et avec inhibiteur sur la densité de courant de corrosion sans inhibiteur. Dans le cas de la technique d'impédance électrochimique, l'efficacité inhibitrice est évaluée par la mesure de la résistance de polarisation (la limite de la partie réelle de l'impédance Z' quand la fréquence tend vers 0). Elle est égale au rapport de la différence entre les résistances de polarisation avec et sans inhibiteur sur la résistance de polarisation avec inhibiteur.

La figure 3 représente les courbes de polarisation relatives au comportement électrochimique de l'acier ordinaire dans l'eau d'appoint simulée en absence (témoin) et en présence de la formulation. Les valeurs indiquées en abscisse correspondent au potentiel de l'électrode de travail par rapport au potentiel de l'électrode de référence au calomel saturé. Pour le témoin, dans le domaine anodique, la densité de courant augmente de manière exponentielle avec le potentiel ce qui témoigne d'une cinétique de transfert de charge pure. La densité de courant de corrosion, obtenue par extrapolation de la droite de Tafel anodique est de l'ordre de 102 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tableau 3). L'ajout de la formulation diminue notamment le courant anodique, la densité de courant de corrosion obtenue est de l'ordre de 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 96%. Les diagrammes d'impédance électrochimiques relevés au potentiel de corrosion (Figure 4) sont en bon accord avec les courbes de polarisation. En effet, l'adjonction de la formulation augmente considérablement la résistance de polarisation (Tableau 4) laquelle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion [11].

La figure 5 regroupe les digrammes d'impédance électrochimiques obtenus, au potentiel de corrosion, en présence du mélange inhibiteur et biocide à différents temps d'immersion.

L'augmentation de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion qui atteint $45\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ justifie le renforcement des propriétés inhibitrices du film formé à la surface métallique et par conséquent une amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier.

Par ailleurs, la température qui constitue un paramètre essentiel dans le fonctionnement des circuits de refroidissement, a également été prise en compte. Nous avons montré que ce paramètre n'a pratiquement pas d'influence sur l'efficacité de la formulation contenant 10^{-2}M en gluconate et 20 ppm en CTAB. Cette efficacité est de l'ordre de 96% dans le domaine de température allant de $T=30^\circ\text{C}$ à $T=60^\circ\text{C}$. Quand à l'effet du pH, l'efficacité inhibitrice de la formulation augmente sensiblement de 94% à 98% lorsque le pH passe de 6 à 9,5.

Pour examiner l'effet des conditions hydrodynamiques sur l'action de la formulation, nous avons varié la vitesse de la rotation de l'électrode (agitation de la solution). Le tableau 5 montre que lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, le pouvoir protecteur de la formulation s'améliore.

Pour s'assurer davantage de l'intérêt industriel que présente notre formulation, nous avons étudié l'impact des produits de corrosion sur le pouvoir inhibiteur du mélange. Pour cela nous avons examiné l'effet de l'ajout du mélange inhibiteur +biocide sur le comportement de l'acier après un maintien préalable de 24 h dans la solution corrosive. Les résultats illustrés sur la figure 6 montrent que notre mélange assure une bonne protection en dépit de la présence des produits de corrosion sur le substrat d'acier.

L'observation au microscope électronique à balayage confirme les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire. En effet, il est clair que l'ajout de la formulation à la solution corrosive améliore nettement l'état de surface de l'acier immergé pendant 15 jours, en inhibant la corrosion, l'entartrage et la prolifération de microorganismes. En effet, sur les micrographies 1 et 2 (témoin), nous constatons clairement la formation d'un film épais de produits de corrosion et d'entartrage, et le développement de bactéries (micrographie 2). Ces phénomènes disparaissent définitivement avec l'ajout de la formulation (micrographies 3 et 4).

D'autre part, la formulation proposée est efficace pour différentes concentrations en gluconate (de $5\cdot 10^{-5}\text{M}$ à 10^{-2}M) et en CTAB (de 10 ppm à 25 ppm). Pour un mélange contenant $5\cdot 10^{-3}\text{M}$ en gluconate et 15 ppm en CTAB, le mélange acquit le caractère d'un inhibiteur mixte, présente un palier de passivation sur un domaine de potentiel dépassant 200 mV et donne une efficacité de l'ordre de 99%.

A 10^{-2}M en gluconate et 15 ppm en CTAB, la résistance de polarisation atteint après 48h d'immersion $120\,000\ \Omega\ \text{cm}^2$ montrant ainsi la performance de notre formulation.

Références Bibliographiques

1. F. Moran, *Traitement des eaux*. Ecole thématique : Prévention et lutte contre la corrosion Tome IV, Anglet, 2002.
2. N. Srisuwan, *Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébacate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (France), 2008.
3. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet and B. Normand, *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1076.
4. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J-P Millet and B. Normand, *Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film : Characterization by electrochemical impedance spectroscopy*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4011.
5. S. Ramesh, S. Rajeswari and S. Maruthamuthu, *Effect of inhibitors and biocide on corrosion control of mild steel in natural aqueous environment*, *Materials Letters* 57 (2003) 4547.
6. S. Ramesh and S. Rajeswari *Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment*, *Corrosion Science*, 47 (2005) 151.
7. R. Touir, M. Cenoui, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, *Corrosion Science*, *Sodium gluconate as a corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water*, 50 (2008) 1530.
8. R. Touir, N. Dkhirech, M. Ebn Touhami, M. Lakhriissi, B. Lakhriissi and M. Sfaira, *Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharide derivatives. Part I: EIS Study*; *Desalination* 249 (2009) 922.
9. R. Touir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J.J. Robin, B. Boutevin, M. Cherkaoui, *Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water*, *Materials Chemistry and Physics*, 122, (2010) 1.
10. M. Cenoui, N. Dkhirech, O. Kassou, M. Ebn Touhami, R. Touir, A. Dermaj, N. Hajjaji, *Synergistic influence of molybdate ions with TDMTAA on corrosion inhibition of ordinary steel in cooling water system*, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 84.
11. El-Sayed M. Sherif, A.M. El Shamy, Mostafa M. Ramla, Ahmed O.H. El Nazhawy, *5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions*, *Materials Chemistry and physics* 102 (2007) 231.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier ordinaire utilisé.

Tableau 2 : Composition chimique de l'eau d'appoint simulée (pH=7.5).

Tableau 3 : Paramètres électrochimiques associés aux courbes de polarisation de l'acier dans l'eau d'appoint simulée en présence de la formulation (10^{-2} M en Gluconate + 20 ppm en CTAB).

Tableau 4 : Paramètres électrochimiques associés aux diagrammes d'impédance de l'acier dans l'eau d'appoint simulée contenant 10^{-2} M en gluconate + 20 ppm en CTAB.

Tableau 5 : Effet de la vitesse de rotation de l'électrode sur l'efficacité inhibitrice de la formulation.

Liste des figures:

Figure 1: Structures chimiques du gluconate de sodium et du CTAB.

Figure 2 : Montage expérimental classique à trois électrodes utilisé pour l'évaluation de la corrosion et de son inhibition dans l'eau simulée.

Figure 3 : Influence de l'ajout de la formulation sur les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans l'eau d'appoint simulée.

Figure 4 : Diagrammes d'impédances relatifs au comportement de l'acier dans l'eau simulée en absence et en présence de la formulation.

Figure 5 : Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion de l'acier dans l'eau d'appoint simulée en présence de 10^{-2} M en gluconate et 20 ppm de CTAB.

Figure 6 : Influence des produits de corrosion formés préalablement sur la surface de l'électrode de l'acier sur l'efficacité inhibitrice de la formulation.

Micrographies 1 et 2: Etat de surface de l'acier immergé pendant 15 jours dans la solution simulée.

Micrographies 3 et 4: Etat de surface de l'acier immergé pendant 15 jours dans la solution simulée en présence de la formulation : 10^{-2} M gluconate+ 20ppm CTAB.

Revendications

1. Formulations de traitement d'une eau d'appoint pour la protection des circuits de refroidissement à base d'acier contre la corrosion aqueuse, l'entartrage et l'encrassement biologique. Cette formulation comporte un inhibiteur de corrosion biodégradable et non toxique: le gluconate de sodium et un biocide non oxydant : le bromure de cetyltrimethyl ammonium CTAB.
2. Formulation de traitement des eaux suivant la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle est efficace pour différentes concentrations en gluconate (de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ à 10^{-2}M) et en CTAB (de 10 ppm à 25 ppm). Par exemple, pour un mélange contenant 10^{-2}M en gluconate de sodium et 20 ppm en CTAB, l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier dans l'eau d'appoint est l'ordre de 96%. Cette efficacité est de l'ordre de 99% à $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en gluconate et 15 ppm en CTAB. A 10^{-2}M en en gluconate et 15 ppm en CTAB, la résistance de polarisation atteint après 48h d'immersion $120\,000 \Omega \text{ cm}^2$.
3. Formulation de traitement des eaux suivant les revendications 1, 2, 3 caractérisée en ce que l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de la formulation se renforce avec le temps d'immersion, résiste à la température et garde sa performance même sur une surface recouverte de produits de corrosion.
4. Formulation de traitement des eaux suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la formulation assure une très bonne protection de l'acier ordinaire contre l'encrassement biologique.

Tableaux

Tableau 1 :

Eléments	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	V	W	Fe
Pourcentage en poids (%)	0.11	0.24	0.47	0.12	0.02	0.1	0.03	<0.0012	0.14	<0.003	0.06	Balanc e

Tableau 2 :

Ions	Mg ²⁺	Cl ⁻	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻
Concentration (mg/l)	120	460	169	150	230	87	70

Tableau 3 :

Formulation	E _{corr} mV/eecs	I _{corr} μA/cm ²	Efficacité E%
Témoin	-580	102	-
10 ⁻² en Gluconate + 20 ppm en CTAB	-400	4	96

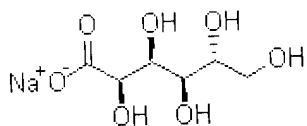
Tableau 4 :

Formulation	R _c Ω cm ²	R _p Ω cm ²	E %
Témoin	202	176	-
10 ⁻² en Gluconate + 20 ppm en CTAB	210	10640	98

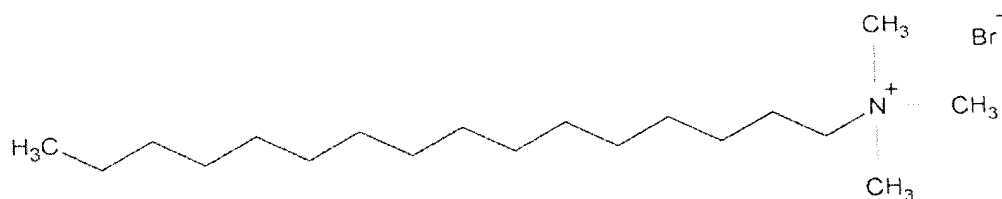
Tableau 5 :

Vitesse	R _p (Ω cm ²)
500	4581
1000	10640
1500	10960

Liste des figures:



Gluconate de sodium



Bromure de cetyltrimethyl ammonium, CTAB

Figure 1:

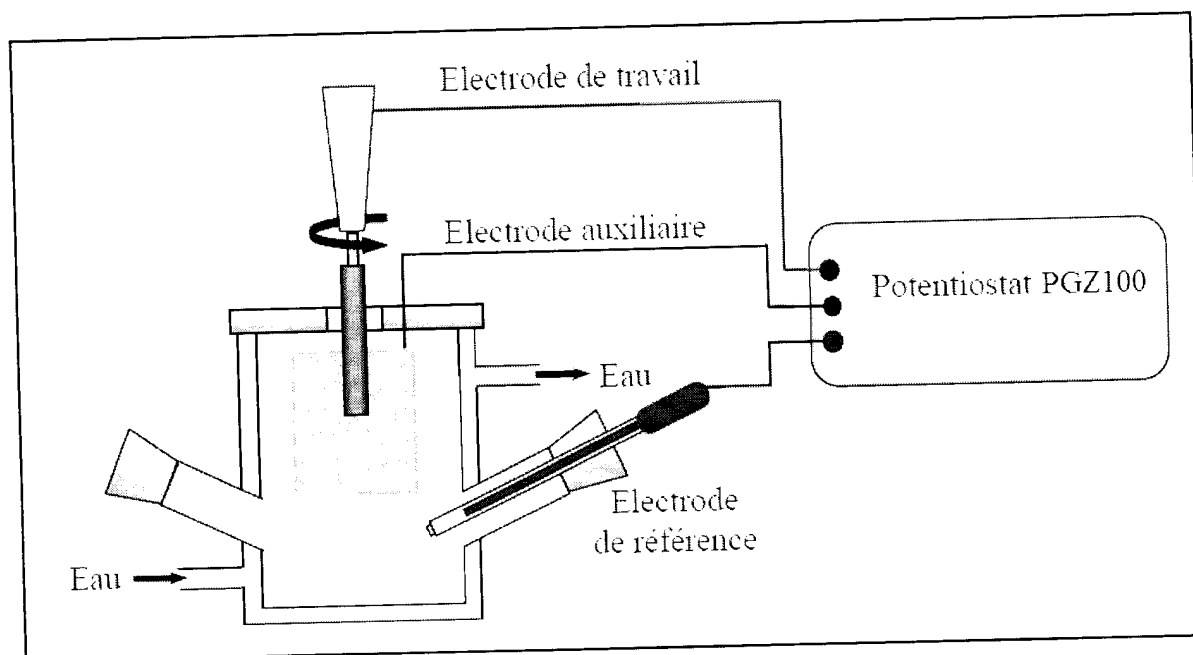


Figure 2 :

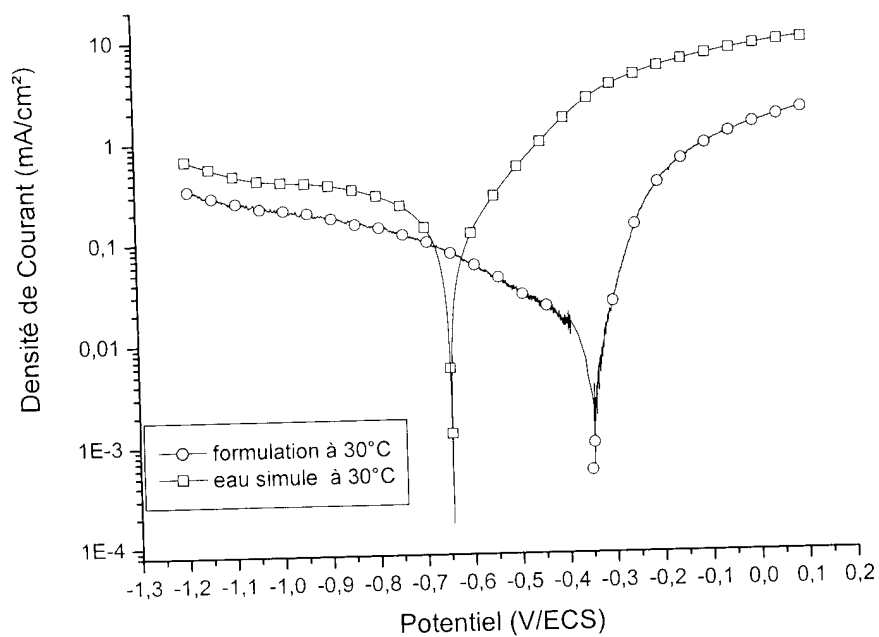


Figure 3 :

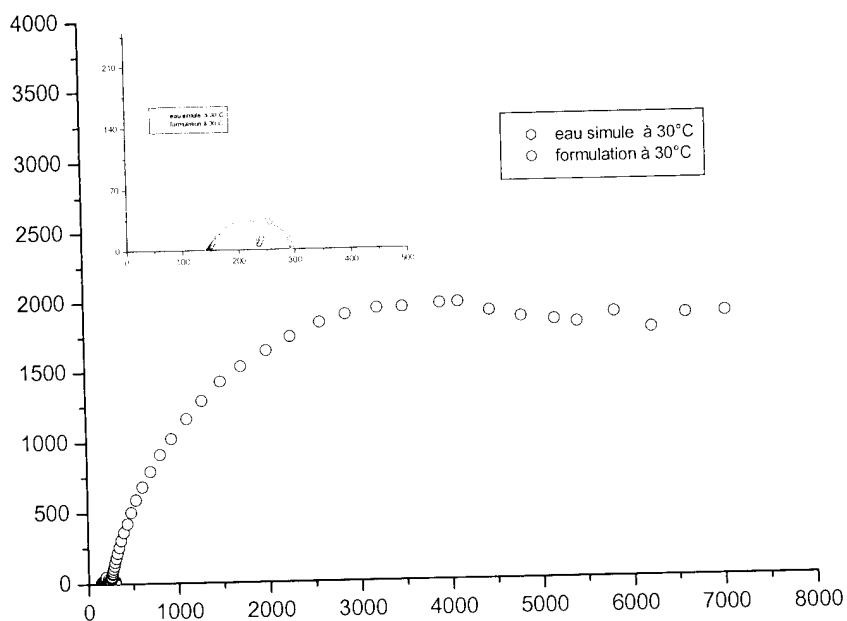


Figure 4 :

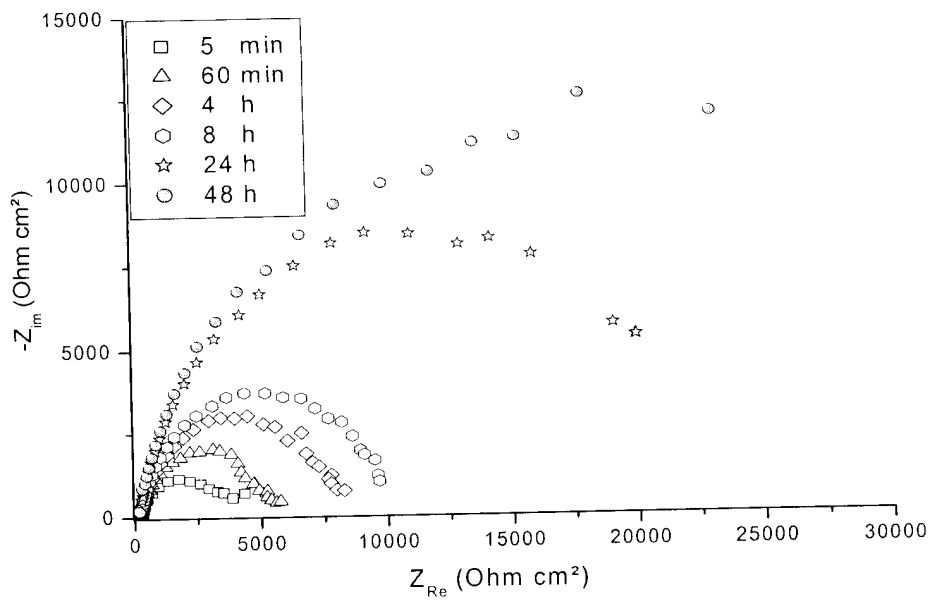


Figure 5 :

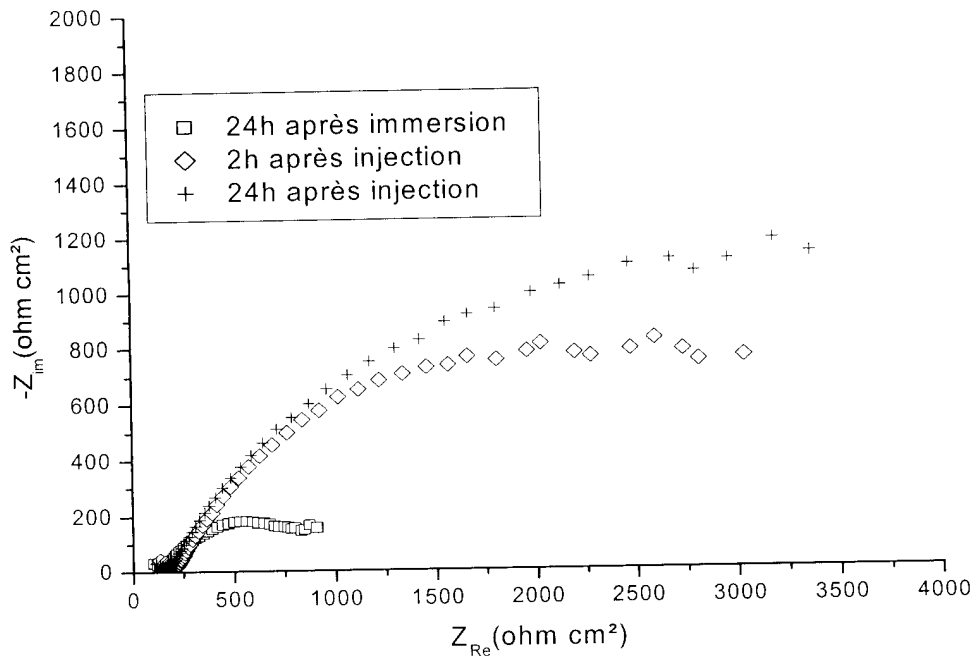
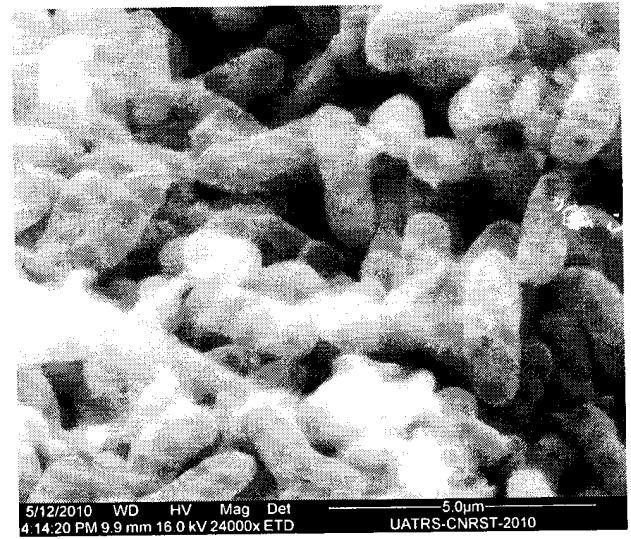
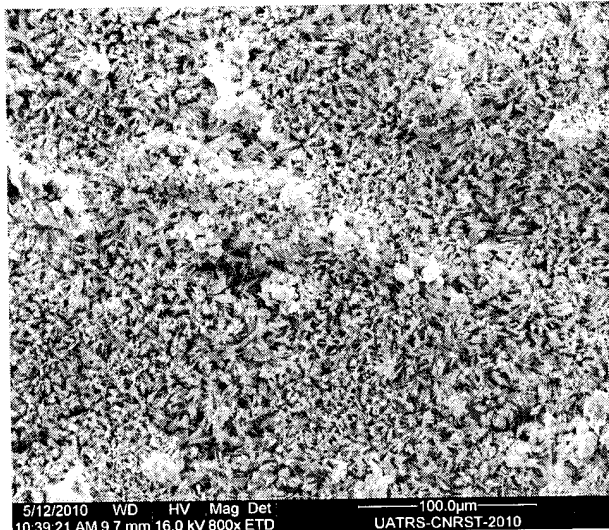
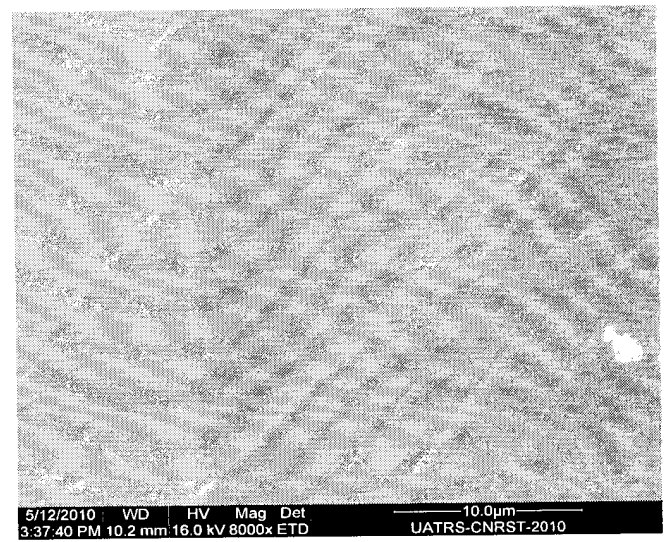
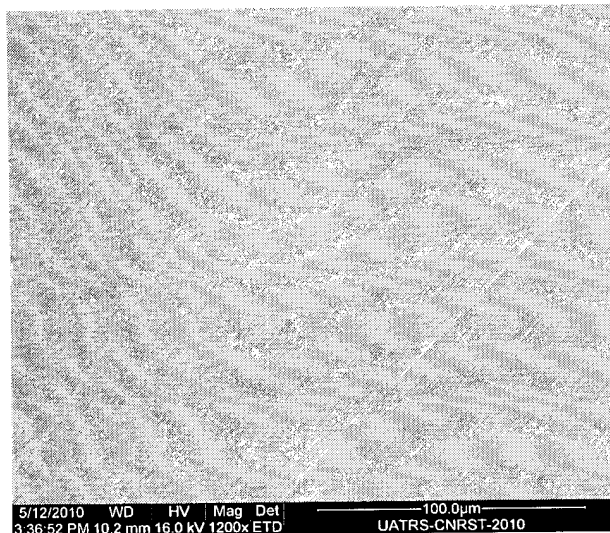


Figure 6 :



Micrographies 1 et 2:



Micrographies 3 et 4: