



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 37060 B1** (51) Cl. internationale : **C23F 11/10; C23F 11/04**
- (43) Date de publication : **30.09.2016**

- 
- (21) N° Dépôt : **37060**
- (22) Date de Dépôt : **23.05.2014**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, BP. 150, AVENUE HASSAN II MOHAMMEDIA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **EL BOUARI ABDESLAM ; TANANE OMAR ; ABOUD YOUNES**
- (74) Mandataire : **HANANE NAHID**

- 
- (54) Titre : **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'INHIBITEUR DE CORROSION NON TOXIQUE A PARTIR DU BOIS DE PALMIER DATTIER**
- (57) Abrégé : Dans cette invention nous décrivons une nouvelle voie de valorisation des déchets végétaux issus du bois de palmier dattier (plus précisément les molécules organiques extraites de ces déchets) par leur réutilisation pour la protection contre la corrosion des matériaux métalliques en aciers au carbone ou faiblement alliés en contact avec des solutions très agressives telles que des solutions d'acide chlorhydrique qui sont des milieux largement utilisés dans de nombreux procédés industriels de traitement de surface tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture. L'effet de l'addition de cette formulation extraite des déchets du bois de palmier dattier sur la corrosion d'acier en milieu acide HCl IM est évalué par mesure de perte de masse et par analyse des courbes de polarisations potentiodynamiques. L'analyse des résultats obtenus montre que l'action inhibitrice de cette formulation est de nature mixte. Elle a pour effet de diminuer la densité du courant anodique et cathodique. Il a été également observé que le pouvoir inhibiteur de corrosion de cette formulation augmente avec sa teneur en solution et avec le temps d'immersion.

## **PROCEDE DE FABRICATION D'INHIBITEUR DE CORROSION NON TOXIQUE A PARTIR DU BOIS DE PALMIER DATTIER**

**INVENTEURS : YOUNES ABBOUD, OMAR TANANE, ABDESALAM EL BOUARI**

### **ABREGE**

Dans cette invention nous décrivons une nouvelle voie de valorisation des déchets végétaux issus du bois de palmier dattier (plus précisément les molécules organiques extraites de ces déchets) par leur réutilisation pour la protection contre la corrosion des matériaux métalliques en aciers au carbone ou faiblement alliés en contact avec des solutions très agressifs tel que  
5 les solutions d'acide chlorhydrique qui sont des milieux largement utilisé dans de nombreux procédés industriels de traitement de surface tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture. L'effet de l'addition de cette formulation extraite des déchets du bois de palmier dattier sur la corrosion d'acier en milieu acide HCl 1M est évalué par mesure de perte de masse et par analyse des  
10 courbes de polarisations potentiodynamiques. L'analyse des résultats obtenus montrent que l'action inhibitrice de cette formulation est de nature mixte. Elle a pour effet de diminuer la densité du courant anodique et cathodique. Il a été également observé que le pouvoir inhibiteur de corrosion de cette formulation augmente avec sa teneur en solution et avec le  
15 temps d'immersion.

15

20

25

30

35

3 0 DEC 2015

**DOMAINE TECHNIQUE :**

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou par une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans les procédés industriels tel que le raffinage du pétrole brut, le décapage ou le nettoyage à l'acide des matériaux sujets à des traitements ultérieurs, et aussi dans beaucoup de procédés pétrochimiques. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimique. L'utilisation des inhibiteurs pour protéger l'acier contre cet acide reste une méthode inévitable et très répandue pour empêcher le processus de dissolution du métal. Un grand nombre de composés organiques et inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion, mais les restrictions de plus en plus sévères liées à la haute toxicité des inhibiteurs inorganiques et organiques qui sont, depuis toujours les plus utilisés comme inhibiteurs de corrosion des aciers imposent de trouver des solutions plus respectables de l'environnement. La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation des produits naturels écologiques et inoffensifs a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares aux composés d'intérêt biologique et extraits végétaux. La présente invention concerne, en générale la valorisation industrielles des déchets végétaux solides et plus particulièrement ceux issus du bois de palmier dattier par leurs réutilisation comme source d'inhibiteurs de corrosion, écologiques qui garantissent une efficacité inhibitrice élevée à un faible prix pour la protection des aciers au carbone ou faiblement alliés en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique.

**ART ANTERIEUR :**

L'idée d'inhiber la corrosion par des produits naturels est très ancienne et remonte au moyen âge où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Des 1930, des extraits de plantes (tiges, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés comme des inhibiteurs de corrosion dans un bain de décapage d'acide sulfurique. Les protéines animales (produits par des industries de la viande et du lait) ont été également utilisées pour retarder la corrosion acide. Depuis l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est devenu une thématique de recherche en développement comme en témoigne le nombre annuel croissant de publications. Ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins,...) écologiques, aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir de très bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux métaux. Les premiers brevets enregistrés concernant l'utilisation des extraits de plantes comme des inhibiteurs naturels de corrosion étaient ceux de Von Fraunhofer et al. Leurs brevets US. N° 5435941 et 6602555 (1995 et 2003, respectivement) rapportent l'utilisation de l'extrait de tabac comme inhibiteur de corrosion qui se produit dans

les cellules galvanique qui s'établissent dans les zones d'union de métaux de différents potentiels électrochimiques. Ils ont montré que l'extrait de tabac inhibe la corrosion de ces cellules galvanique dans NaCl à 1% plus efficacement que l'addition de chromate de potassium, couramment utilisé avec d'autres inhibiteurs de corrosion.

Fraunhofer et al mentionnent aussi, dans leur brevet US. N° 0295728 (2008) intitulé « Coating Including Tobacco Products as Corrosion Inhibitors » que les revêtements, tels que les peintures contenant les extraits du tabac sous divers formes (feuilles, tiges, poudres, et extraits liquides) offrent une bonne protection contre la corrosion. L'invention concerne aussi des procédés de traitement et des formulations de différentes compositions pour les traitements de surface tels que le détartrage, le décapage et l'élimination des dépôts de surface et produits de corrosion. les résultats de cette étude montrent que la présence de tabac peut changer la nature des réactions de corrosion. Des études de polarisation potentiostatique indiquent que les réactions cathodique et anodiques sont polarisés par la présence de tabac en solution. Ces effets de polarisation de réaction se traduisent par un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles ce qui réduit les densités du courant cathodique et anodique et par suite la vitesse de corrosion.

Le brevet US. N° 0266502 (2011) de Jose Antonio da Cunha Ponciano Gomes et al. Intitulé « Use of fruit skin extracts as corrosion inhibitors and process for producing same » décrit également l'utilisation des extraits de peau de fruits et plus particulièrement ceux de la mangue, la noix de cajou et de l'orange, comme des inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone 1020 et également pour divers types d'acier et des métaux tels que le cuivre et les alliages de cuivre dans des milieux acide neutres ou basiques.

Un autre brevet MA. N° 33399 en 2012 de Lahcen Bammou et al. Intitulé « Huile essentielle d'armoise comme inhibiteur vert du fer blanc dans un milieu chlorhydrique » décrit le mécanisme d'action de l'huile d'armoise sur la corrosion du Fer blanc dans un milie HCl 0.5 M à l'aide des mesures électrochimiques quasi-stationnaire et transitoire. Les résultats tirés au terme de ce brevet montrent que le pouvoir inhibiteur de l'armoise dépasse 80% dès une concentration de 0.5 g/l.

#### **DESCRIPTION :**

Selon l'invention, on propose l'utilisation des déchets du bois de palmier (Phoenix L. dactylifera) qui constitue l'une des richesses végétales les plus abondantes au Maroc et qui de nos jours, restent inexploitées pour la protection contre la corrosion. En effet, Le palmier dattier (Phoenix dactylifera L.) constitue, pour les régions sahariennes et présahariennes du Maroc, l'élément essentiel de l'écosystème oasien. Il joue un important rôle, dû non seulement à son importance économique, mais aussi à son adaptation écologique permettant, d'une part, d'assurer une protection nécessaire à des cultures sous jacentes contre les vents chauds et secs, et d'autre part, de contribuer à la lutte contre l'ensablement. Cependant, Les matériaux issus de l'entretien périodique de ces palmiers génèrent des quantités importantes de déchets qui constituent une nuisance certaine pour l'environnement et un gaspillage de matière organique très utile. De nombreuses études ont démontré que ces déchets, riches en matière organique étaient des produits nobles et constituaient de nouvelles matières premières pour de

réutilisation comme source d'inhibiteurs de corrosion de matériaux métalliques. Ce qui permet également de trouver une solution éco-compatible en remplacement les produits (actuellement utilisés) souvent toxiques et dont l'usage est de plus en plus restreint.

125 Les exemples qui suivent, sont destinés à mieux faire comprendre l'invention et ses avantages.

### Exemple 1 : Preparation de l'extrait

130 On décrit ici la préparation de l'extrait des déchets du bois de palmier testé dans les exemples 2 et 3 plus bas.

La méthode de preparation de l'extrait consiste à ramasser les palmes sèches ainsi que le bois de taille ou même des branches cassées, les nettoyée de la terre et des autres herbes contaminantes, puis les broyer à l'aide d'un broyeur habituel comme celui utilisé actuellement pour la fabrication du composte. Ensuite, ces déchets broyés sont lavés à l'eau distillée et séché à l'air. 100 g d'échantillon séché sont soumis à l'action d'une solution de HCl 1M  
135 durant 24 heures à température ambiante, puis à ébullition avec reflux pendant 2 heures. L'extrait est alors obtenu après refroidissent et filtration de la solution. Le shéma 1 récapitule toutes les étapes de notre procédé d'extraction des déchets vegetaux issus du bois de palmier dattier.

140

### Exemple 2 : Test de corrosion par mesure de perte de masse

Létude de l'action inhibitrice de la formulation naturelle extraite des déchets du bois du palmier dattier décrite dans cette invention sur la corrosion d'acier en milieu HCl 1M par la  
145 méthode gravimétrique à été réaliser sur des échantillons d'acier de forme rectangulaire frottés avec du papier abrasif, rincées abondamment à l'eau bidistillé, dégraissés dans l'acétone puis séchées avant utilisation. Ces échantillons sont totalement immergés dans le système à tester (HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de l'extrait) durant 6 heures, celui-ci est continuellement aéré et maintenu à une température de 24°C. La  
150 vitesse de corrosion est alors évaluée en mesurant le changement de poids des échantillons métalliques sans et pour chaque concentration de l'inhibiteur. (La valeur, retenue, présentée dans le Tableau 1 correspond pour chaque essai à la perte de masse moyenne de trois échantillons). Dans ce tableau à été également indiqué le taux d'inhibtion de la corrosion de la formulation testé, et est déterminée par la relation suivante :

155

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100$$

Où  $W$  et  $W_{inh}$  sont, respectivement, les vitesses de corrosion en absence et en présence de la formulation extraite des déchets du bois du palmier dattier.

160

### Exemple 3 : Test de corrosion par mesures électrochimiques

Dans cet exemple on décrit la procédure expérimentale destinée à évaluer les vitesses de corrosion par une méthode électrochimique dite stationnaire (exploitation des courbes courant-tension). Ce sont des courbes concernant la mesure de la densité du courant obtenue

- 165 en mode potentiocinétique avec un vitesse de 30 mV/min autour du potentiel de corrosion. L'éprouvette destinée à cet essai se présente sous forme d'une tige de 1 cm<sup>2</sup> de section maintenue en place dans un embout cylindrique en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle constitue l'électrode de travail. Avant d'être plongée dans la solution corrosive, l'électrode est polie au papier abrasif, rincée à l'eau bidistillée, dégraissée dans l'acétone puis séchée.
- 170 Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation est constitué d'un potentiostat de type Amel 2053 muni d'un logiciel Junior Assist V 3, et d'une cellule thermostatée à double paroi surmontée d'un couvercle en téflon qui permet d'adapter un montage classique à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence au calomel saturé (ESC) et électrode auxiliaire en platine. Après deux temps d'immersion (30 mn et 3
- 175 heures) de ces électrodes dans le système à tester (HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de l'extrait) continuellement aéré et maintenu à une température de 24°C, les courbes de polarisation sont tracées et les vitesses de corrosion sont alors évaluées en mesurant les densités de courant sans et pour chaque concentration de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition de la corrosion de la formulation testée (E%) est alors déterminé par la relation :

180

$$E (\%) = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100$$

- Où  $I_{\text{corr}}^0$  et  $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. (Les courbes et les valeurs de densité de courant retenues, 185 présentées sur les Figures 1 et 2 et dans le Tableau 2 correspondent pour chaque essai d'au moins trois manipulations).

- L'analyse des résultats obtenus par la méthode gravimétrique et par la méthode électrochimique stationnaire montrent que la corrosion d'acier est réduite pour toutes les concentrations de la formulation utilisées dans cette invention. Il a été également observé que 190 la vitesse de corrosion déterminée par les deux méthodes diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration. L'efficacité inhibitrice a été estimée égale à 74 %, même à très faible concentration et atteint 86 % lorsque sa concentration s'élève de 2 à 6 % (v/v). Ces performances remarquables peuvent être liées à l'effet de synergie due aux nombreuses molécules organiques contenues dans cette formulation. De plus, il ressort de la comparaison 195 des courbes de polarisation de la figure 2 que la présence de cette formulation a un effet favorable sur la stabilité dans le temps. Un bon accord est observé entre les résultats gravimétriques et ceux issus des mesures électrochimiques.

## REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé pour limiter la corrosion d'acier dans des milieux corrosive d'acide chlorhydrique caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'inhibiteur de corrosion écologique, une formulation naturelle biodégradable et non toxique extraite des déchets du bois du palmier dattier.
- 2/ Procédé selon la revendication 1 dans lequel une macération des déchets du bois du palmier dattier sous l'action d'une solution de HCl 1M est effectuée durant 24 heures à température ambiante. L'extraction de la formulation est ensuite poursuivie par ébullition avec reflux pendant 2 heures.
- 3/ Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la Formulation utilisée est efficace pour différentes concentration, exprimé en volume de formulation contenu dans 100 ml de la solution corrosive, comprise entre 2 et 6%, de préférence 6%.
- 4/ Procédé selon les revendications 1,2 et 3, caractérisée en ce que l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de la formulation garde sa performance et se renforce avec le temps d'immersion dans les milieux corrosive d'acide chlorhydrique.
- 5/ Formulation pour la protection contre la corrosion selon les revendication 1 à 4, caractérisée en ce que la la formulation assure une très bonne protection des matériaux métalliques en aciers au carbones ou faiblement alliés en contact avec des solutions très agressifs d'acide chlorhydrique largement utilisé dans de nombreux procédés industriels de traitement de surface.

## Description des Tableaux, Schémas et Figures

**Tableau 1:** Resultats des essais de corrosion par mesure de perte de masse.

**Tableau 2 :** Resultats des essais de corrosion par mesures électrochimiques.

**Schéma 1 :** Procédé d'extraction de la formulation à partir des déchets du bois de palmier.

5 **Figure 1 :** Influence de l'ajout de la formulation sur les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans la solution corrosive d'acide chlorhydrique 1M.

**Figure 2 :** Effet du temps d'immersion sur les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans la solution corrosive d'acide chlorhydrique 1M en présence de 6% en volume de la formulation inhibitrice.

10

**Tableau 1 :**

Formulation extraite % (v/v)	$\Delta m$ (mg cm <sup>-2</sup> )	W(10 <sup>-2</sup> mg cm <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	E (%)
0% dans HCl 1M	3,48	0,58	
2% dans HCl 1M	0,91	0,15	74,13
4% dans HCl 1M	0,66	0,11	81,03
6% dans HCl 1M	0,48	0,08	86,20

**Tableau 2 :**

Formulation extraite % (v/v)	Densité de courant (μA/cm <sup>2</sup> )	Potentiel (Volt /ECS)	E (%)
0% dans HCl 1M	145,64	-0,493	
2% dans HCl 1M	37,85	-0,489	74,01
4% dans HCl 1M	28,13	-0,486	80,68
6% dans HCl 1M	19,84	-0,487	86,37

15

**Schéma 1 :**

20

25

30

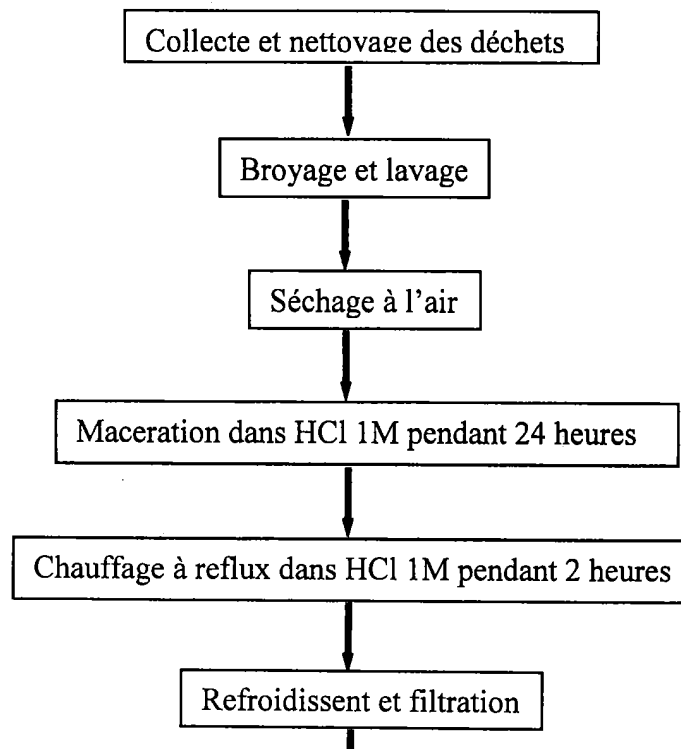




Figure 1 :

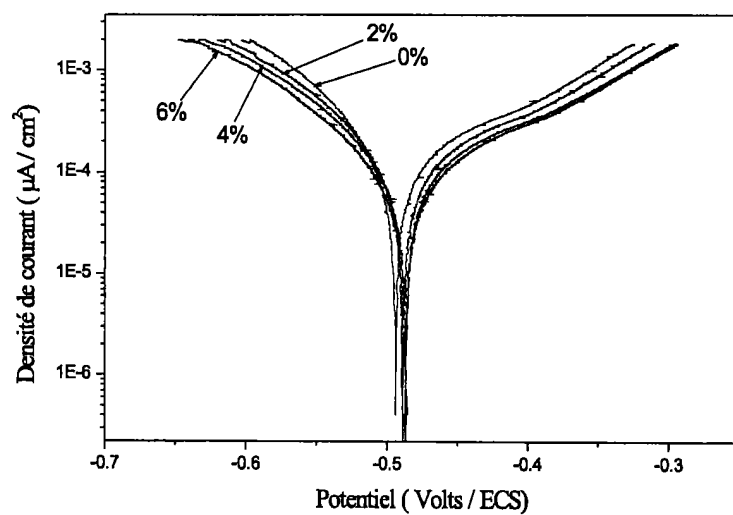
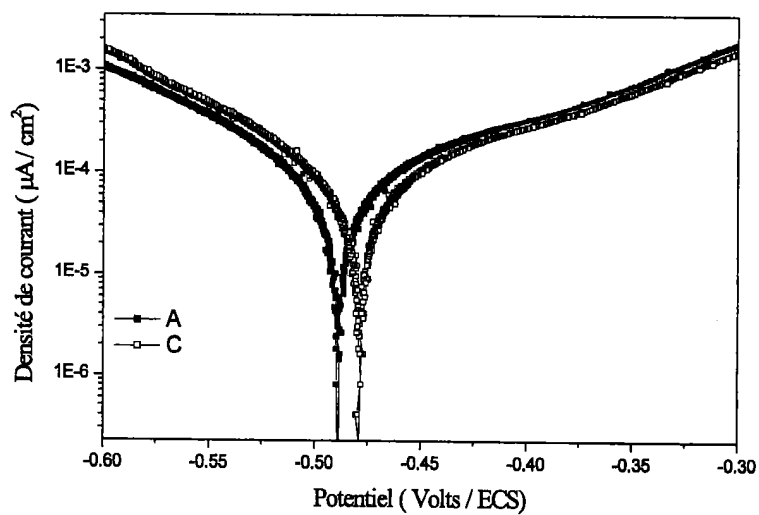


Figure 2 :



ROYAUME DU MAROC  
\*\*\*\*\*  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION  
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 37060	Date de dépôt : 23/05/2014
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA	
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'INHIBITEUR DE CORROSION NON TOXIQUE A PARTIR DU BOIS DE PALMIER DATTIER	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C23F11/04, C23F11/10	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 28/09/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

**Partie 1 : Considérations générales**

**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
  - Description/ Description limitée  
Pages
  - Revendications
  - Planches de dessin  
Pages
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
  - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
  - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

**Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**

**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

D1: SAVIOUR UMOREN et al "Natural Products for Materials Protection: Inhibition of Mild Steel Corrosion by Date Palm Seed Extracts in Acid Media" ; Industrial & Engineering Chemistry Research

D2: Husnu Gerengi "Anticorrosive Properties of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Fruit Juice on 7075 Type Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution" ; Industrial & Engineering Chemistry Research

### 1. Nouveauté (N)

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-5, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### 2. Activité Inventive (AI):

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue une étude pour l'évaluation d'extrait de graine de palmier dattier comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans des solutions d'acide chloridrique (HCl) 1M et 0.5M d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

L'objet de la revendication 1 diffère de document D1 en ce que l'inhibiteur de corrosion est un extrait à partir des déchets du bois du palmier dattier suite à une macération.

Le problème technique que la présente demande se propose de résoudre est considéré comme étant une formulation naturelle non toxique extraite de déchets du bois du palmier dattier utilisée comme inhibiteur de corrosion dans une solution d'acide HCl 1M.

La solution proposée par la présente demande n'étant pas évidente à l'homme de métier à l'égard de l'art antérieur. Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Par la suite, les revendications 2-5 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

### 3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.