

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 40647 A1

(51) Cl. internationale :
**A01N 53/00; C23F 11/12;
C02F 5/10**

(43) Date de publication :
31.12.2018

(21) N° Dépôt :
40647

(22) Date de Dépôt :
12.06.2017

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITÉ IBN TOFAIL , (MA)

(72) Inventeur(s) :
**IGOUZAL MOHAMMED ; EL HOUSNI LHOSSAINE ; EBN TOUHAMI
MOHAMMED ; DKHIRECHE NADIA ; GALAI MOUHSSINE**

(74) Mandataire :
IGOUZAL MOHAMMED

(54) Titre : **NOUVELLE FORMULATION POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DES CIRCUITS
DE REFROIDISSEMENT INDUSTRIEL EN CUIVRE CONTRE LA CORROSION,
L'ENTARTRAGE ET LA BIOCORROSION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la protection du cuivre des circuits de refroidissement contre la corrosion, l'entartrage, et l'encrassement biologique par l'utilisation d'une nouvelle formulation de traitement des eaux. Cette formulation comporte le gluconate de sodium (GS), comme inhibiteur de corrosion et d'entartrage, et la perméthrine (pMT) utilisée comme biocide pour lutter contre le développement des microorganismes.

Nouvelle formulation pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement industriel en cuivre contre la corrosion, l'entartrage et la biocorrosion.

Abrégé

La présente invention concerne la protection du cuivre des circuits de refroidissement contre la corrosion, l'entartrage, et l'encrassement biologique par l'utilisation d'une nouvelle formulation de traitement des eaux. Cette formulation comporte le gluconate de sodium (GS), comme inhibiteur de corrosion et d'entartrage, et la perméthrine (PMT) utilisée comme biocide pour lutter contre le développement des microorganismes.

Mots clés:

Corrosion et entartrage, Encrassement biologique, Inhibition, Circuits de refroidissement à base de cuivre, Gluconate de sodium, perméthrine, Etude électrochimique, MEB/EDX.

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine du traitement de l'eau des circuits de refroidissement industriel en cuivre contre la corrosion, l'entartrage et la biocorrosion.

Etat antérieur:

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans divers domaines industriels en particulier dans les circuits de refroidissement en raison de leurs propriétés intéressantes notamment la conductivité électrique, la conductivité thermique élevées, la bonne soudabilité chimique et surtout la bonne tenue à la corrosion. Malgré ces propriétés, ces matériaux peuvent subir une dégradation significative (corrosion, entartrage, biocorrosion) dont les formes et les caractéristiques diffèrent selon plusieurs paramètres: composition du milieu, composition de l'alliage, température, pH...

Afin de minimiser les dégâts causés par la dégradation des matériaux utilisés dans les circuits de refroidissement, de nombreuses formulations ont été développées pour les protéger. Ces formulations se comportent principalement des inhibiteurs de corrosion et d'entartrage aussi bien que des biocides pour lutter contre la prolifération des microorganismes. Les inhibiteurs de corrosion ont l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre et ayant un coût peu élevé. Cependant, chaque cas de corrosion reste un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Ramesh & Rajeswari (*S. Ramesh and S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, Corrosion. Science, 47 (2005) 151-169*) ont développé des formulations complexes composées d'inhibiteurs de corrosion à base de triazole et du bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB), un biocide non oxydant, pour lutter contre la corrosion et la biocorrosion de l'acier, du cuivre et du laiton dans l'eau des circuits de refroidissement. Cette étude a montré que le CTAB joue le rôle d'un inhibiteur de corrosion et a une action inhibitrice contre le développement bactérien lorsqu'il est ajouté à une concentration de 15-20 ppm.

Kartsonakis et al. (*I. A. Kartsonakis, E. P. Koumoulos, A. Karantonis, C. A. Charitidis, S. Dessypris, and A. Monos, "Study of corrosion of copper in industrial cooling systems," International Journal of Structural Integrity, vol. 6, pp. 617-635, 2015*) ont étudié la corrosion du cuivre dans les circuits de refroidissement industriels par l'utilisation de 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et la benzotriazole (BTA). Ils ont montré que l'ajout de ces deux composés diminue la corrosion du cuivre, et présente une très bonne efficacité inhibitrice manifestée par la formation d'un dépôt complexe relativement compact à la surface métallique formé principalement des atomes d'azote et de soufre qui sont les principaux constituants des deux inhibiteurs.

A l'échelle de notre laboratoire, le brevet *WO2013085374 (A1)* présente une formulation à base de gluconate de sodium, en tant qu'inhibiteur de corrosion et d'entartrage, et de bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB) pour lutter contre la prolifération des microorganismes. Les résultats obtenus ont montré que la formulation présente une meilleure performance d'inhibition pour la corrosion, l'entartrage et la biocorrosion de l'acier ordinaire dans les eaux des circuits de refroidissement.

Exposé de l'invention

L'objectif de la présente invention, est la mise en œuvre d'une nouvelle formulation pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement à base du cuivre contre la corrosion, l'entartrage et la biocorrosion, ainsi que l'étude de l'effet d'un certain nombre de paramètres opératoires pertinents sur l'efficacité inhibitrice. La formulation proposée renferme principalement:

Le gluconate de sodium (SG) comme inhibiteur de corrosion ($M = 218.1371 \pm 0.0077$ g / mol, point de fusion = 175 °C, soluble dans l'eau). C'est un composé organique commercial dont la structure est représentée sur la Figure 1. Ce composé 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. Le gluconate de sodium est ainsi employé systématiquement dans de nombreuses industries comme les adjuvants pour bétons et mortiers, la détergence industrielle, le dégraissage de surfaces métallique et autres applications publiées et brevetées à l'échelle de notre laboratoire : (*L. Elhousni, M. Galai, F.Z. ElKamraoui, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, R. Touri, D. Chebabe, M. Sfaira, A. Zarrouk, "Study of sodium gluconate and cetyltrimethyl ammonium bromide as inhibitor for copper in Moroccan industrial cooling water systems" J. Mater. Environ. Sci. 7 (7) (2016) 2513-2525*), (*H. Larhzil, M. Cissé, R. Touri, M. Ebn Touhami and M. Cherkaoui, Electrochimica Acta 53, 2, 1 (2007) 622-628*), (*Brevet FR2754831*).

La perméthrine (PMT) ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$, liquide très visqueux à température ambiante, $M=391.288$ g/mol, température de fusion = 34 à 39 °C, température d'ébullition = 290 °C, solubilité dans l'eau = 0.2 mg/l à 20 °C): C'est une pyréthrianoïde de première génération dont la structure chimique est représentée sur la Figure 2. Elle est approuvée en tant que substance active autorisée dans l'union européenne et généralement utilisée dans des produits biocides pour la protection du bois et comme insecticide (*Règlement d'exécution (UE) n ° 1090/2014 de la Commission du 16 octobre 2014 approuvant la PMT en tant que substance active existante destinée à être utilisée dans les produits biocides des types de produits 8 et 18 Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE*). La PMT est aussi utilisée pour la destruction des nids de guêpes et de fourmis dans les habitations et

pour le traitement de la gale et dans d'autres applications brevetées à l'échelle internationale (WO9747198A1, CN101019551A).

L'inhibition de la corrosion est évaluée par des méthodes électrochimiques transitoires et stationnaires. Le tracé des courbes de polarisation en mode potentiodynamique est obtenu en appliquant, à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat (PGZ100), différents potentiels. La détermination des paramètres électrochimiques (Intensité de courant de corrosion (i_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente du Tafel anodique (β_a) et la pente du Tafel cathodique (β_c) à partir des courbes de polarisation, se fait à l'aide d'une régression non linéaire selon l'équation de Stern-Geary après correction de la chute ohmique. L'efficacité inhibitrice est définie par l'équation suivante :

$$\eta_{pp} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \times 100$$

Où i_0 et i_{inh} sont les intensités du courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Pour la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique, les mesures ont été effectuées avec une amplitude du signal égale à 10 mV.rms et avec un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz.

Les résultats sont analysés à l'aide d'un circuit électrique équivalent utilisant le logiciel EC-Lab. L'efficacité inhibitrice est évaluée selon l'équation suivante :

$$\eta_{SIE} = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100$$

Où R_p^0 et R_p sont les résistances de polarisation sans et avec inhibiteur, respectivement.

La détermination de la nature du film formé à la surface métallique immergé dans la solution corrosive en absence et en présence des différents inhibiteurs a été réalisée par observation au microscope électronique à balayage (MEB).

La Figure 3 représente le dispositif classique utilisé pour évaluer la corrosion du cuivre. Il comporte un Potentiostat(P)/Galvanostat(G) de type PGZ 100 piloté par un ordinateur (Logiciel VOLTALAB master 4.0) et une cellule électrochimique cylindrique surmontée d'un couvercle en téflon qui permet de placer une électrode de référence (ER) de type Ag/AgCl, une contre électrode (CE) constituée d'un fil de platine et une électrode de travail (ET) en cuivre dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1. Les échantillons du cuivre sont préparés avant immersion dans les solutions, par un polissage mécanique au papier abrasif (de granulométrie de 100 à 1200) rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

Le milieu objet de cette étude, est une eau d'appoint utilisée dans les circuits de refroidissement, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 2. La valeur du pH et de la conductivité ionique de la solution sont respectivement de 8.3 et 1803 $\mu\text{S/cm}$. La température de l'électrolyte est fixée à 32

°C pour se rapprocher aux conditions réelles de fonctionnement des circuits de refroidissement Marocains.

La Figure 4 représente les diagrammes d'impédance électrochimique, pour le cuivre immergé dans la solution corrosive avec ajout du GS à différentes concentrations. Nous remarquons que la résistance de polarisation, qui est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, augmente avec la concentration de GS. Ceci suggère que ce composé exerce un effet protecteur efficace sur la corrosion du cuivre avec une efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de 92 % à 10^{-3} M.

Afin de lutter contre le développement des micro-organismes nous avons choisi le biocide PMT largement utilisé dans d'autres applications industrielles comme cité précédemment. A cet effet, nous avons testé sa performance vis-à-vis de la corrosion du cuivre des conduites des circuits de refroidissement objet de notre étude.

La Figure 5 représente les courbes de polarisation à différentes concentrations en PMT, le maximum d'efficacité inhibitrice de l'ordre de 82%, est obtenu à une concentration de 5×10^{-4} M.

D'autre part, pour examiner l'effet de l'ajout du biocide PMT sur l'efficacité inhibitrice de GS, nous avons effectué un tracé des courbes de polarisation stationnaire et des mesures d'impédance électrochimique pour le cuivre immergé dans la solution corrosive sans et avec formulation (10^{-3} M en GS + 5×10^{-4} M en PMT). Nous remarquons que la synergie entre le GS et la PMT est de nature coopérative et l'efficacité inhibitrice atteint 99 % (Tableau 3). Nous remarquons également que la formulation a un caractère d'un inhibiteur mixte (Figure 6). Pour s'assurer d'avantage de la performance de cette formulation, des diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés dans les mêmes conditions (Figure 7). Nous notons également que l'ajout du PMT au GS a augmenté clairement la résistance de polarisation R_p (Tableau 4), qui passe de 96.9 $K\Omega \text{ cm}^2$ en présence de GS seul à 382 $K\Omega \text{ cm}^2$ en présence de GS avec la PMT avec une efficacité inhibitrice qui passe de 92 % à 99 %. Ces résultats confirment ceux obtenus par le tracé des courbes de polarisation stationnaire.

Nous avons étudié également l'effet de ce désinfectant (PMT) et de notre formulation, sur le développement des micro-organismes, dans les eaux des circuits de refroidissement. A cet effet, nous avons effectué des essais biologiques par la méthode de diffusion en gélose en absence et en présence de PMT seul à la même concentration utilisée dans le traitement des circuits (5×10^{-4} M), et de la formulation (10^{-3} M en GS + 5×10^{-4} M en PMT). Les résultats obtenus ont montré que ce composé exerce un effet efficace contre la croissance bactérienne par rapport au témoin (Figure 8).

Afin de compléter l'étude et s'assurer de l'efficacité de notre formulation pour les traitements des eaux des circuits de refroidissement à base du cuivre, nous avons étudié l'effet des paramètres opératoires sur sa performance. La Figure 9 regroupe les diagrammes d'impédance électrochimique obtenue, au potentiel de corrosion, en présence de la formulation à différents temps d'immersion. Nous notons que l'augmentation du temps d'immersion a augmenté la résistance de polarisation. Ceci est justifié par le renforcement des propriétés inhibitrices de la couche formée à la surface métallique et par conséquent

une amélioration de la résistance à la corrosion du cuivre. Ainsi, en présence de la formulation la résistance de polarisation atteinte après 24 h d'immersion a une valeur de $990,7 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ (une efficacité de 99%).

Par ailleurs, la température du milieu corrosif, qui constitue un paramètre essentiel dans le fonctionnement des circuits de refroidissement, a également été prise en compte. Nous avons effectué des essais par le tracé des courbes de polarisation pour le cuivre émergé dans la solution corrosive en présence de la formulation à différentes températures comprises entre 305 et 335 K (Figure 10). Nous notons que même à une température de 335 K, la formulation garde son efficacité inhibitrice qui est de l'ordre 95 %.

D'autre part, le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique pour le cuivre émergé dans la solution corrosive sans et avec la formulation à différentes valeurs du pH, comprises entre 6.5 et 10, confirment clairement que l'efficacité inhibitrice de notre formulation reste pratiquement constante (entre 98 et 99 %) dans cette gamme du pH (Figures 11).

Pour acquérir des informations sur le mode d'action et s'assurer davantage de l'intérêt industriel de notre formulation, nous avons étudié l'impact des produits de corrosion et d'entartrage, formés au cours du temps, sur son pouvoir inhibiteur. Pour cela, nous avons examiné l'effet de l'ajout de notre formulation sur le comportement du cuivre après son attaque avec un maintien préalable de 300 h dans la solution corrosive en absence de la formulation. Les résultats illustrés dans la Figure 12 montrent que la présence de ladite formulation assure une bonne protection en dépit de la présence des produits de corrosion et d'entartrage sur la surface du cuivre. La résistance de polarisation s'améliore pour atteindre une valeur de $1432 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ avec une efficacité inhibitrice qui atteint 97%. Ceci montre que les molécules de la formulation s'adsorbent même sur une surface déjà recouverte des produits de corrosion et d'entartrage.

Afin d'évaluer le potentiel d'inhibition de notre formulation, nous avons choisi un autre milieu plus agressif. La Figure 13 représente les diagrammes d'impédances électrochimiques obtenus pour le cuivre émergé dans la solution corrosive en présence de la formulation à différentes concentrations en ions Cl^- . L'analyse de ces diagrammes montre que la résistance de polarisation diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en ions Cl^- , avec une efficacité inhibitrice qui atteint 98 %. Ceci montre que la formulation garde sa performance en termes d'inhibition même dans des solutions très agressives.

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface du cuivre après 24 heures d'immersion en absence et en présence de la formulation (Figure 14) montre clairement qu'en absence de la formulation il y a la formation d'un film épais de produits de corrosion et d'entartrage (Micrographie (a)). En présence de la formulation, l'examen de la surface du cuivre (Micrographie (b)) montre qu'elle est exempte de tout produit de corrosion et d'entartrage.

L'analyse de la surface après 24 h d'immersion, dans l'eau d'appoint à 50 °C par EDX (Figure 15a), montre que la couche formée est composée de plusieurs éléments responsables du dépôt de produits de corrosion et d'entartrage comme il est indiqué précédemment. La Figure 15b montre qu'il y a une diminution des pics relatifs à l'entartrage (Ca, Mg, S, O, C...) et une diminution du pic de carbone et d'oxygène avec une efficacité inhibitrice d'entartrage de l'ordre de 95%, et une forte augmentation du pic du cuivre relatif au substrat, indiquant que la surface est exempte de tous produits de corrosion et d'entartrage. D'autre part, nous remarquons l'apparition des pics relatifs au carbone et à l'oxygène qui sont les principaux constituants des molécules de la formulation, témoignant ainsi son adsorption en formant un film protecteur à la surface du cuivre.

L'analyse de la surface après 16 jours d'immersion, à 32 °C, dans l'eau d'appoint en absence et en présence de la formulation est montrée sur la Figure 16. En absence de la formulation, nous constatons l'apparition des pics relatifs aux produits de corrosion et d'entartrage comme il est indiqué précédemment. En présence de la formulation, nous notons la disparition des pics relatifs à la formation des produits de corrosion et d'entartrage comme dans le cas du PMT seul. Nous notons également qu'il y a une forte augmentation du pic relatif au cuivre en comparant avec celui du témoin ($2\theta \approx 50^\circ$) indiquant que la surface est exempte de tous produits de corrosion et d'entartrage.

Ces résultats confirment les bonnes propriétés inhibitrices de la formulation obtenue vis-à-vis de la corrosion, l'entartrage et le développement des microorganismes des circuits de refroidissement à base du cuivre.

REVENDEICATIONS:

- 1-Formulation pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement à base du cuivre contre la corrosion, l'entartrage et l'encrassement biologique, contenant un inhibiteur de corrosion biodégradable: le gluconate de sodium avec une concentration de 10^{-5} M à 10^{-2} M et le biocide perméthrine avec une concentration de 10^{-5} M à 10^{-3} M.
- 2-Formulation selon la revendication 1 caractérisée, par le fait qu'elle donne une efficacité inhibitrice supérieure à 90 %.
- 3- Formulation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que pour un mélange contenant 10^{-3} M en gluconate de sodium et 5×10^{-4} M en PMT dans une eau d'appoint, l'efficacité inhibitrice est de l'ordre de 99% et la résistance de polarisation est de $407,8 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ après 1 heure d'immersion et de $990,7 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ après 24 h d'immersion.
- 4- Formulation selon les revendications 1 et 3, caractérisée par le fait que son efficacité inhibitrice n'est pas affectée par une augmentation de la température entre 305 et 335K (l'efficacité est de 95% pour la température maximale de 335 K).
- 5- Formulation selon les revendications 1 et 3, caractérisée par le fait que son efficacité inhibitrice est entre 98 et 99 % pour un PH compris entre 6.5 et 10.
- 6- Formulation selon les revendications 1 et 3, caractérisée par le fait que son ajout dans l'eau de refroidissement de circuit en cuivre, préalablement attaqué durant 300 h dans une solution corrosive en absence de la formulation, donne une efficacité inhibitrice de 97%.
- 7- Formulation selon les revendications 1 et 3, caractérisée par le fait qu'elle est utilisable dans des eaux d'appoint moins agressives telle que l'eau potable ou des eaux d'appoint plus agressives telle que l'eau à des concentrations élevées en ions chlorure corrosive (300 ppm à 1200 ppm). Pour l'eau la plus corrosive agressive (concentration en Cl^- de 1200 ppm), la résistance de polarisation ne diminue pas et l'efficacité inhibitrice atteint 98 %.
- 8- Formulation selon les revendications de 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle est non toxique et pouvant être utilisée dans différents environnements d'applications industrielles.

LISTE DES TABLEAUX:**Tableau 1:** Composition chimique du cuivre utilisé.

Eléments	Zn	Pb	P	Mn	Fe	Ni	Si	Mg
%	0.0031	0.0022	0.0008	<0.0004	0.0022	0.0054	<0.0005	0.0002
Eléments	Cr	Te	As	Sb	Cd	Bi	Ag	Co
%	<0.0003	0.0073	<0.0002	<0.0005	<0.0002	<0.0005	0.0014	<0.0010
Eléments	Al	S	Zr	Au	B	Ti	Se	Cu
%	<0.0005	<0.0002	<0.0003	<0.0005	<0.0004	<0.0002	<0.0002	99.976

Tableau 2: Composition chimique de l'eau d'appoint utilisé dans circuits de refroidissement.

Elements	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₂ ⁻
Conc (mg/l)	300	130	284	0.7	0.1	0.77	80	67	193	7	3.7

Tableau 3: Paramètres électrochimiques associés aux courbes de polarisation stationnaire de la Figure 6.

	Conc. M	E_{corr} mV/Ag/AgCl	i_{corr} $\mu A cm^{-2}$	β_c mV/dec	β_a mV/dec	η_{PP} %
Témoin	00	-24	8.44	95	-120	-
GS	10^{-3}	-29	0.38	-150	104	95
PMT	5×10^{-4}	-156	1.5	-124	105	82
GS+PMT	$10^{-3} + 5 \times 10^{-4}$	-58	0.1	-205	124	99

Tableau 4: Paramètres électrochimiques issus des diagrammes d'impédance électrochimique de la Figure 7.

	Conc. M	R_s Ωcm^2	C_{ad} $\mu F cm^{-2}$	R_{ad} $K\Omega cm^2$	C_{dl} $\mu F cm^{-2}$	R_{ct} $K\Omega cm^2$	R_p $K\Omega cm^2$	η_{SIE} %
Témoin	00	123	50	1.0	140	7.2	8	-
GS	10^{-3}	459	5	4.4	18	92.7	96.9	92
PMT	5×10^{-4}	165	13	7.1	58	37.9	44.8	82
GS+PMT	$10^{-3} + 5 \times 10^{-4}$	214	2.5	102.4	24	280	382	99

R_s : Résistance de la solution, C_{ad} : Capacité des espèces adsorbées à la surface de l'électrode, R_{ad} : résistance des espèces adsorbées à la surface de l'électrode, C_{dl} : Capacité de la double couche, R_{ct} : Résistance de transfert de charge et R_p : Résistance de polarisation

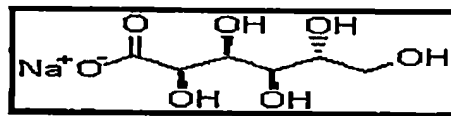
LISTE DES FIGURES:

Figure 1: Structure chimique du gluconate de sodium (GS)

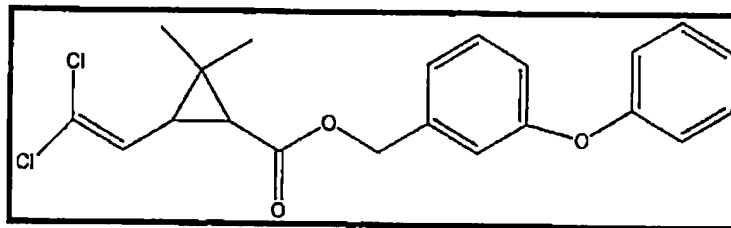


Figure 2: Structure chimique du biocide PMT.

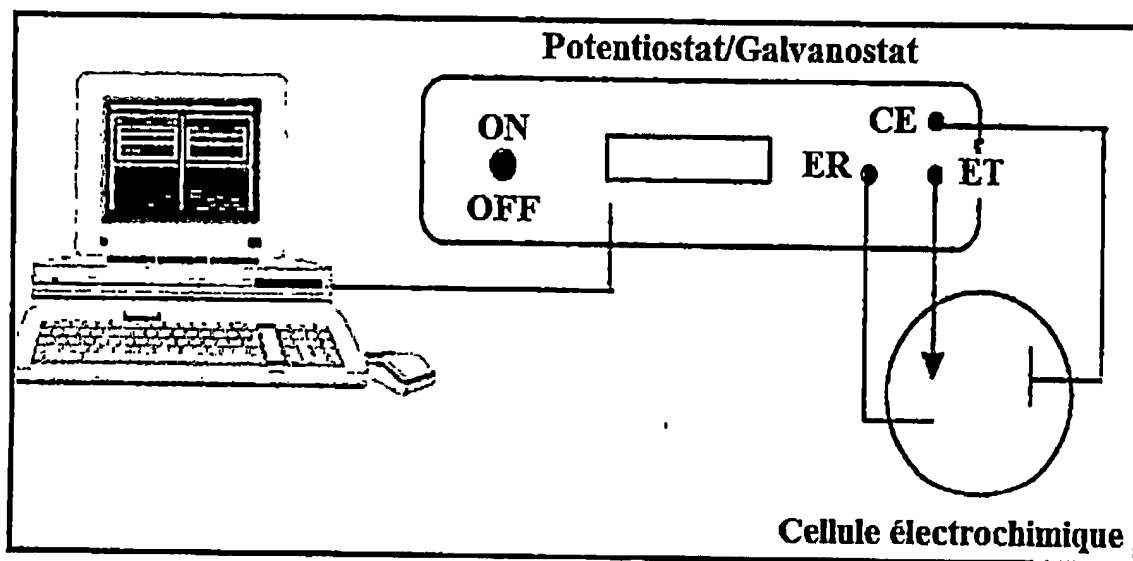


Figure 3: Dispositif d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

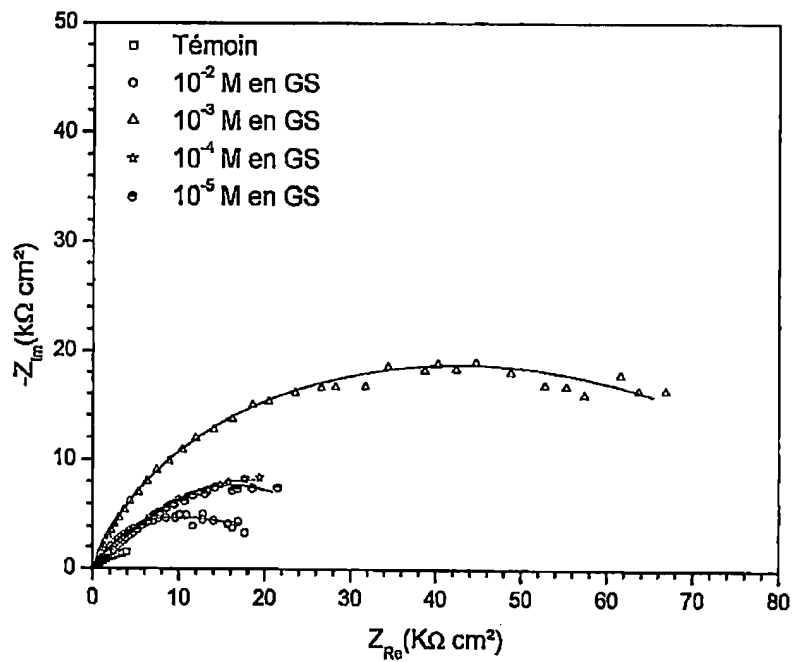


Figure 4: Diagrammes d'impédance obtenus pour le cuivre immergé dans la solution corrosive à différentes concentrations en Gluconate de sodium (GS).

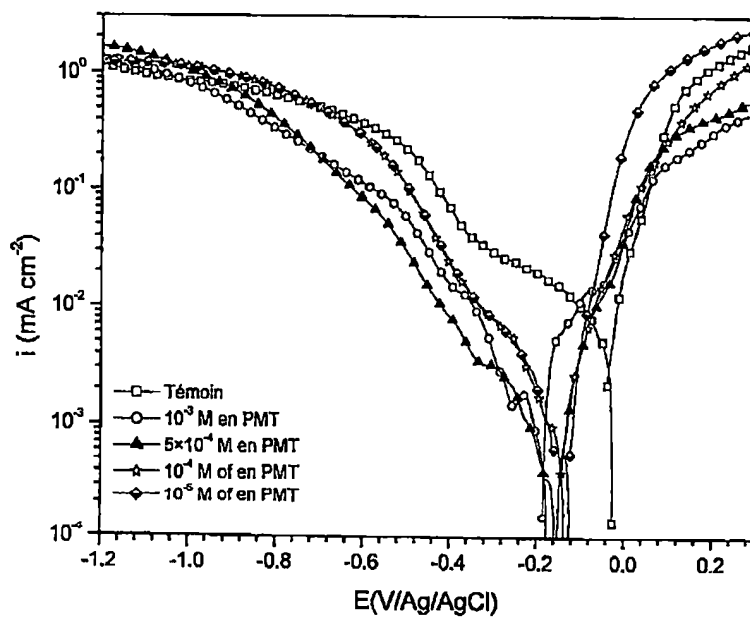


Figure 5: Courbes de polarisation stationnaire obtenues pour le cuivre immergé dans la solution corrosive aux différentes concentrations en PMT.

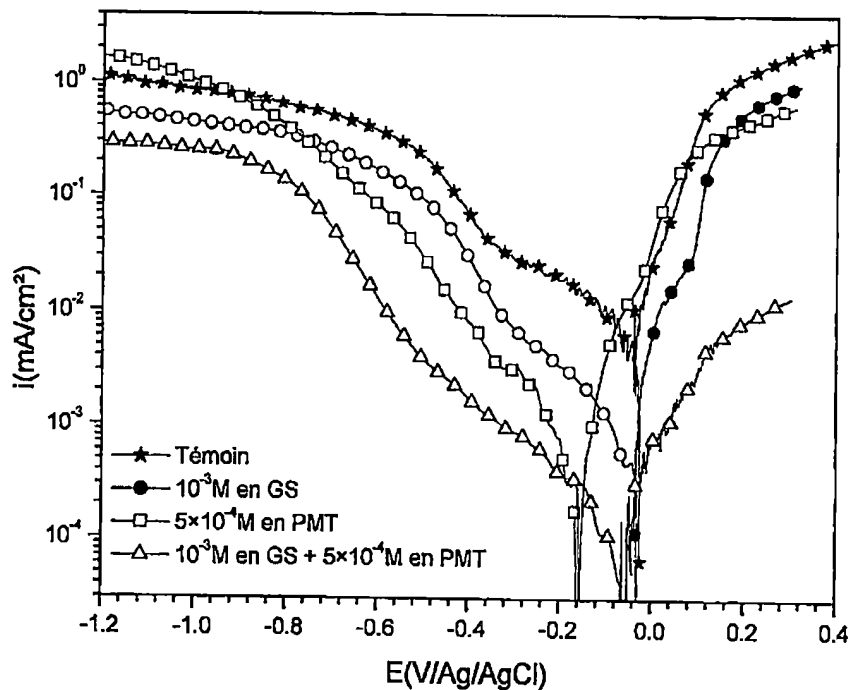


Figure 6: Courbes de polarisation stationnaire obtenues pour le cuivre immergé dans la solution corrosive contenant 10^{-3} M en GS sans et avec 5×10^{-4} en PMT.

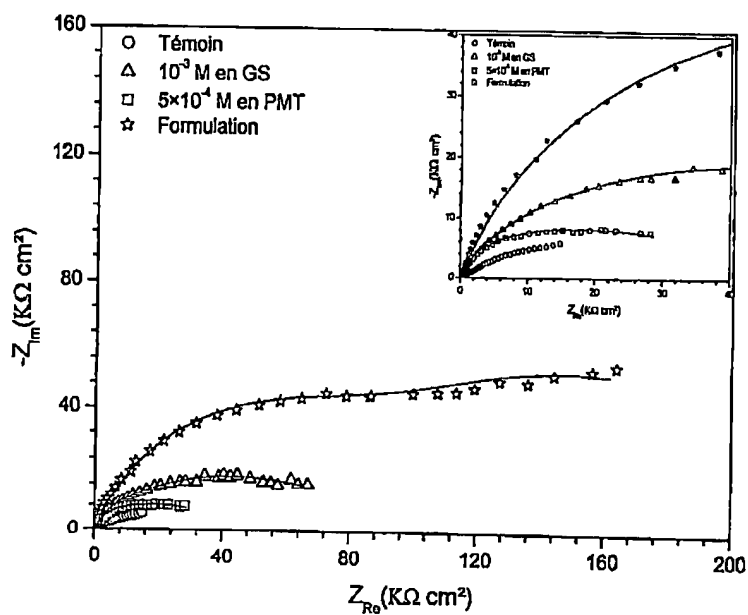


Figure 7: Diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans la solution corrosive contenant 10^{-3} M en GS sans et avec 5×10^{-4} en PMT.

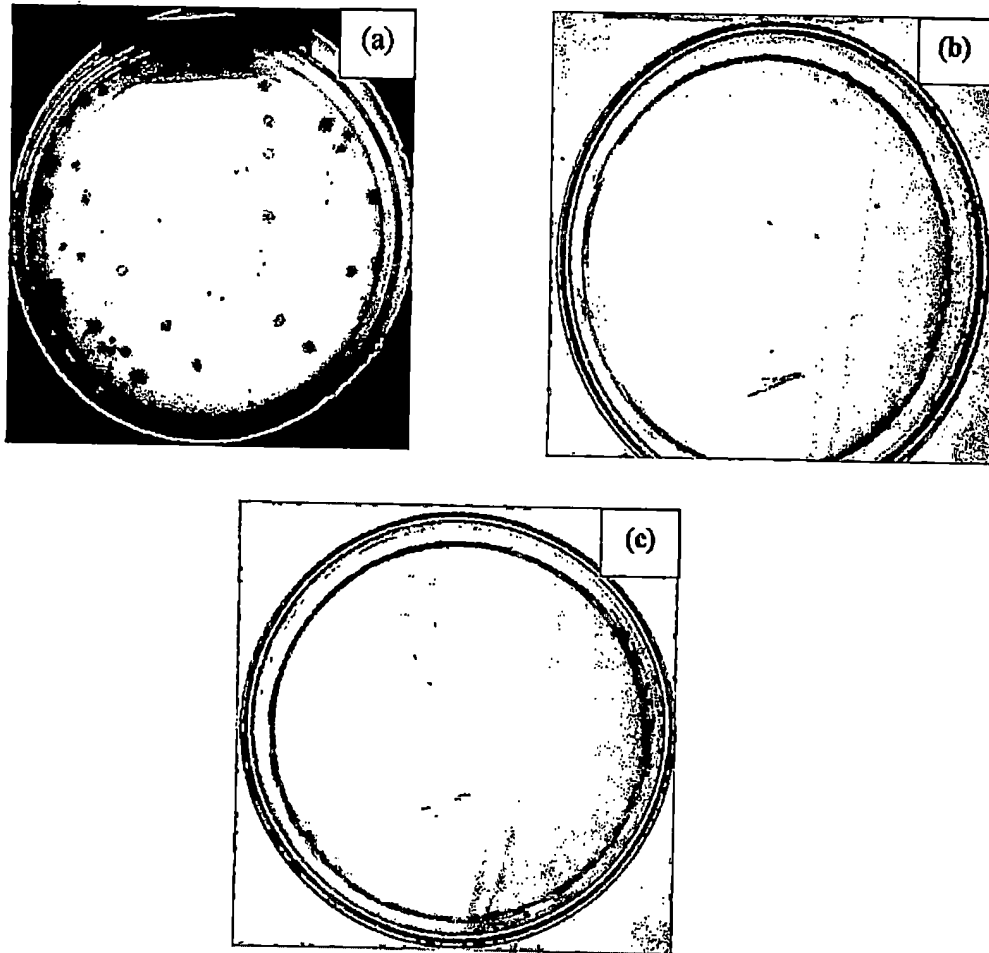


Figure 8: Essais biologiques par la méthode de diffusion en gélose (a) en absence (b) en présence de 5×10^{-4} M en PMT, et (c) en présence de la formulation (10^{-3} M en GS + 5×10^{-4} M en PMT).

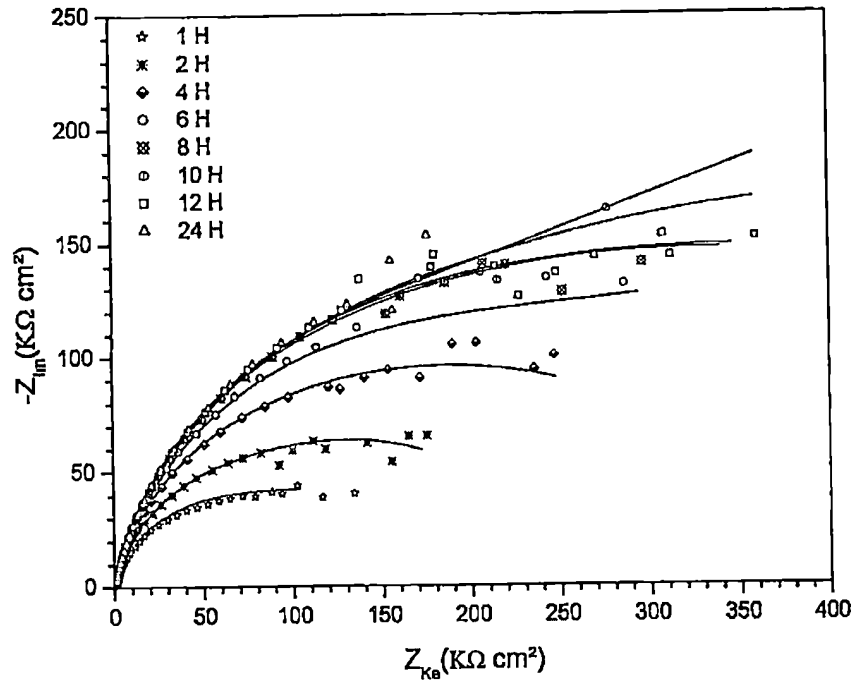


Figure 9: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le cuivre immergé dans la solution corrosive avec formulation (10⁻³ M en SG + 5×10⁻⁴ M en PMT) aux différents temps d'immersion.

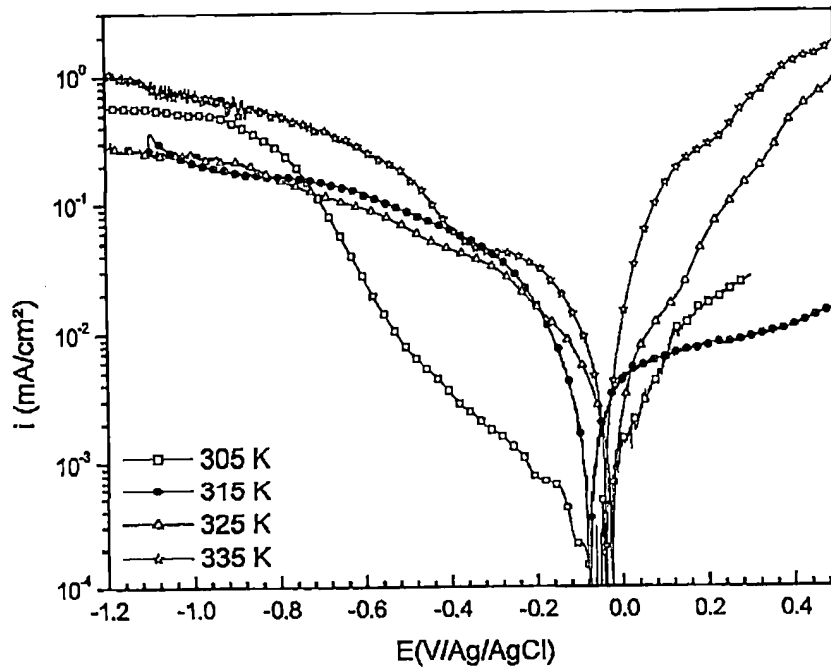


Figure 10: Courbes de polarisation stationnaire obtenues pour le cuivre immergé dans la solution avec formulation (10⁻³ M en SG + 5×10⁻⁴ M en PMT) aux différentes températures.

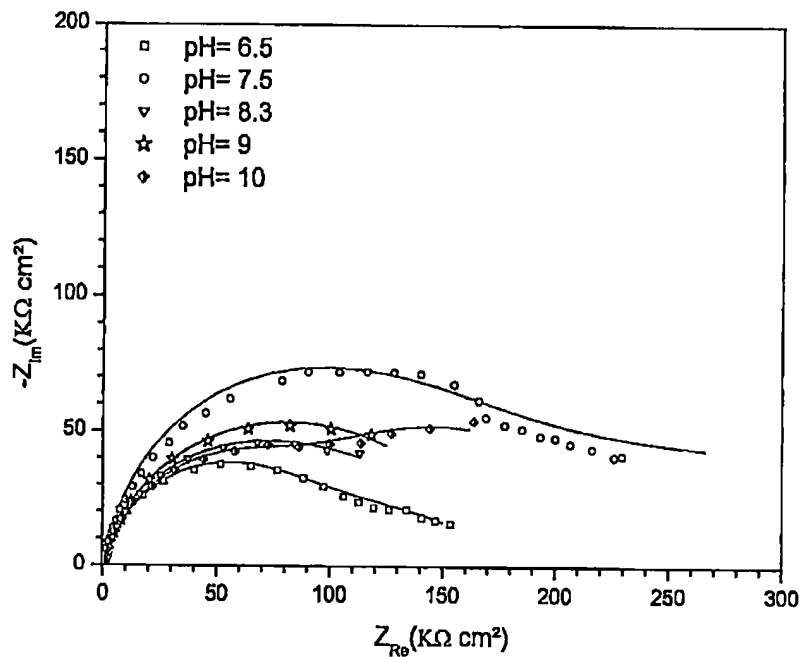


Figure 11: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le cuivre immergé dans la solution avec formulation (10^{-3} M en SG + 5×10^{-4} M en PMT) aux différentes valeurs du pH.

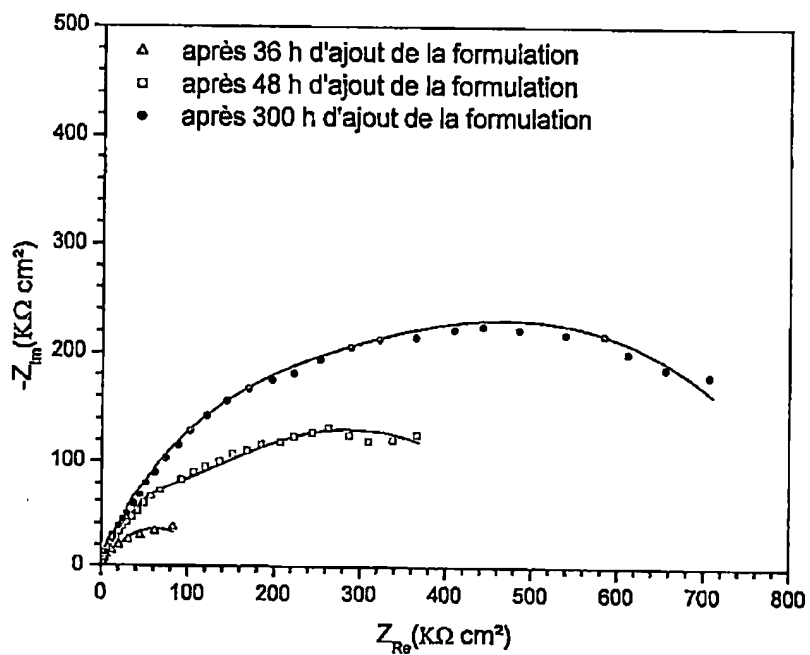


Figure 12: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'effet des produits de corrosion formés préalablement sur la surface du cuivre avec formulation (10^{-3} M en SG + 5×10^{-4} M en PMT).

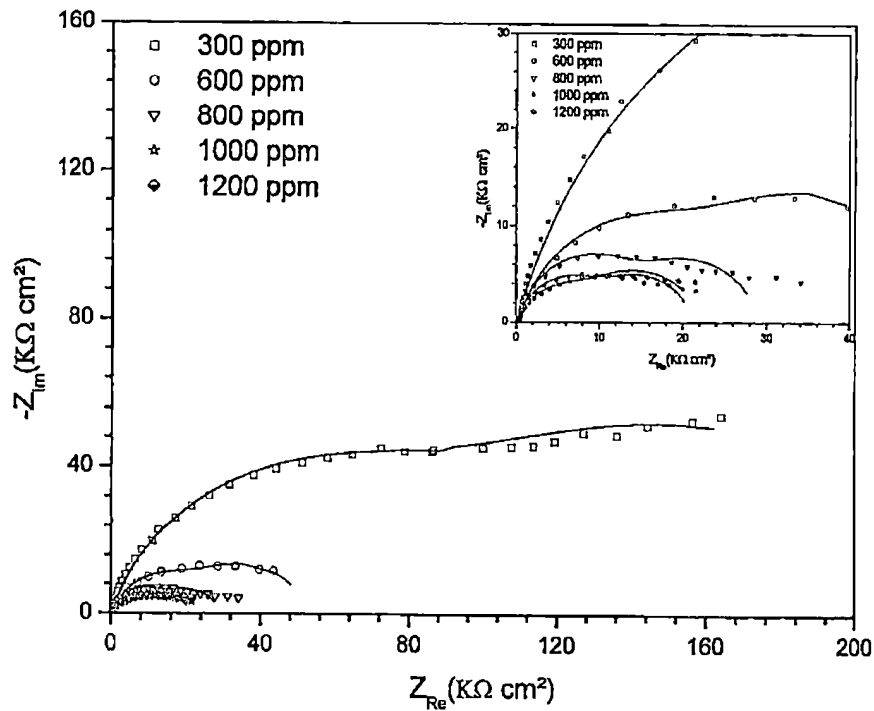


Figure 13: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le cuivre immergé dans la solution corrosive à différentes concentrations en ions Cl^- en présence de la formulation (10^{-3}M en GS et $5 \times 10^{-4}\text{M}$ PMT).

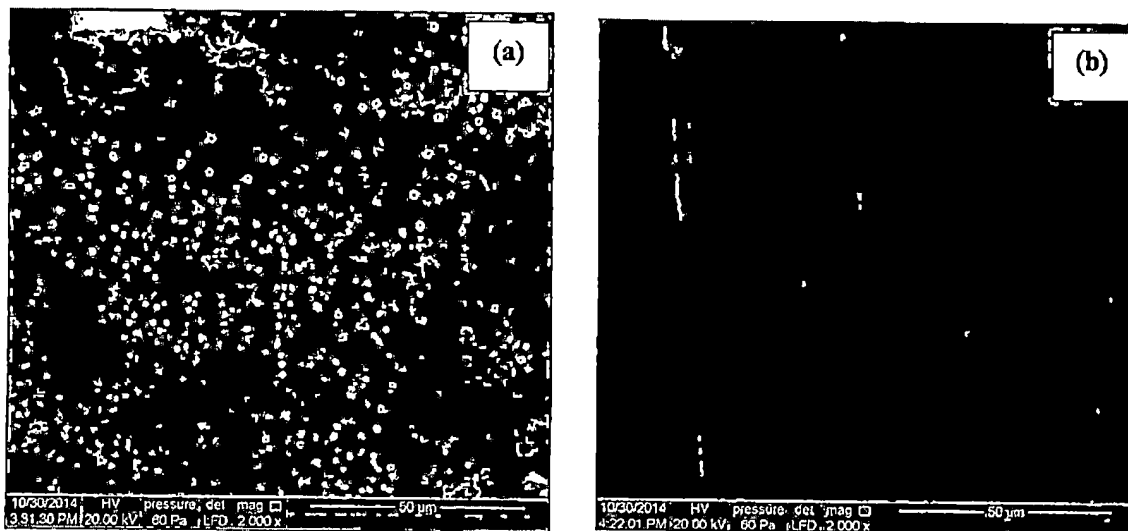


Figure 14: Micrographes de l'état de surface du cuivre après 24 heures d'immersion dans la solution corrosive (a) en absence et (b) en présence de la formulation (10^{-3}M en SG + $5 \times 10^{-4}\text{M}$ en PMT).

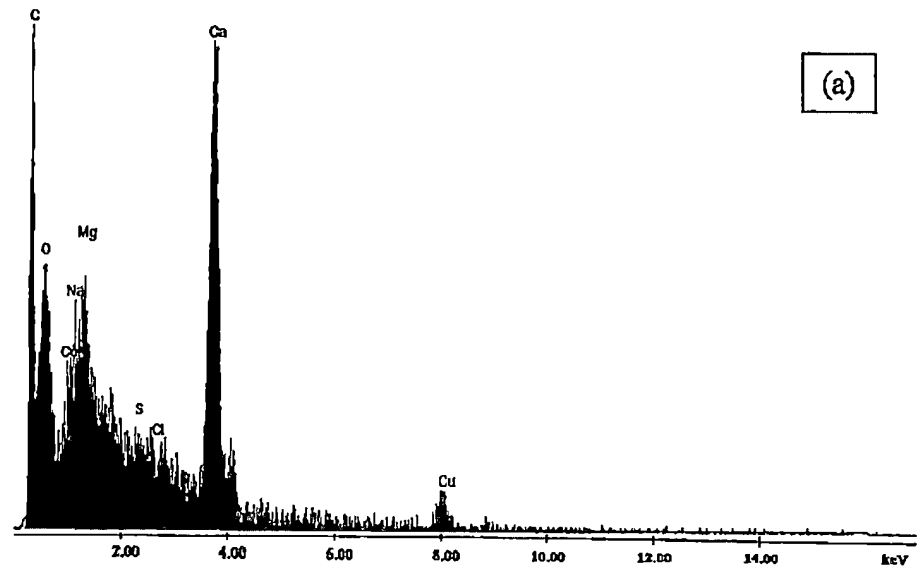
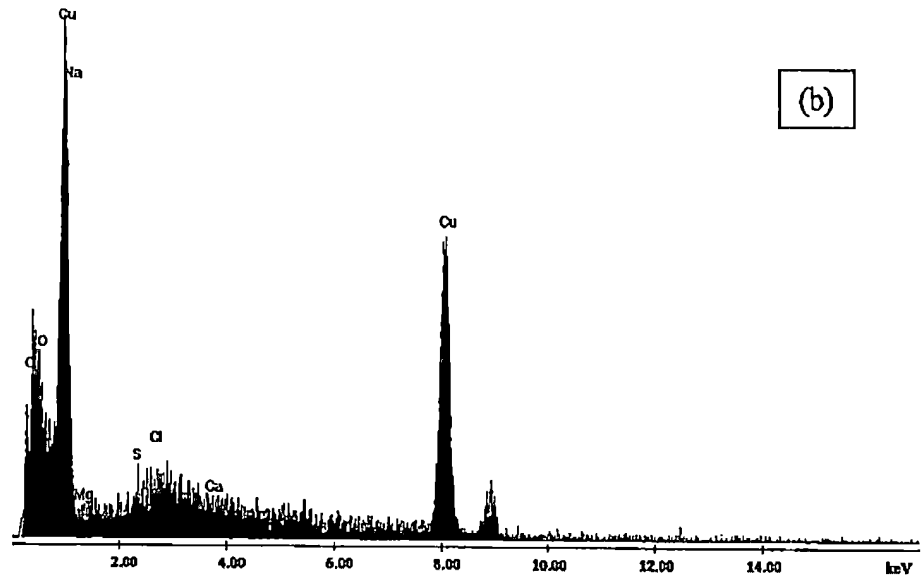


Figure 15: Spectre EDX de la surface du cuivre immergée dans la solution corrosive pendant 24 heures: (a) en absence (b) en présence de la formulation (10^{-3} M en SG + 5×10^{-4} M en PMT).

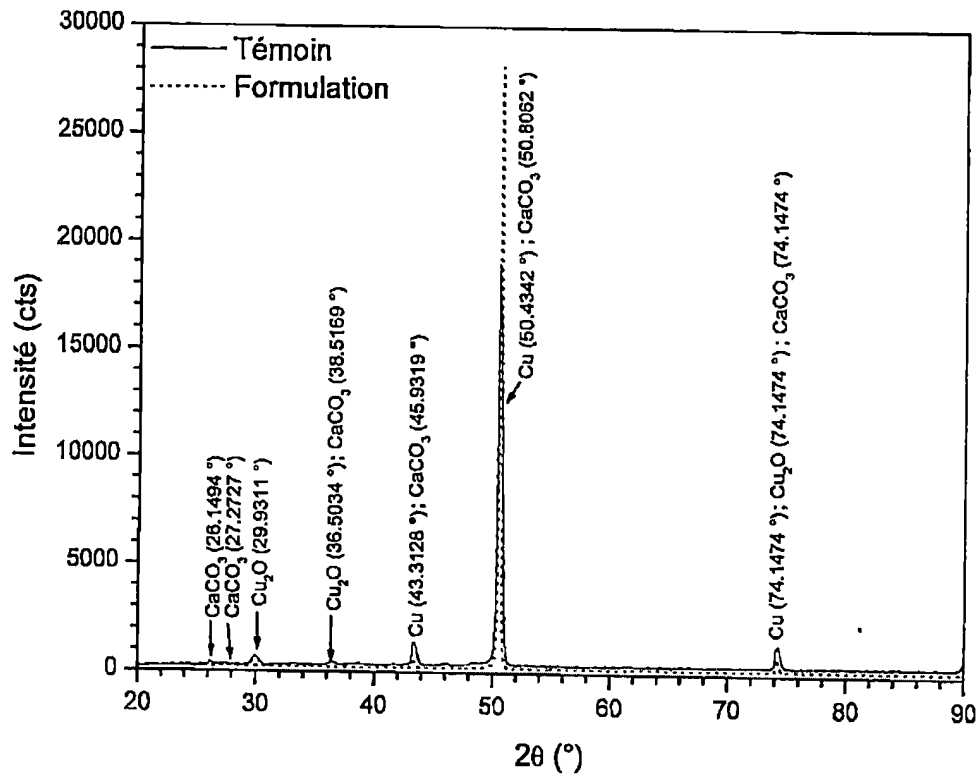


Figure 16: Superposition des spectres DRX des dépôts formés au niveau de la surface du cuivre immergée dans la solution corrosive après immersion dans la solution corrosive pendant 15 jours à 32 °C en absence en présence de la formulation



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 40647	Date de dépôt : 12/06/2017
Déposant : UNIVERSITÉ IBN TOFAIL	
Intitulé de l'invention : NOUVELLE FORMULATION POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT INDUSTRIEL EN CUIVRE CONTRE LA CORROSION, L'ENTARTRAGE ET LA BIOCORROSION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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 <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport: 23/11/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 6 Pages • <u>Revendications</u> 8 • <u>Planches de dessin</u> 10 Pages 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C02F5/10; C23F11/12 ; A01N53/00		
CPC : C02F5/10; C23F11/12 ; A01N53/00		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	L. Elhousni et al "Study of sodium gluconate and cetyltrimethyl ammonium bromide as inhibitor for copper in Moroccan industrial cooling water systems" J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 2513-2525, ISSN: 2028-2508	1-8
A	WO2013085374A1; UNIV IBN TOFAIL [MA]; 13-06-2013 Document en entier	1-8
A	EP0652305B1; NALCO CHEMICAL CO [US]; 07-04-1999 Document en entier	1-8
A	EP0470553B1; BASF CORP [US]; 06-04-1994 Document en entier	1-8
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : L. Elhousni et al "Study of sodium gluconate and cetyltrimethyl ammonium bromide as inhibitor for copper in Moroccan industrial cooling water systems"

J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 2513-2525, ISSN: 2028-2508

D2 : WO2013085374A1

D3 : EP0652305B1

D4 : EP0470553B1

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-8, d'où l'objet de celles-ci est nouveau 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 formulation pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement à base de cuivre contre la corrosion, l'entartrage et l'encrassement biologique comprenant le gluconate de sodium comme inhibiteur de corrosion en une concentration de 10^{-3} M et le bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB) comme agent biocide non oxydant.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la formulation comprend de la perméthrine au lieu de la cetyltriméthylammonium (CTAB) comme biocide.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'une formulation alternative.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

L'homme du métier ne trouve aucune incitation dans l'art antérieur qui lui permette de modifier la formulation décrite dans le document D1, en introduisant la perméthrine comme agent biocide.

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.

Les revendications 2-8 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.