



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 41526 A1** (51) Cl. internationale : **C23F 11/10; C23F 11/04**

(43) Date de publication :
31.05.2019

(21) N° Dépôt :
41526

(22) Date de Dépôt :
23.11.2017

(71) Demandeur(s) :
Université Ibn Zohr, Quartier Riad Salam - BP : 32/S, Agadir, 80000 (MA)

(72) Inventeur(s) :
JMIAI Aziz ; EL IBRAHIMI BRAHIM ; TARA AHMED ; EL ISSAMI SOUAD ; JBARA OMAR ; BAZZI LAHCEN ; HILALI MUSTAPHA

(74) Mandataire :
TOUALI Najat

(54) Titre : **L'extrait des fruits de Jujube de la plante de Ziziphus Lotus comme inhibiteur écologique vis-à-vis de la corrosion de cuivre en milieu Chlorhydrique 1M**

(57) Abrégé : L'objectif de ce brevet est l'étude du pouvoir inhibiteur d'un nouvel inhibiteur écologique vis-à-vis de la corrosion de cuivre en milieu Chlorhydrique. Ce travail consiste à évaluer, plus particulièrement, le mécanisme d'action de l'extrait des fruits de Jujube de la plante de Ziziphus Lotus (FJPZL) contre la corrosion du cuivre dans le milieu HCl 1 M. Nous avons mis en œuvre les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires et les méthodes gravimétriques pour étudier l'effet de la concentration et de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait (FJPZL). L'état et la composition de surface avant et après l'ajout de l'inhibiteur a été analysé à l'aide de la Microscopie électronique à Balayage, la Microscopie à Force Atomique et la microanalyse X EDS. Le rendement de l'inhibition contre la corrosion de cuivre en milieu chlorhydrique contenant une concentration de 2g/L de l'extrait de (FJPZL) atteint 92 % à une température de 27°C. Les résultats gravimétriques sont en bon accord avec les résultats électrochimiques. Mots clés : Inhibiteur, Corrosion, Acide, Extrait, Fruit de Jujube, Ziziphus Lotus, Chlorhydrique, MEB, AFM, EDS.

RESUME

L'objectif de ce brevet est l'étude du pouvoir inhibiteur d'un nouvel inhibiteur écologique vis-à-vis de la corrosion de cuivre en milieu Chlorhydrique. Ce travail consiste à évaluer, plus particulièrement, le mécanisme d'action de l'extrait des fruits de Jujube de la plante de Zizyphus Lotus (FJPZL) contre la corrosion du cuivre dans le milieu HCl 1 M. Nous avons mis en œuvre les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires et les méthodes gravimétriques pour étudier l'effet de la concentration et de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait (FJPZL). L'état et la composition de surface avant et après l'ajout de l'inhibiteur a été analysé à l'aide de la Microscopie électronique à Balayage, la Microscopie à Force Atomique et la microanalyse X EDS. Le rendement de l'inhibition contre la corrosion de cuivre en milieu chlorhydrique contenant une concentration de 2g/L de l'extrait de (FJPZL) atteint 92 % à une température de 27°C. Les résultats gravimétriques sont en bon accord avec les résultats électrochimiques.

Mots clés : Inhibiteur, Corrosion, Acide, Extrait, Fruit de Jujube, Zizyphus Lotus, Chlorhydrique, MEB, AFM, EDS.

L'extrait des fruits de Jujube de la plante de *Zizyphus Lotus* comme inhibiteur écologique vis-à-vis de la corrosion de cuivre en milieu Chlorhydrique 1M

Introduction

Le cuivre et ses alliages sont les matériaux les plus utilisés dans de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, les systèmes de chauffage et de refroidissement et dans l'industrie électronique. Le choix de ce métal est justifié par ses propriétés mécaniques, essentiellement ses propriétés conductrices d'électricité et son coût moins onéreux que d'autres métaux plus conducteurs tels que l'or ou l'argent. L'utilisation d'inhibiteurs est l'un des moyens les plus efficaces et rentables pour la protection contre la corrosion des métaux, en particulier dans les milieux acides. Parmi les inhibiteurs les plus connus, on peut citer les dérivés des azoles ayant des groupements fonctionnels (contenant des atomes N, S et O) qui peuvent s'adsorber sur la surface métallique et empêchent l'attaque due à la solution acide. Cependant, ces azoles restent toxiques et qualifiés comme polluants environnementaux. L'objectif de cette étude est donc de proposer une autre alternative en examinant l'influence des extraits des fruits de Jujube de la plante de *Zizyphus Lotus* (FJPZL) sur la corrosion du cuivre dans la solution (HCl 1 M). L'acide utilisé est une solution commerciale d'acide chlorhydrique fournie par Sigma Aldrich. La solution de concentration 1 M, a été préparée en diluant 37% de HCl analytique dans de l'eau distillée.

Des méthodes expérimentales telles que les méthodes gravimétriques et électrochimiques ont été conduites pour déterminer la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. Les techniques de caractérisation, à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie de rayons X d'énergie dispersive (EDS) et la microscopie à force atomique (AFM), sont utilisées pour déterminer la morphologie, la rugosité ainsi que la composition chimique de la surface des échantillons de cuivre testés.

DESCRIPTION DETAILLEE

1. Méthode Gravimétrique

Les échantillons examinés sont des plaques de cuivre de dimensions (2,4 cm de longueur, 1,6 cm de largeur et 0,02 cm d'épaisseur) avec une surface totale de 7,7 cm². La balance de précision est de type ALD AL. Après nettoyage à l'eau distillée et pesée, ces plaques sont ensuite immergées dans deux types de bain contenant respectivement 100 ml d'une solution de HCl 1 M avec et sans addition d'inhibiteur.

Pour un temps d'immersion donné, différentes concentrations d'inhibiteurs sont utilisées. Plusieurs essais ont été conduits à des températures différentes (298, 308, 318 et 328 ± 1 K).

Après immersion, les échantillons ont été lavés avec de l'acétone, séchés à température ambiante et la perte de masse finale est mesurée. La moyenne des pertes de poids a été prise pour déterminer les paramètres de corrosion tels que la vitesse de corrosion (C_R) donné par:

$$C_R = \frac{\Delta m}{St}$$

Avec Δm est la perte de masse exprimée en (mg), S est la surface de la plaque en cm^2 et t le temps d'immersion (h).

L'efficacité d'inhibition IE_G (%) est calculée à partir de l'équation suivante:

$$IE_G (\%) = \frac{C_R - C_{R(inh)}}{C_R} \times 100$$

Lorsque $C_{R(inh)}$ et C_R représentent les vitesses de corrosion du cuivre avec et sans inhibiteur respectivement.

La méthode de perte de masse a montré que l'efficacité inhibitrice IE_G % augmente avec l'accroissement de la concentration de l'extrait. Celle-ci atteint une valeur de 92% à 2 g / L.

2. Méthode électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude est constitué par un potentiostat-galvanostat (modèle PGZ 301) associé au logiciel Volta -Master 4 qui permet de déterminer le courant de corrosion et la résistance de polarisation. La cellule électrochimique d'un volume de 100 ml est composée de trois électrodes (Figure 1) :

- L'électrode de travail (ET) constituée d'une tige cylindrique en cuivre (99,999%). Elle est scellée avec de la colle époxy (Araldite) de sorte que seule la section transversale circulaire (1cm^2) de la tige soit exposée. Avant chaque expérience, la surface de l'électrode subit un polissage avec des papiers abrasifs SiC1000 puis 1200.
- Une électrode auxiliaire en platine (EA)
- Une électrode de référence Hg / Hg_2Cl_2 "Electrode de Calomel Saturée (ECS)"

Dans un premier temps, nous effectuons des mesures du potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}), en suivant la variation du potentiel d'électrode au cours du temps jusqu'à ce que l' E_{ocp} se stabilise. Ensuite on trace les courbes de polarisation (courbe Intensité-Potentiel) dans un domaine de potentiel de l'électrode variant de (-500 à +500 mV par rapport à ECS) avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Les données ont été tracées et analysées à l'aide du logiciel Volta-Master 4. Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées à des potentiels de corrosion (E_{corr}) sur une plage de fréquence de 100 kHz à 25 mHz avec une amplitude d'onde de 10 mV et les données d'impédance ont été obtenues à un taux de 20

points par décennie en fréquence. Les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire ont montré que l'addition de l'extrait des fruits de Jujube de la plante de *Zizyphus Lotus* (FJPZL) au milieu corrosif provoque l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la diminution de la densité de courant de corrosion (I_{cor}); ce qui explique le pouvoir inhibiteur de corrosion de l'extrait testé. L'efficacité inhibitrice atteint alors une valeur de 92% à une concentration de l'extrait de l'ordre de 2g/L.

3. Morphologie de surface et caractérisation élémentaire

L'appareillage ayant permis la caractérisation de la surface des échantillons est constitué de :

- la microscopie électronique à balayage (MEB) Modèle Jeol JSM-6460LA.
- la spectrométrie de rayons X d'énergie dispersive (EDS) associé au (MEB).
- la microscopie à force atomique (AFM), (type nanoscope Raunheim d'Intergated Dynamics Engineering model D-65479 Raunheim)

Les surfaces observées et analysées par le MEB et le spectromètre EDS associé correspondent aux échantillons immergés dans de l'HCl 1M pendant 24 h en absence et en présence de 2g/L d'inhibiteur. La morphologie de surface et la composition élémentaire des espèces formées sur l'interface métallique ont été déterminées. La rugosité a été ensuite déterminée à l'aide de l'AFM. La figure 2 montre les images AFM (deux et tridimensionnelles) de la surface des échantillons de cuivre en présence et en absence de l'inhibiteur.

REVENDEICATIONS

- 1) Procédé de préparation caractérisé en ce qui concerne la préparation du milieu corrosif, l'acide utilisé est une solution commerciale d'acide chlorhydrique fournie par Sigma Aldrich. La solution de concentration 1 M, a été préparée en diluant 37% de HCl analytique dans de l'eau distillée.
- 2) Procédé d'extraction de l'extrait des fruits de Jujube de la plante de Zizyphus Lotus de la région de Sous Massa, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on porte de sécher les fruits de jujube à une température de 40 °C pendant 72 h.
- 3) Procédé d'extraction selon la revendication (2) caractérisé en ce qu'on porte de dissoudre 5 g de fruits de Jujube en poudre séché pendant 48 h dans 1000 ml de HCl 1M. La solution obtenue a été filtrée par des papiers filtres, le filtrat obtenu est l'extrait aqueux de l'inhibiteur utilisé.

Figure 1 : Schéma du montage électrochimique utilisé.

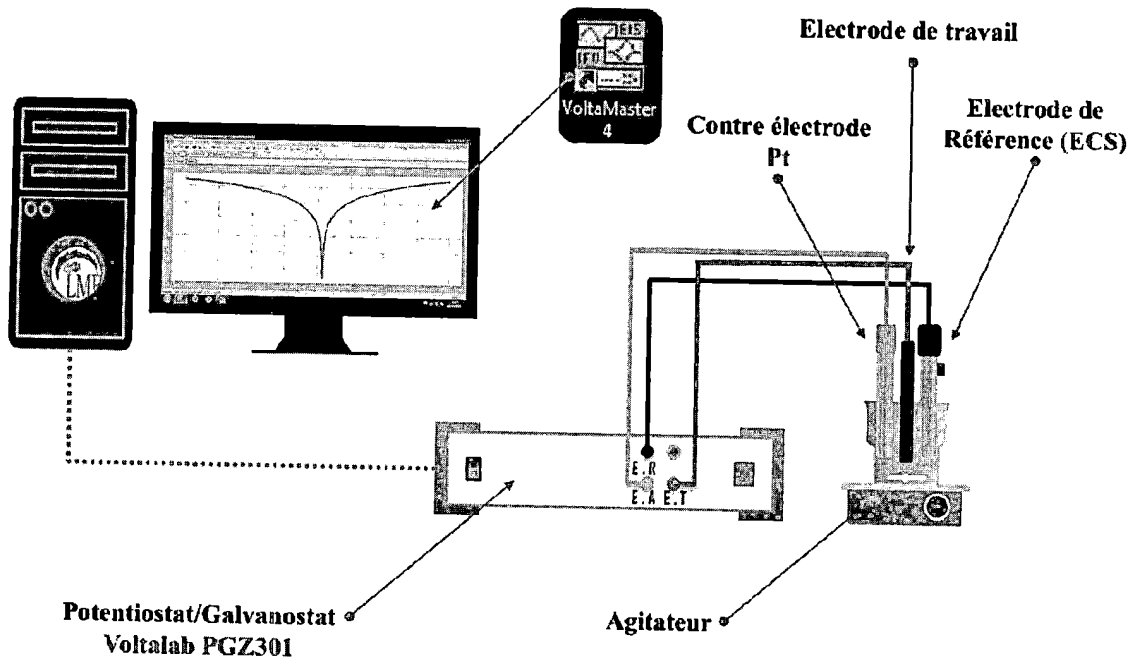
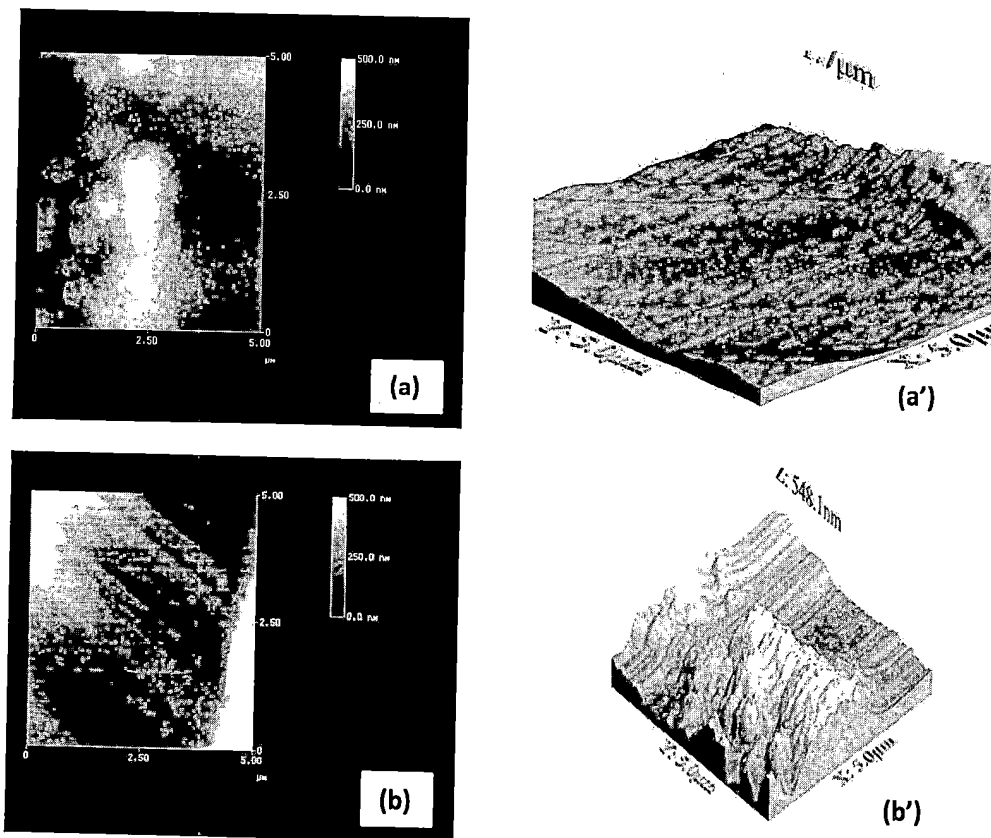



Figure 2 : les Images AFM (deux et tridimensionnelles) des échantillons de cuivre après l'immersion dans la solution de HCl 1 M: (a, a') sans inhibiteur et (b, b') en présence d'inhibiteur





**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 : 41526	Date de dépôt : 23/11/2017
Déposant : Université Ibn Zohr	
Intitulé de l'invention : L'extrait des fruits de Jujube de la plante de Ziziphus Lotus comme inhibiteur écologique vis-à-vis de la corrosion de cuivre en milieu Chlorhydrique 1M	
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 checked="" 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: 08/12/2017
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> 3 Pages • <u>Revendications</u> 3 • <u>Planches de dessin</u> 1 Page 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C23F11/04 ; C23F11/10		
CPC : C23F11/04; C23F11/10		
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
X	Swati Yadav et al "Green Approach to Corrosion Inhibition of aluminium and copper by Ziziphus mauritiana Fruit Extract in Hydrochloric Acid Solution" International Journal of ChemTech Research ISSN : 0974-4290, Vol.5, No.4, pp 1815-1823, April-June 2013	1
Y		2-3
Y	R. Oukhrib et al "Ziziphus lotus as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Natural Sea Water" Portugaliae Electrochimica Acta 2017, 35(4), 187-200 DOI: 10.4152/pea.201704187	2-3
Y	B. R. Venkatraman et al "Potential of Ziziphus jujuba leaves extract as green corrosion inhibitor against carbon steel in 1N HCl solution" Der Pharma Chemica, 2016, 8 (2):332-342	2-3
Y	A.Sirajunnisa et al "The Inhibitive Effect of Ziziphus JUJUBA Leaves Extract on The Alkaline Corrosion of Aluminium" European Journal of Applied Sciences and Technology, Volume 1, Issue 1, 2014	2-3
*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 4 : Remarques de clarté*

1. Les revendications 1 à 3 peuvent être rédigées de la manière suivante « procédé de préparation d'un inhibiteur de corrosion de cuivre dans un milieu acide caractérisé en ce que ... ».
2. Les caractéristiques du procédé décrites dans les revendications 2 et 3, ne trouve aucune base dans la description de la présente demande. Les revendications 2 et 3 sont donc interprétées comme faisant objet de « extrait de fruit de Ziziphus Lotus utilisé comme inhibiteur de corrosion de cuivre dans un milieu acide ».
3. L'expression « région de souss Massa » ne doit pas figurée dans la revendication, seules les caractéristiques techniques utiles pour la réalisation de l'invention sont à mentionner.

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

Nouveauté (N)	Revendications 2-3	Oui
	Revendications 1	Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune	Oui
	Revendications 1-3	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3	Oui
	Revendications aucune	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: Swati Yadav et al "Green Approach to Corrosion Inhibition of aluminium and copper by Ziziphus mauritiana Fruit Extract in Hydrochloric Acid Solution"

International Journal of ChemTech Research

ISSN : 0974-4290, Vol.5, No.4, pp 1815-1823, April-June 2013

D2: R. Oukhrib et al "Ziziphus lotus as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Natural Sea Water"

Portugaliae Electrochimica Acta 2017, 35(4), 187-200

DOI: 10.4152/pea.201704187

D3: B. R. Venkatraman et al "Potential of Ziziphus jujuba leaves extract as green corrosion inhibitor against carbon steel in 1N HCl solution"

Der Pharma Chemica, 2016, 8 (2):332-342

D4 : A.Sirajunnisa et al "The Inhibitive Effect of Ziziphus JUJUBA Leaves Extract on The Alkaline Corrosion of Aluminium"

European Journal of Applied Sciences and Technology, Volume 1, Issue 1, 2014

1. Nouveauté (N) :

Le document divulgue un étude du comportement à la corrosion de l'aluminium et du cuivre exposés à la solution de HCl et leur inhibition dans ladite solution 0.5N HCl contenant 0,0644-1,288 g/L d'extrait de fruit de ziziphus mauritiana utilisé comme inhibiteur de corrosion. L'étude a montré que l'extrait de fruit de ziziphus mauritiana est un meilleur inhibiteur de corrosion pour le cuivre que l'aluminium. Une analyse de surface (FT-IR) a également été réalisée pour établir le mécanisme d'inhibiteur de corrosion sur la corrosion de l'aluminium et du cuivre dans un milieu acide chlorhydrique 0.5N.

par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 2-3, 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 D2 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 2 divulgue une étude du comportement à la corrosion du cuivre exposé à l'eau de mer par l'utilisation d'un extrait obtenu à partir de ziziphus lotus comme agent inhibiteur de corrosion.

L'objet de la revendication 2 diffère de D2 en ce que les paramètres de l'extraction (température et durée de séchage) ne sont pas identiques ainsi que le milieu de corrosion est l'acide HCl au lieu de l'eau de mer.

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

La solution proposée est évidente pour la raison suivante :

Les documents D1, D3 et D4 décrivent respectivement des produits sous forme d'extrait de feuilles de ziziphus jujube utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion du cuivre dans une solution HCl 0.5N, de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1N et de l'aluminium dans une solution alcaline.

A partir des documents susmentionnés D1-D4, l'homme du métier pourrait modifier le milieu de corrosion tout en utilisant l'extrait de ziziphus lotus comme inhibiteur de corrosion tel revendiqué dans la présente demande.

Par conséquent, l'objet de la revendication 2 et 3 n'implique pas d'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.