

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



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

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 33006 B1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/28; C02F 1/42; B01D 15/00**  
(43) Date de publication : **01.02.2012**

---

(21) N° Dépôt : **32342**

(22) Date de Dépôt : **12.11.2009**

(71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)**

(72) Inventeur(s) : **Mohamed, TALBI ; I. MAGHRI ; O.TANANE ; M. ELKOUALI ; A. KENZ**

(74) Mandataire : **OUMAM Mina**

---

(54) Titre : **PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX COLOREES PAR BIOSORPTION SUR LES COQUILLES MYTILUS EDULIS**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION SE RAPPORTE À DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES PROVENANT DES INDUSTRIES, EN PARTICULIER CEUX CONTAMINÉES PAR LES COLORANTS. L'INVENTION CONCERNE AUSSI LA PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE VALORISATION DES DÉCHETS MARITIMES EN PARTICULIER DES MOULES BLEUES OU MYTILUS EDULIS.

Abrégé

33006  
01 FEV 2012

La présente invention se rapporte à des techniques de traitement des eaux usées provenant des industries, en particulier ceux contaminées par les colorants. L'invention concerne aussi la présentation des techniques de valorisation des déchets maritimes en particulier des moules bleues ou *Mytilus Edulis* .

## DESCRIPTION

Le brevet présente un double intérêt : le traitement des eaux usées provenant des industries, en particulier ceux contaminées par les colorants, et valorisation des déchets maritimes des moules bleues ou *Mytilus Edulis*.

La présente invention se rapporte à des techniques de traitement des eaux usées provenant des industries, en particulier ceux contaminées par les colorants. L'invention concerne aussi la présentation des techniques de valorisation des déchets maritimes en particulier des moules bleues ou *Mytilus Edulis*.

Dans le cadre des technologies de traitement des eaux usées contaminées par les colorants, les procédés physico-chimiques de traitement (la coagulation/floculation, la précipitation, l'oxydation, la filtration sur membrane...) sont parmi les plus aboutis et les plus utilisées dans l'industrie textile.

Ces procédés présentent des difficultés opérationnelles, ils utilisent à la plupart des additifs chimiques, ils ne sont pas applicables sur divers sites présentant une faible sélectivité en présence d'eaux dures et un spectre restreint des conditions opérationnelles (pH, Température), compte tenu des contraintes de coût et d'environnement, il est nécessaire de traiter l'eau dépolluée et d'en éliminer les additifs chimiques nuisibles à sa qualité.

Les effluents liquides de la plupart des activités marocaines rejetés directement dans le milieu naturel sans traitement sont à l'origine d'une contamination permanente des nappes phréatiques, des eaux de surface et des eaux marines.

L'utilisation des ressources biologiques telles que les bactéries, la sciure de bois, les algues et les coquilles est apparue comme une alternative potentielle aux méthodes de traitement conventionnelles (physico-chimiques), c'est la biosorption qui définit la fixation des colorants par les cellules dont le métabolisme est éteint (cellules mortes) ainsi que par des morceaux ou débris de cellule tels que les parois des cellules végétales ou animales. La biosorption implique des phénomènes de fixation de différentes natures : complexation, coordination, échange d'ions...

Mais le principal problème c'est de trouver un solide qui présente les critères d'un biosorbant idéal; une production peu couteuse et une réutilisation possible, une taille, une forme et des propriétés compatibles pour son utilisation en flux continu, une forte sélectivité, un relargage sélectif et économiquement justifiable ainsi qu'une dégradation minimale et une séparation du milieu efficace rapide et moins couteuse en appliquant le procédé de désorption

Pour résoudre ces problèmes, nous avons trouvé un biosorbant répondant aux critères d'efficacité, du faible coût, de simplicité et de forte sélectivité, c'est la coquille de la moule *Mytilus Edulis* (ou la moule bleue).

5 En effet, nous avons pu mettre en évidence que la présence des particules des coquilles des moules *Mytilus Edulis*, permet de fixer les colorants et diminuer leur concentration dans les effluents contaminés par les colorants (Carmin Indigo).

Jusqu'à présent les biosorbants, utilisés en technique de biosorption pour le traitement des eaux contaminées par les colorants, n'ont pas montré une sélectivité envers les colorants dans les  
10 conditions de rejet des eaux contaminées.

L'invention a pour objet de proposer :

Un procédé de traitement des eaux contaminées par le colorant carmin indigo par biosorption sur les coquilles des moules *Mytilus Edulis* comprenant les étapes de :

- 15 a) Préparation et prétraitement des particules de coquilles des moules *Mytilus Edulis* comme support de biosorption;
- b) biosorption du colorant carmin indigo par les particules de coquilles *Mytilus Edulis*
- c) désorption et récupération des particules des coquilles dans une solution concentrée de lavage pour une réutilisation multiple.

20

Selon un mode de réalisation, l'étape a) comprend la récolte des coquilles des moules *Mytilus Edulis*, l'élimination des sables et des débris indésirables collés à la surface externe par lavage à l'eau purifiée, le séchage, le broyage et le tamisage des particules.

25 Selon une variante du procédé, la biosorption des colorants de l'étape b) s'effectue dans des conditions forcées de températures, de concentrations initiales en colorant, de granulométries et de masses des particules des coquilles *Mytilus Edulis*.

30 Selon un mode de réalisation, la désorption des grains de colorant fixés sur les pores des particules des coquilles *Mytilus Edulis* de l'étape c) est facilement réalisée dans une solution concentrée de lavage ( $H_2SO_4$ ) pour une réutilisation multiple.

Nous avons fait la Comparaison de la capacité de biosorption des coquilles *Mytilus Edulis* avec d'autres supports (Charbon actif, Sciure du bois et Algues marines).

35

- a) concentration initiale du milieu en colorant Carmin Indigo de 10mg/l ;
- b) addition d'une masse de particules de coquilles de 2g/l ;

- c) granulométrie des particules inférieure à 0,056 mm ;
- d) Température du milieu 25°C

L'invention à aussi pour objet de proposer :

- 5 Une valorisation des sous produits maritimes en les utilisant pour la résolution des problèmes environnementaux, notamment en traitement des eaux usées.

Notre support biosorbant (est la coquille *Mytilus Edulis*) qui est un élément naturel provenant de la zone « Sidi Abd Rahman » au niveau de littoral de la wilaya du grand Casablanca au Maroc.

- 10 Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le biosorbant est ajouté à une quantité comprise entre 0,5 et 2 g/L.

### Quantité du support biosorbant utilisée

- 15 Les expérimentations comprennent un essai témoin sans biosorbant et des tests en présence de quantités de biosorbants de 0,5; 1; 1,5; 2g/L qui ont été introduites dans les solutions colorées par le Carmin Indigo

- a) Effets de la température du mélange

- 20 Le biosorbant a été mis en solution dans l'eau contaminée par le Carmin Indigo à différentes températures : 25°C, 30 °C et 40°C en fixant tous les conditions opératoires, les concentrations résiduelles et les biosorbances sont déterminées par analyse sur spectrophotomètre UV visible à 606 nm (longueur d'onde de détection du Carmin Indigo. Les résultats sont présentés dans la figure 1.

Ils montrent que la biosorption est relativement importante et rapide pour la température ambiante 25°C. Cette dernière présente une température optimale pour la biosorption du Carmin Indigo.

- 25 b) Effets de la granulométrie des coquilles

Quatre types de granulométrie de coquilles ont été utilisés pour étudier leurs effets sur la biosorption du Carmin Indigo :

- 30  $G < 0,056\text{mm}$  ;  $0,065\text{mm} < G < 0,071\text{mm}$  ;  $0,071 < G < 0,09\text{mm}$  ;  $G > 0,09\text{ mm}$ . La figure 2 présente les résultats de l'expérimentation.

- 35 Cette figure montre que l'équilibre de biosorption du Carmin d'indigo est rapidement atteint pour la granulométrie la plus fine ( $G < 0.056\text{ mm}$ ), tandis que pour les trois autres granulométries, la cinétique d'élimination est plus lente. On peut conclure que plus la taille de la particule des coquilles *Mytilus Edulis* est petite plus la biosorption est meilleure; Ceci est dû au fait que la biosorption dépend de la surface externe du matériau biosorbant qui augmente avec la finesse des particules.

- c) Effets de la masse des coquilles

L'étude de l'effet de masse des coquilles sur la biosorption du Carmin d'indigo a été réalisée en suivant l'évolution de sa concentration résiduelle en fonction du temps et pour une granulométrie  $G < 0.056$  mm, la concentration initiale du Carmin Indigo est de 10 mg/L. Différentes masses ont été choisies : 0,5; 1; 1,5 et 2g/L). Les résultats sont représentés dans la figure 3.

5 Selon les résultats de la figure 3, le carmin d'indigo a été éliminé pratiquement de la solution par une masse relativement importante de coquilles *Mytilus Edulis*:  $m = 2$  g/l, et pendant un temps relativement court.

d) Effets de la concentration initiale du colorant

10

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du Carmin d'indigo sur la biosorption, on fixe la masse du matériau biosorbant à  $m = 2$  g/l de solution et on prend la granulométrie la plus fine, soit  $G < 0.056$  mm. Les résultats des expériences sont montrés sur la figure 4 pour différentes concentrations initiales du Carmin Indigo.

15 Les concentrations du Carmin Indigo utilisées sont choisies en fonction de la masse des coquilles *Mytilus Edulis* de telle sorte qu'elles ne viennent pas perturber le phénomène de biosorption.

La figure 4 montre une diminution de la concentration résiduelle au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur approximativement constante au bout d'une quarantaine de minutes quelque soit la concentration initiale; ceci montre que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration

20

initiale du colorant.  
Par ailleurs, la concentration du Carmin Indigo ne doit pas dépasser 10 mg/l pour que la biosorption soit meilleure

### Modélisation de la cinétique de biosorption

25

Dans le but d'identifier les réactions et les mécanismes mises en jeu dans la biosorption, nous avons appliqué les modèles cinétiques du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre.

a) Le modèle du 1<sup>er</sup> ordre est exprimé généralement par :

$$\ln(Q_e - Q(t)) = \ln Q_e - k_1 \cdot t$$

30 Avec : Q : la capacité de biosorption

$k_1$  : la constante du premier ordre

La figure 5 présente la courbe cinétique 1<sup>er</sup> ordre à différentes concentrations en Carmin Indigo.

Le tableau ci-dessous représente les paramètres du 1<sup>er</sup> ordre de la cinétique de biosorption du Carmin Indigo par les coquilles Mytilus Edulis

Concentration (mg/l)	Q <sub>e</sub> expérimentale (mg/g)	Q <sub>e</sub> Théorique (mg/g)	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>
5	95,708	205,92	0,035	0,8967
10	197,5	475,77	0,041	0,9266
20	66,8	47,69	0,026	0,8438
40	799,454	740,79	0,008	0,9791

la forme :

15 
$$1/Q(t) = 1/(k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t) + 1/Q_e$$

La figure 6 représente la courbe cinétique 2<sup>ème</sup> ordre pour différents concentrations du carmin indigo.

20 Le tableau suivant représente les paramètres du 2<sup>ème</sup> ordre de la cinétique de biosorption du Carmin Indigo par Mytilus Edulis :

Concentration (mg/l)	Q <sub>e</sub> Expérimentale (mg/g)	Q <sub>e</sub> Théorique (mg/g)	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
5	95,708	78,125	5,02.10 <sup>-4</sup>	0,9058
10	197,5	158,73	2,8. 10 <sup>-4</sup>	0,8181
20	66,8	64,10	2,91.10 <sup>-4</sup>	0,7016
40	799,454	476,19	1,44. 10 <sup>-4</sup>	0,9544

35 n ne permet pas d'identifier clairement les réactions et les mécanismes de fixation du Carmin indigo par les coquilles Mytilus Edulis mises en jeu, car les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> sont à peu près égaux pour les deux modèles cinétiques.

**Modélisation des Isothermes de biosorption**

Les données expérimentales des isothermes de biosorption peuvent être interprétées généralement par les deux modèles celui de LANGMUIR et celui de FREUNDLICH.

a. Modèle de LANGMUIR

5

Il s'agit d'une relation basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté à la surface de biosorbant. Selon l'équation suivante :

$$Q = Q_{max} \frac{(b \cdot C_{rés})}{(1+b \cdot C_{rés})}$$

10

avec :  $C_{rés}$  : la concentration résiduelle du colorant en solution

$b$  et  $Q_{max}$  : les paramètres de Langmuir

La linéarisation de l'équation de LANGMUIR conduit à l'équilibre de l'isotherme de LANGMUIR

15

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{(Q_{max} \cdot b \cdot C_{rés})} + \frac{1}{Q_{max}}$$

La figure 7 présente les transformées linéaires des isothermes de Langmuir, elle illustre les résultats obtenus pour différentes valeurs de concentration initiale  $C_0$

20 La capacité maximale de biosorption  $Q_{max}$  est obtenue par l'extrapolation sur l'axe des ordonnées de la droite correspondant à l'équation ; tandis que la constante de l'équilibre de biosorption  $b$  est calculée à partir de la pente de cette droite. Les valeurs des deux constantes ( $Q_{max}$  et  $b$ ) sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Concentration (mg/l)	$Q_{max}$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$
5	192,307	0,061	0.7341
10	238,095	0,057	0.6427
20	277,778	0,224	0.5456
40	26,525	0,026	0.8309

25



On peut remarquer donc que la capacité maximale de biosorption ( $Q_{max}$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du Carmin Indigo ( $C_0$ ), elle atteint sa valeur maximale à  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$

b. Modèle de FREUNDLICH

5

C'est le modèle empirique qu'on utilise pour la représentation de l'équilibre de biosorption entre un micro-élément et la surface du matériau biosorbant. Elle se représente sous la forme :

$$Q = K_f \cdot C_{rés}^{1/n}$$

10

Cette équation est conventionnellement utilisée sous sa forme linéaire exprimée par son logarithme :

$$\ln Q = \ln K_f + (1/n) \ln C_{rés}$$

15

Pour chaque concentration du Carmin Indigo  $C_0$  on trace « **Log Q** » en fonction de « **Log C<sub>r</sub>** » pour différentes masses de support ( $m = 0,5; 0,75; 2; 2,5; 3 \text{ g/L}$ ) de même granulométrie ( $G < 0.056 \text{ mm}$ ) en respectant les mêmes conditions expérimentales ( $\text{pH}_{initial} = 6,8$  et  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 1\text{H}$ ).

La figure 8 illustre les transformées linéaires de Freundlich pour la biosorption du Carmin indigo sur les coquilles Mytilus Edulis à différentes concentrations

20

A partir de ces résultats on peut calculer, pour chaque concentration initiale, la constante d'équilibre de biosorption  $K_f$  et  $n$ .

Concentration (mg/l)	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_f$	$n$	$R^2$
5	2,872	8,808	0,835	0,677
10	4,148	12,303	0,753	0,799
20	4,573	54,051	1,055	0,576
40	43,146	69,502	0,089	0,748

25

On constate que lorsque la concentration initiale du Carmin Indigo augmente, la capacité maximale de biosorption ( $Q_{max}$ ) et la constante d'équilibre ( $K_f$ ) de Freundlich augmentent aussi; et c'est la valeur  $C_0 = 40 \text{ mg/l}$  qui donne les meilleurs résultats :  $43,146 \text{ mg/g}$  pour  $Q_{max}$ .

30

**Comparaison de la biosorption des coquilles Mytilus Edulis avec autres biosorbants (Sciure du bois, Charbon actif et les algues marines)**

*Qu*

La cinétique d'élimination de Carmin Indigo a été réalisée en se basant sur des volumes donnés de solution contenant une masse de 2g/L de biosorbant, les concentrations utilisées sont de 10mg/L pour les quatre biosorbants et dans les mêmes conditions opératoires précédents, dans la mesure de nous renseigner sur le temps de contact entre le biosorbant et la solution de Carmin Indigo. Les capacités de biosorption des 4 biosorbants sont représentées dans la figure 9.

D'après cette figure, on remarque que le charbon actif présente la meilleure capacité de biosorption et que la capacité de biosorption à la saturation de *Mytilus Edulis* est plus avantageuse que celles de la Sciure de bois et des algues marines.

10 L'étude comparative entre les coquilles *Mytilus Edulis*, le charbon actif, la sciure du bois et les algues marines, en suivant leur capacité de biosorption, a révélé que les coquilles *Mytilus Edulis* font un bon support biosorbant du carmin indigo si on tient compte de leur coût.

15

**Description des figures**

Fig.1 : Effet de température sur la biosorption par *Mytilus Edulis* en choisissant comme conditions initiales:  $pH_{initial} = 6,8$ ;  $C_{initiale} = 40 \text{ mg/L}$ ;  $m = 2 \text{ g/L}$ ;  $G < 0.056 \text{ mm}$ .

5 Fig.2 : Effet de la granulométrie des coquilles *Mytilus Edulis* pour les conditions initiales suivantes :  $pH_{initial} = 6,8$  ;  $C_{initiale} = 10 \text{ mg/L}$ ;  $m = 2 \text{ g/L}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Fig3 : Effet de la masse des coquilles *Mytilus Edulis* dans les conditions initiales suivantes :  $pH_{initial} = 6,8$ ;  $C_{initiale} = 10 \text{ mg/L}$ ;  $G < 0.056 \text{ mm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

10 Fig.4 : Effet de la concentration initiale du Carmin indigo en choisissant comme conditions initiales,  $pH_{initial} = 6,8$  ;  $m = 2 \text{ g/L}$ ;  $G < 0.056 \text{ mm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Fig.5 : Courbes cinétiques de biosorption du 1<sup>er</sup> ordre.

Fig.6 : Courbes cinétiques de biosorption du 2<sup>ème</sup> ordre.

Fig.7 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour la biosorption du Carmin indigo par les coquilles à différentes valeurs de concentration initiale

15 Fig.8 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour la biosorption du Carmin indigo par les coquilles à différentes valeurs de concentration initiale

Fig.9: Capacités de biosorption des différents biosorbants (les coquilles *Mytilus Edulis*, la sciure du bois, les algues marines et le charbon actif).

20

25

30

35

**REVENDEICATIONS**

1°) Procédé de traitement, des eaux polluées, caractérisé par l'utilisation des coquilles des  
5 moules Mytilus Edulis (ou moule bleu) pour l'élimination, par biosorption, du carmin indigo.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les dites coquilles des moules  
Mytilus Edulis subissent un traitement de lavage par une solution concentrée de l'acide  
sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour la désorption et la récupération des particules des coquilles en vue  
10 d'une réutilisation multiple.

3°) Procédé utilisant des supports de lutte contre la pollution des eaux usées provenant des  
industries, en particulier ceux contaminées par les colorants, caractérisé par l'utilisation des  
moules Mytilus Edulis comme support de dépollution.  
15

4°) Procédé de traitement d'eaux selon la revendication 1 caractérisé en ce que le support de  
biosorption subit un traitement physico-chimique avant son utilisation pour la dépollution

5°) Procédé de traitement des coquilles des moules Mytilus Edulis caractérisé en ce qu'il  
20 comprend un recyclage et une valorisation des déchets maritimes.

DESSINS & FIGURES

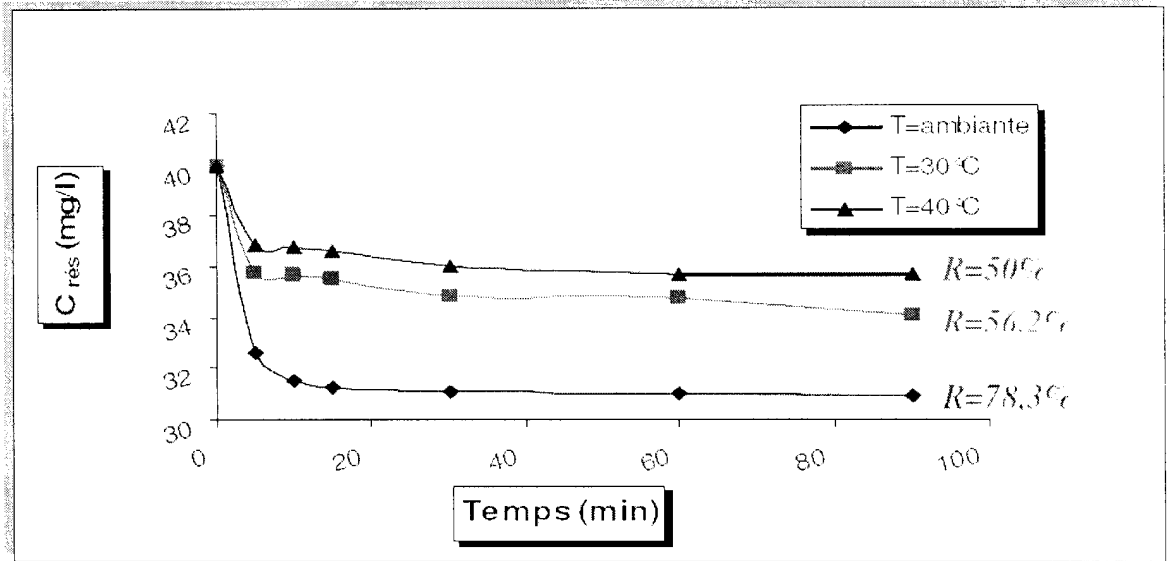
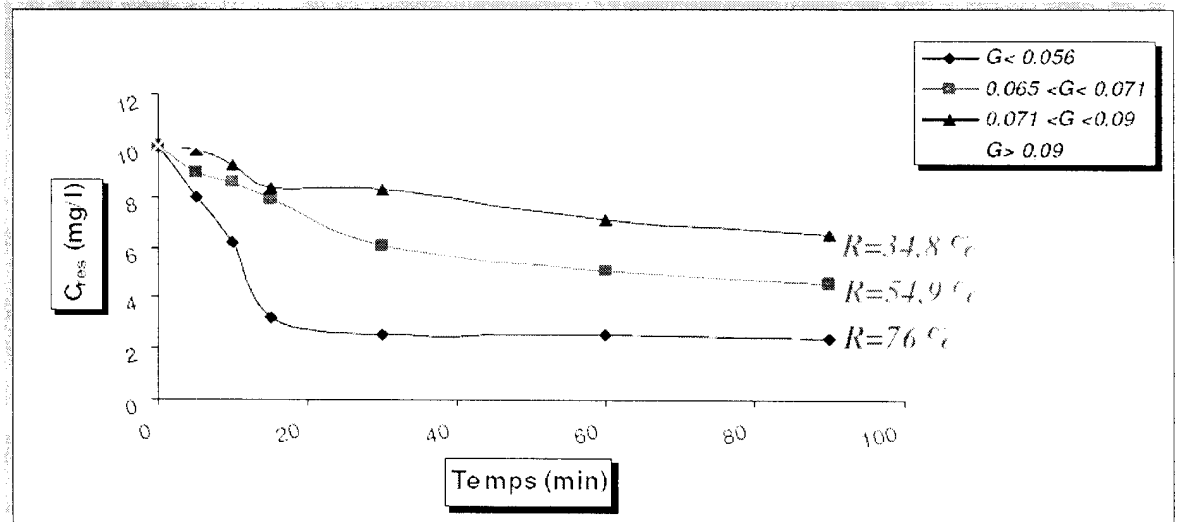


Fig.1 :



5

Fig.2 :

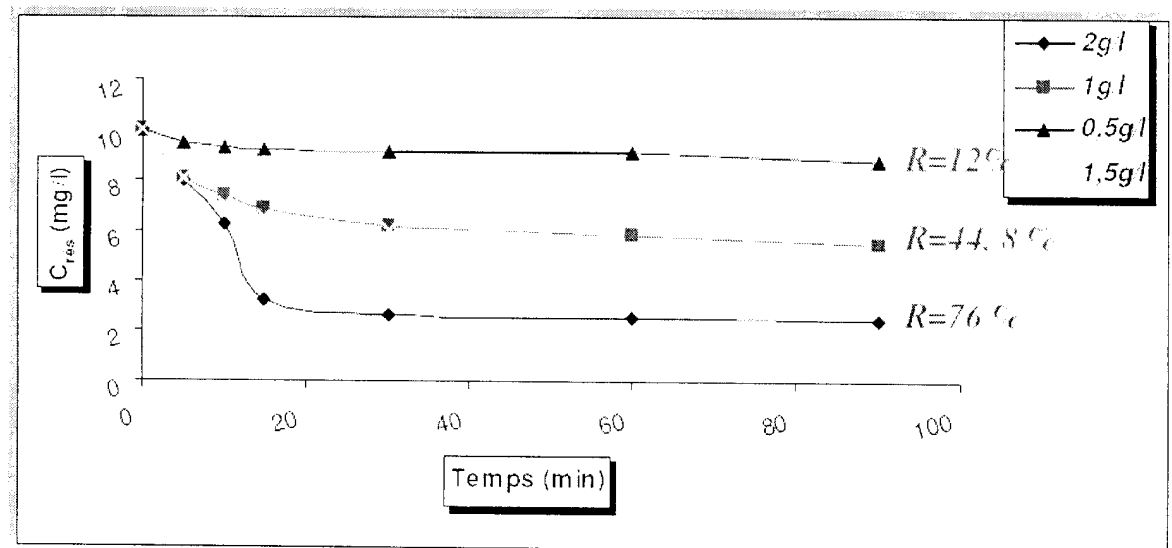


Fig3 :

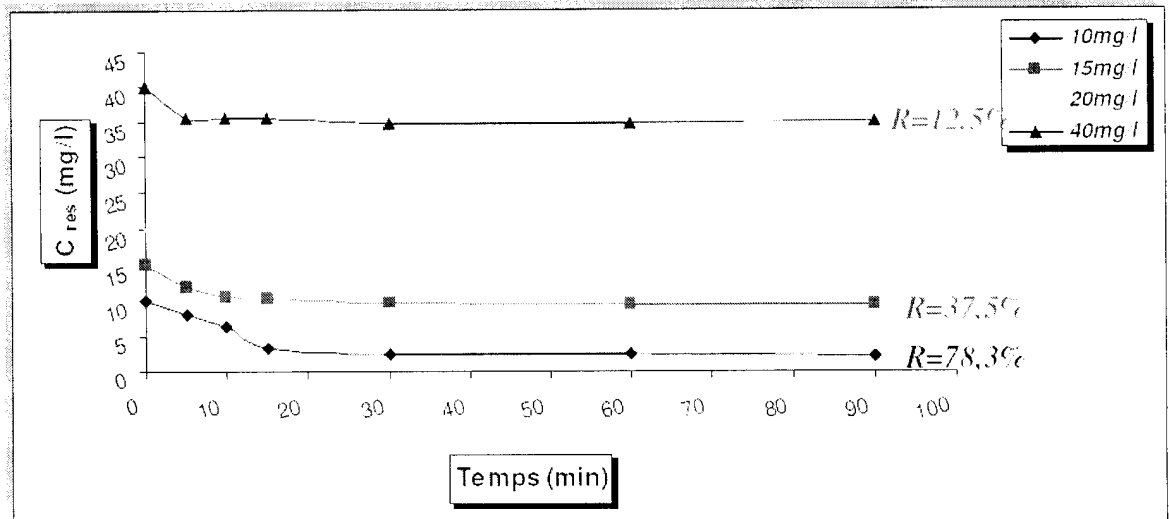
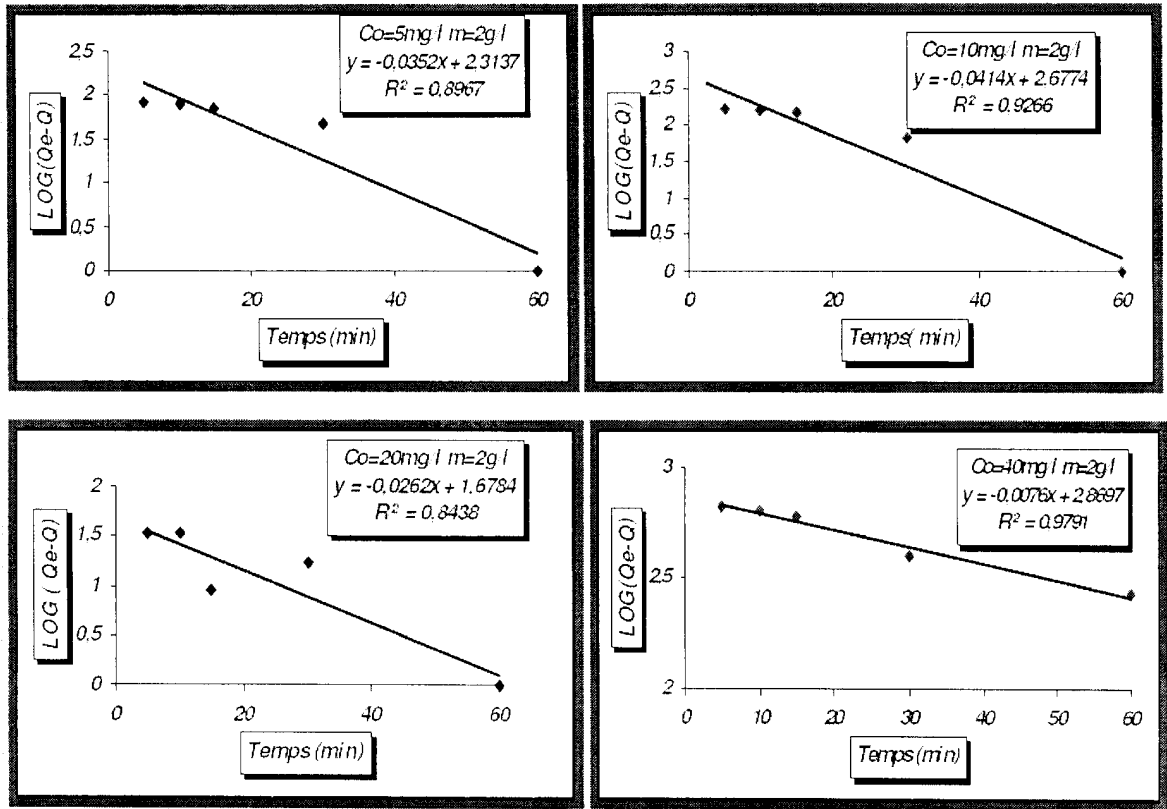


Fig.4 :



5

Fig.5 :

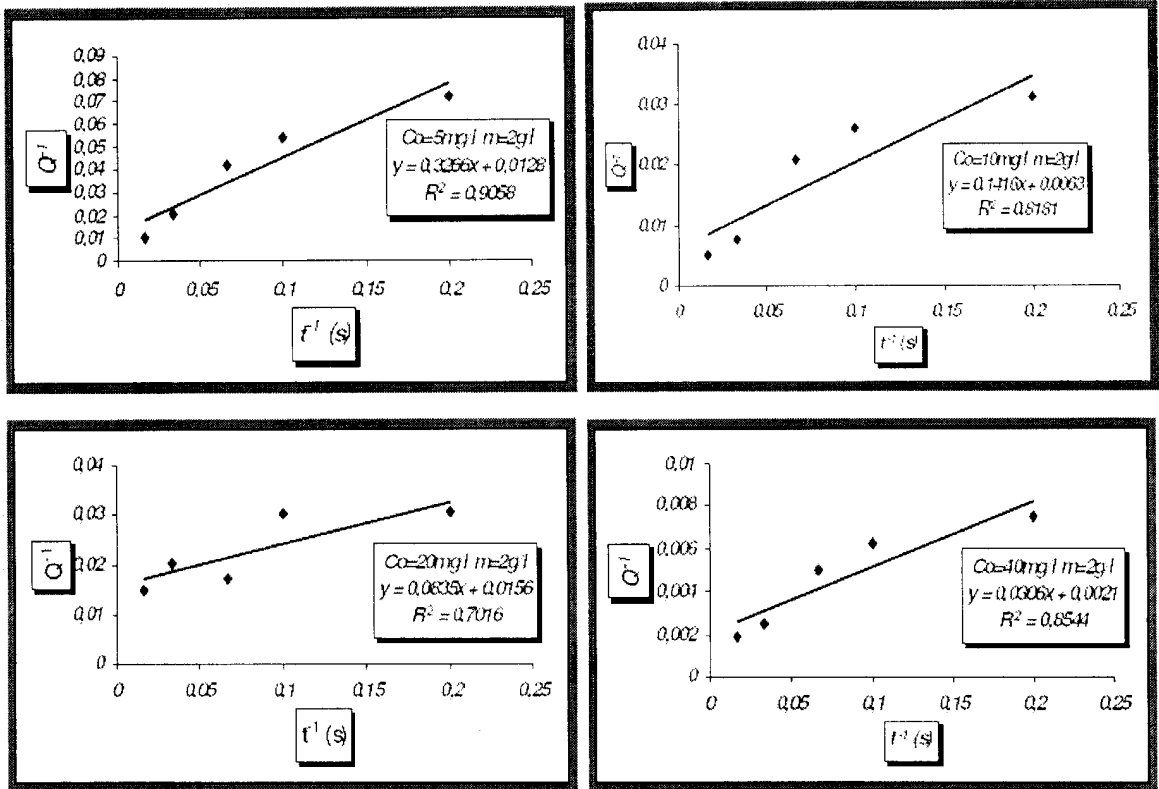
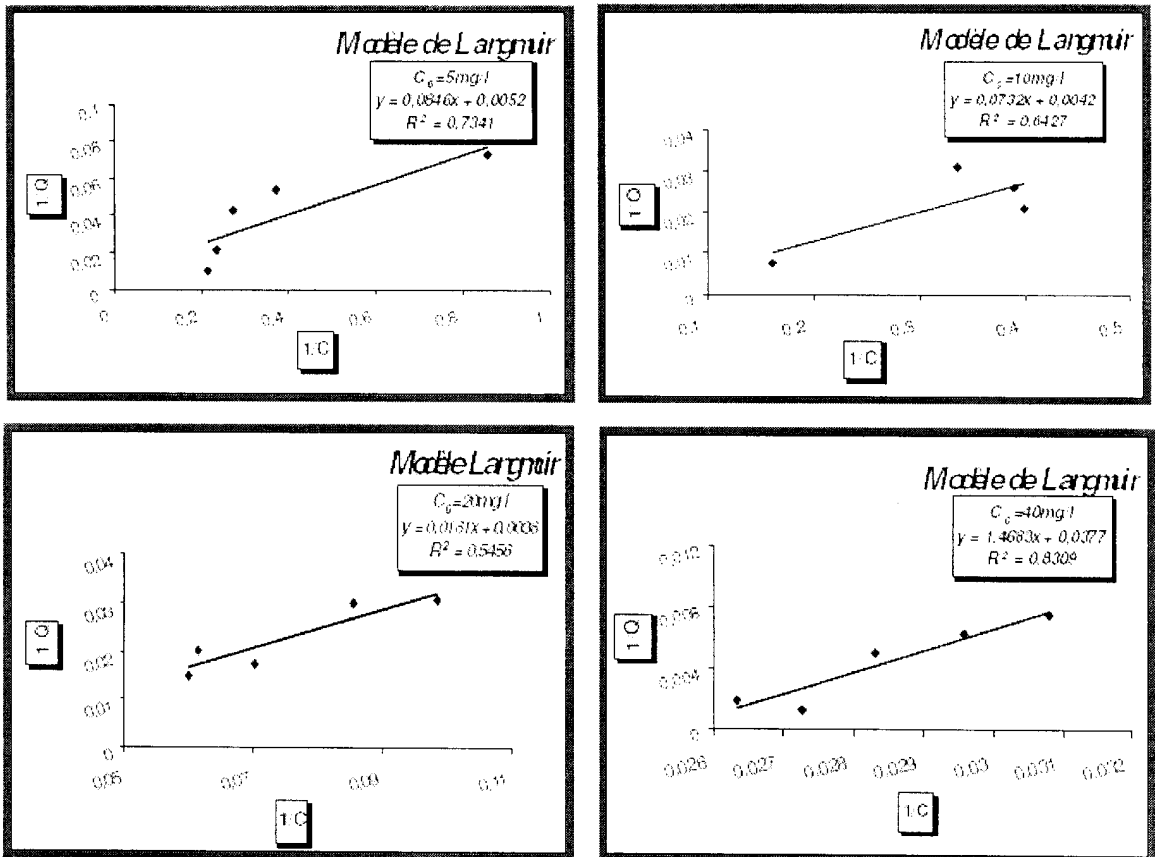


Fig.6 :



5

Fig.7 :

*Handwritten signature*

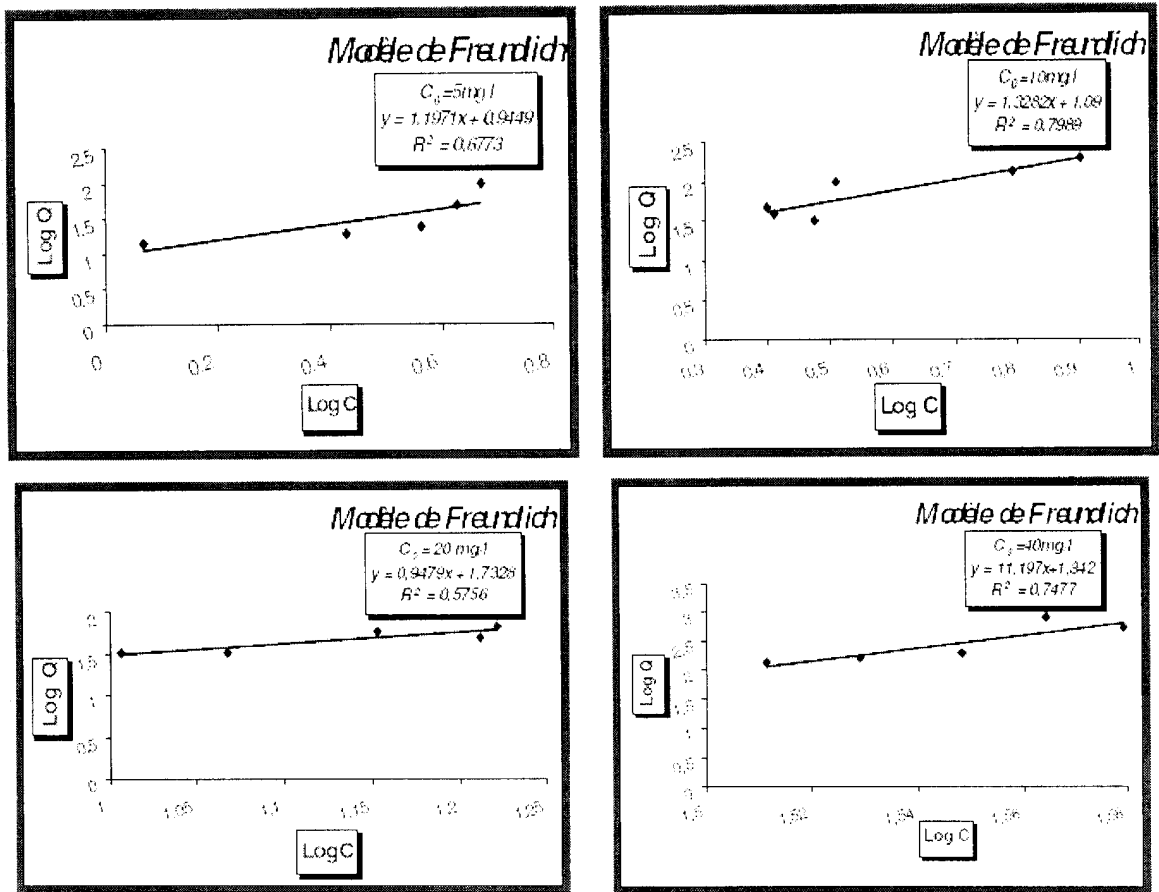
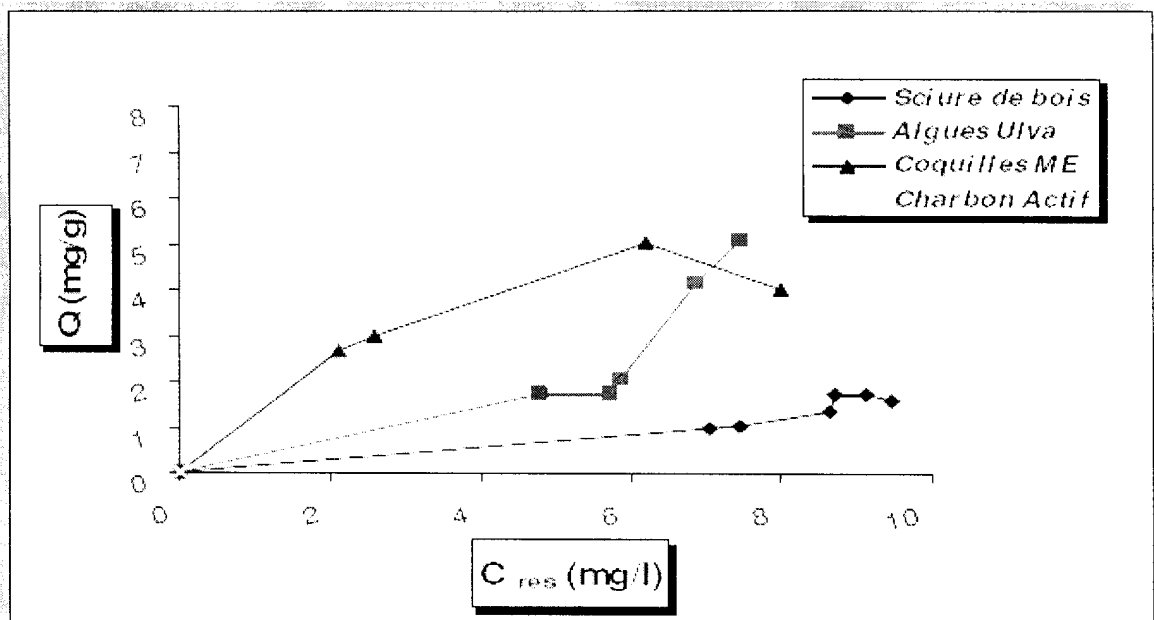


Fig.8 :



5 Fig.9:

*Ca*