



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 35687 B1** (51) Cl. internationale : **B01D 15/00; C02F 1/28; C01D 3/16; B01J 20/00**
- (43) Date de publication : **01.12.2014**

- 
- (21) N° Dépôt : **35836**
- (22) Date de Dépôt : **18.04.2013**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE CADI AYYAD, BOULEVARD PRINCE MY ABDELLAH, B.P. 511 MARRAKECH 40000 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **REGTI Abdelmajid ; SAFFAJ Nabil ; MOHAMMADINE EL Haddad ; LAAMARI My Rachid ; EL QOBRY Mohamed ; LAZAR Said ; SLIMANI Rachid ; EL ANTRI Said ; MAMOUNI Rachid**
- (74) Mandataire : **JANAH SAADI**

- 
- (54) Titre : **Elaboration d'un procédé d'élimination des fluorures contenus dans les solutions aqueuses par biosorption**
- (57) Abrégé : La présente innovation décrit un procédé d'élimination des ions fluorures à partir des solutions aqueuses par biosorption. Le support biosorbant que nous avons valorisé dans ce procédé est le déchet osseux animal. Ce dernier a subi un traitement approprié qui consiste à un nettoyage préalable, séchage, concassage, broyage, tamisage et finalement un traitement thermique. Le biosorbant obtenu possède alors des propriétés physico-chimiques intéressantes et permettra par la suite son utilisation en tant qu'agent capable d'éliminer les ions fluorures contenus essentiellement dans les solutions aqueuses et qui sont considérés comme des polluants inorganiques majeurs quand ils dépassent les normes internationales autorisées. Le biosorbant employé rentre dans la catégorie des adsorbants non conventionnels, moins onéreux et éco-amis à l'environnement.

01 DEC 2014

## Elaboration d'un procédé d'élimination des fluorures contenus dans les solutions aqueuses par biosorption

Mohammadine El Haddad<sup>1,2\*</sup>, My Rachid Laamari<sup>1</sup>, Abdelmajid Regti<sup>1</sup>,  
Mohamed El Qobry<sup>1</sup>, Rachid Slimani<sup>2</sup>, Saïd El Antri<sup>2</sup>, Saïd Lazar<sup>2</sup>,  
Rachid Mamouni<sup>3</sup>, Nabil Saffaj<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Equipe de Chimie Analytique & Environnement, Faculté Poly-disciplinaire,  
Université Cadi Ayyad, BP 4162, 46000 Safi, Maroc*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Biochimie, Environnement & Agroalimentaire, URAC36, Faculté des  
Sciences & Techniques, Université Hassan II Mohammedia-Casablanca,  
BP 146, 20650 Mohammedia, Maroc*

<sup>3</sup>*Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Chimie Bio-Organique Appliquée,  
Faculté des Sciences,* <sup>4</sup>*Faculté Poly-disciplinaire d'Ouarzazate, Université Ibn Zohr,  
BP 8061, 80000 Agadir, Maroc*

E-mail : elhaddad71@gmail.com

Tel.: +212 524 669 357

Fax: +212 524 669 516

### ABREGE DU CONTENU DE L'INVENTION

La présente innovation décrit un procédé d'élimination des ions fluorures à partir des solutions aqueuses par biosorption. Le support biosorbant que nous avons valorisé dans ce procédé est le déchet osseux animal. Ce dernier a subi un traitement approprié qui consiste à un nettoyage préalable, séchage, concassage, broyage, tamisage et finalement un traitement thermique. Le biosorbant obtenu possède alors des propriétés physico-chimiques intéressantes et permettra par la suite son utilisation en tant qu'agent capable d'éliminer les ions fluorures contenus essentiellement dans les solutions aqueuses et qui sont considérés comme des polluants inorganiques majeurs quand ils dépassent les normes internationales autorisées. Le biosorbant employé rentre dans la catégorie des adsorbants non conventionnels, moins onéreux et éco-amis à l'environnement.

#### Mots clés :

Elimination, Fluorure, Solutions aqueuses, Biosorption, Déchet osseux animal

**DESCRIPTION DE L'INVENTION**

L'environnement mérite une préoccupation importante. Sinon, la santé humaine est sans doute sera en danger. Pour cela, tous les intervenants seront responsables, industriels, politiciens et chercheurs. Une dégradation d'un environnement donné est sans doute se fait sans intention, mais s'avère traitée par la suite dangereuse. Face à des facteurs comme l'accroissement démographique et de la rareté des eaux de pluie dans certaines zones, les ressources en eaux alimentaires et de bonne qualité se font de plus en plus rares. Aujourd'hui, déjà plus de 1,5 milliards de personnes n'ont pas accès à une eau potable. Selon l'organisation mondiale de la santé, 15 millions d'être humains meurent après avoir bu une eau non potable ou faute de ne pas avoir accès à une eau potable. Dans ce contexte, une dépollution s'impose. Nous avons alors porté une contribution à ce domaine par la valorisation des déchets osseux comme biosorbant capable d'éliminer les fluorures.

Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxiques à fortes doses. Les fluorures constituent une forte menace à la santé humaine lorsqu'ils dépassent la concentration massique de 1,5 mg/L selon les recommandations de l'organisation mondiale de la santé. Un excès des fluorures peut provoquer une fluorose dentaire et/ou une fluorose du squelette et par la suite il constitue un risque majeur de la santé humaine à l'échelle internationale. En effet, Les fluorures traversent les membranes cellulaires et pénètrent dans les tissus biologiques mous et les détruisent par la suite. Au-delà d'une concentration en fluorure de 4 mg/L, les effets peuvent être plus graves et provoquent une hypocalcémie et/ou une hypomagnésémie qui génèrent des troubles cardiaques et neurologiques. Il n'existe pas de méthode universelle d'élimination des fluorures mais uniquement deux procédés généraux; procédés physico-chimiques qui englobent les techniques d'électrodialyse, Osmose inverse, Nanofiltration, Echange d'ions et la dialyse ionique croisée et les procédés chimiques basées sur la précipitation par le réactif de nalgonda et le procédé par contact précipitation avec le calcaire et le phosphate. La biosorption reste alors la méthode la plus reconnue et la plus efficace pour l'élimination des fluorures des eaux à cause de sa simplicité.

Le biosorbant obtenu a été préparé par une collecte des déchets osseux de l'abattoir de Casablanca. Ils sont nettoyés par retraitement des débris à la surface et lavés plusieurs fois avec de l'eau du robinet puis avec de l'eau bi-distillée. Ils sont ensuite abandonnés à l'air libre pendant quelques jours pour se débarrasser des odeurs désagréables. Les os traités à ce stade

sont soumis à un séchage à l'étuve à une température au voisinage de 80°C pendant deux jours, suivi d'un concassage et de broyage jusqu'à l'obtention de grains de petits tailles. Un tamisage s'avère nécessaire pour obtenir une granulométrie suffisante pour notre étude et qui soit comprise a priori entre 125 µm et 250 µm. Une calcination des os s'effectue à 900°C pendant deux heures. Le support obtenu est relavé plusieurs fois avec de l'eau bi-distillée, filtré et séché à nouveau à une température de l'ordre de 80°C. Finalement, une calcination graduée à une raison de 2°C/min des os a été réalisée jusqu'à 400°C et ils sont maintenus à cette température pendant quatre heures. Le biosorbant obtenu est dénommé DOC relatif aux Déchets Osseux Calcinés.

Les analyses spectroscopiques Infra-Rouge et Rayons X du DOC présentées respectivement dans les Figures 1 et 2 montrent qu'il est constitué essentiellement de l'hydroxyapatite.

L'analyse élémentaire du DOC révèle 56,3% du phosphore et 36,8% du calcium avec un rapport Ca/P voisin de 1,55 et qui est comparable à celui de l'hydroxyapatite. L'analyse élémentaire révèle aussi des pourcentages minimaux : 3,72% du magnésium, 0,17% du carbone, 0,15% d'hydrogène et 0,36% d'azote.

La détermination de la surface spécifique du DOC décrite par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) a été réalisée sur la base d'adsorption d'azote à 77 K. Cette surface spécifique est de l'ordre de 85 m<sup>2</sup>/g qui indique que DOC possède une porosité convenable. Le pH à zéro point charge noté pH<sub>ZPC</sub> du DOC est de 8,4. Sa détermination est représentée dans la Figure 3. La surface du DOC est chargée positivement si le pH est inférieur à pH<sub>ZPC</sub> ce qui est favorable à la biosorption des fluorures à cause des interactions coulombiennes et elle est chargée négativement dans le cas contraire, ce qui défavorise la biosorption.

Les essais de biosorption consistent à mettre en contact par agitation une solution des fluorures à une concentration déterminée avec une quantité de biosorbant pendant un certain temps. La suspension est filtrée et le suivi de la mesure de la concentration des fluorures s'effectue à l'aide d'une électrode spécifique du fluor.

L'optimisation des conditions expérimentales de la défluoruration s'effectue par les études des effets de la concentration des fluorures, la quantité du biosorbant et le pH. La Figure 4 montre l'évolution du pourcentage de défluoruration en fonction de la concentration des fluorures avec une quantité fixe du DOC. Ce pourcentage varie d'une façon proportionnelle avec la concentration des fluorures et atteint un maximum de 30%. Ce pourcentage insuffisant, nous a incité à étudier la variation du pourcentage de défluoruration en fonction de la quantité du DOC à une concentration fixe en fluorure est représentée dans la Figure 5. Le pourcentage de défluoruration varie proportionnellement avec la quantité du DOC, il atteint

un maximum de 70%. Le fait d'accroître la quantité du DOC, cela veut dire que le nombre de sites à la surface du DOC subit aussi un accroissement qui favorise d'avantage la biosorption des fluorures. Nous avons amélioré d'avantage le pourcentage de défluoruration par l'étude de l'effet de pH présenté dans la Figure 6 qui montre un maximum d'élimination de l'ordre de 93% vers un pH voisin de 6. La capacité de défluoruration peut atteindre 3,23 mg/g.

Le biosorbant DOC présente alors des résultats intéressants à la défluoruration et on suggère que le DOC rentre dans la catégorie des biosorbants les moins onéreux et éco-amis à l'environnement. Sa valorisation concerne d'autres espèces chimiques en cours d'élaboration par notre groupe de recherche.

**REVENDICATIONS**

1. Utilisation d'un matériau osseux pour l'élaboration d'un biosorbant capable d'éliminer les fluorures contenus dans les solutions aqueuses
2. Utilisation de ce matériau osseux selon la revendication 1 pour éliminer l'excès des fluorures contenus dans les eaux de boisson, souterraines, thermales et gazeuses
3. Utilisation de ce matériau osseux en vue d'éliminer d'autres espèces chimiques contenues dans des matrices utilisées en industrie de textile, pharmacie et cosmétique
4. Ce matériau osseux possède la propriété d'être régénérable par une simple calcination

## PLANCHES

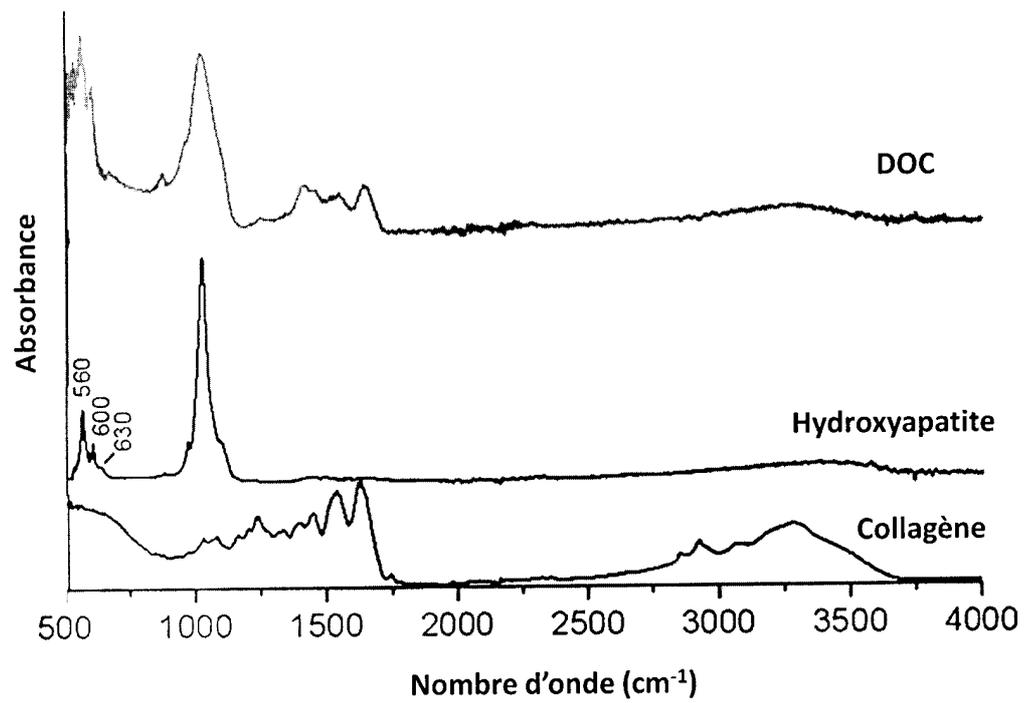


Figure 1 : Spectre Infra-Rouge du DOC

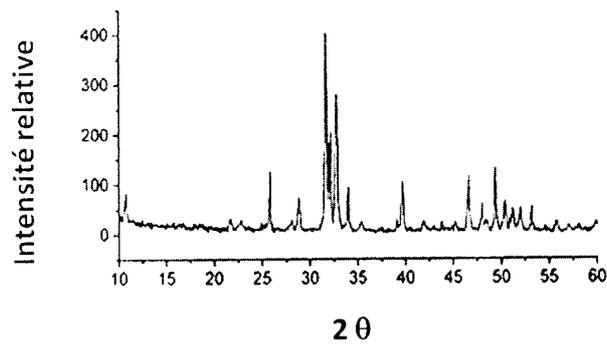


Figure 2 : Spectre DRX du DOC

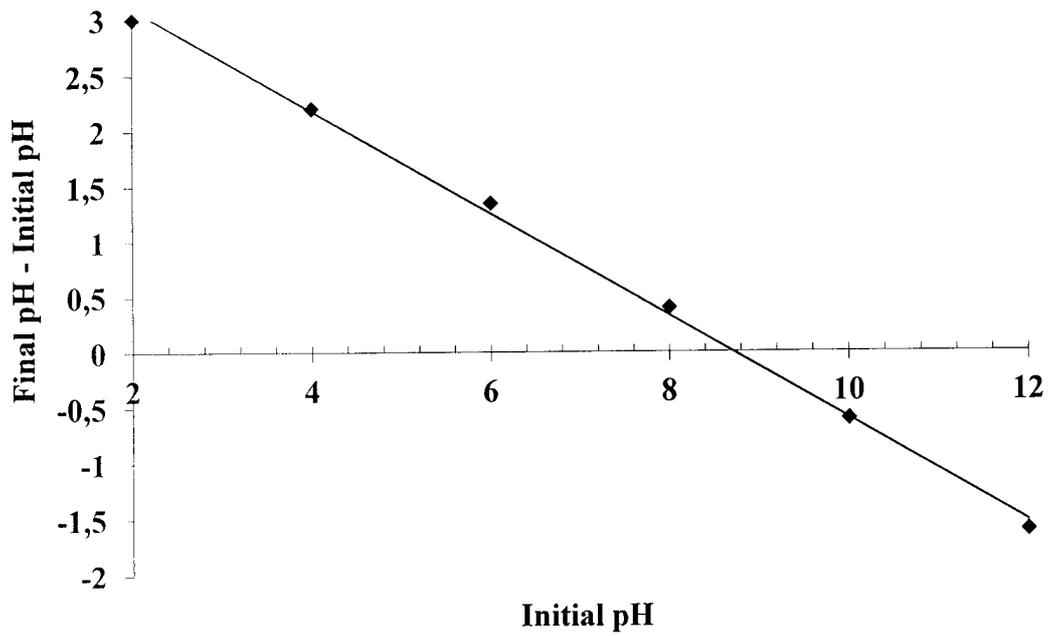


Figure 3 : Détermination du pH zéro point charge du DOC

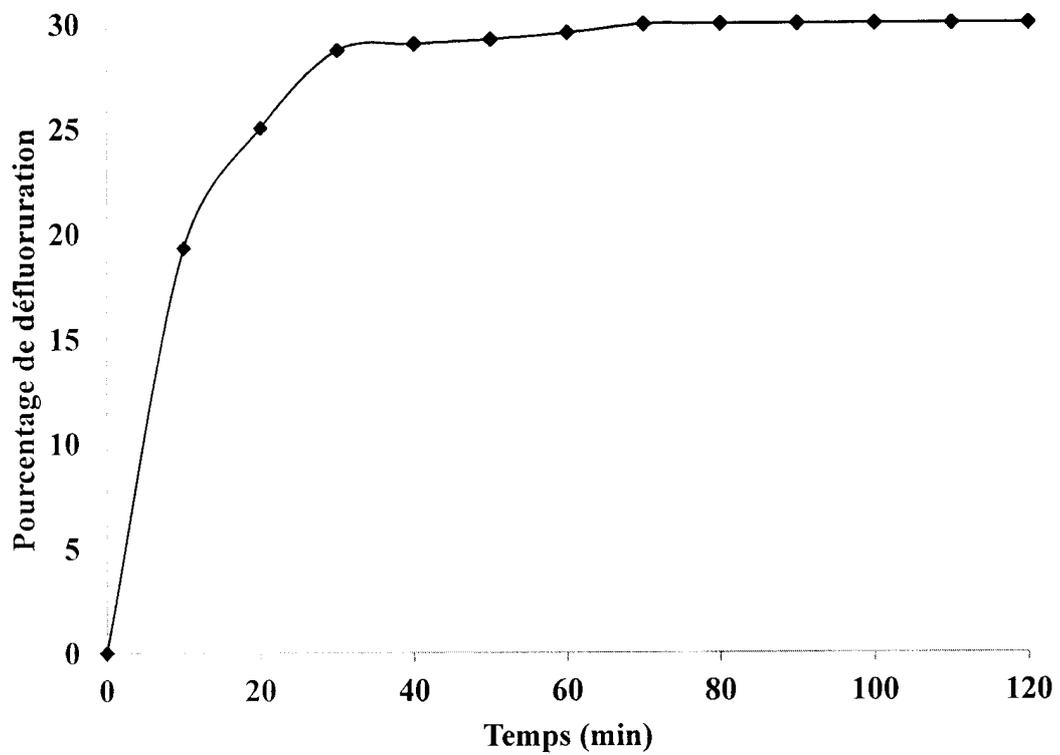


Figure 4 : Effet de la concentration des fluorures sur le pourcentage de défluoruration

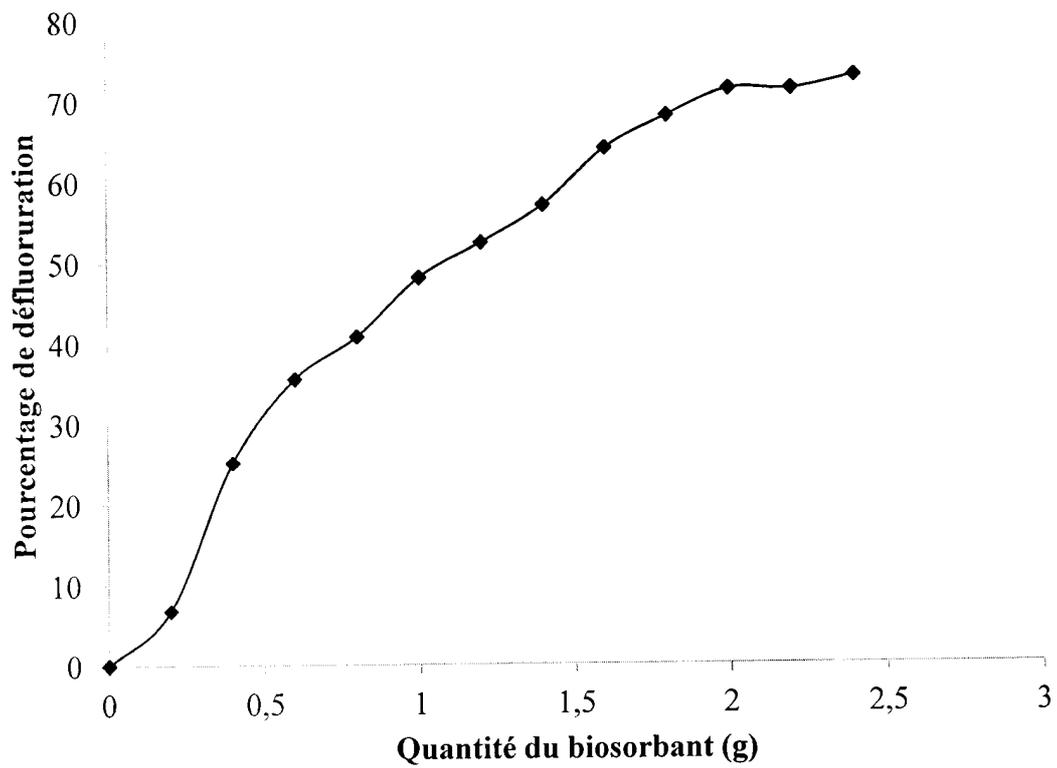


Figure 5 : Effet de la quantité du DOC sur le pourcentage de défluoruration

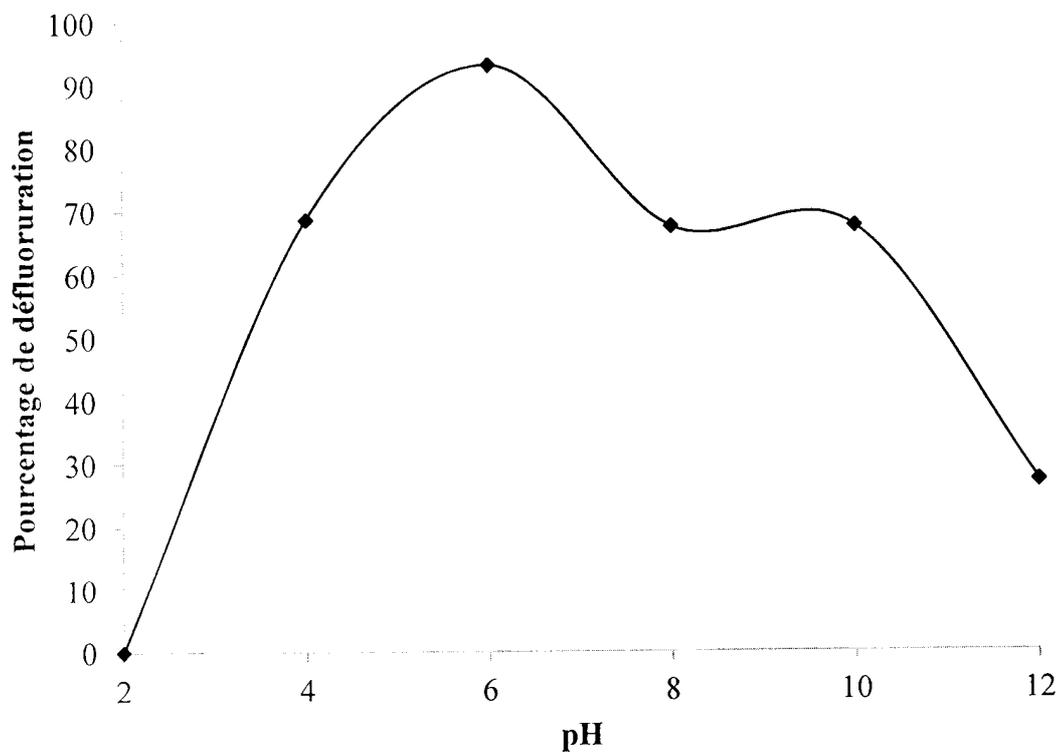


Figure 6 : Effet du pH sur le pourcentage de défluoruration