



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :  
**MA 36568 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C25B 11/08; C02F 1/461**

(43) Date de publication :  
**30.06.2016**

---

(21) N° Dépôt :  
**36568**

(22) Date de Dépôt :  
**13.12.2013**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITÉ IBN ZOHR AGADIR, UNIVERSITÉ IBN ZOHR BP 32/S AGADIR (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**BOUYA HOUCEINE ; M. ERRAMI ; R. SALGHI ; A. CHAKIR ; A. ZARROUK ; B. HAMMOUTI**

(74) Mandataire :  
**Abdelhadi BOUNAR**

---

(54) Titre : **Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles par voie électrochimique : cas de la cyperméthrine**

(57) Abrégé : Ce brevet fait l'objet d'une étude de dégradation des pesticides, dont nous sommes intéressés par un insecticide nommé cyperméthrine en utilisant le Diamant Dope au Bore (DDB) comme électrode de travail. Cette étude a pour but la détermination des conditions optimales pour la dégradation électrochimique de cyperméthrine. À l'aide de la méthode électrochimique, nous avons étudié l'influence de la concentration, la densité de courant appliquée, l'effet de l'électrolyte support et de la température pour l'épuration d'un effluent agricole chargé en cyperméthrine par oxydation directe. Les conditions optimales sont 2% NaCl, intensité de courant égale à 80 mA.cm<sup>-2</sup> et une température de 25 °C. En effet, le taux d'abattement de la DCO est de 92 %. Ce procédé électrochimique présente beaucoup d'avantages, en effet, il présente une faible production de boues, une réduction des frais de maintenance et de fonctionnement.

31 JUN 2016  
30 JUN 2016

Mémoire descriptif joint à l'appui d'une demande de brevet ayant pour objet :

**Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles par voie électrochimique: cas de la cyperméthrine.**

**Les inventeurs :**

**1) HOUCEINE BOUYA**

Adresse: Université Ibn Zohr, Ecole National des Sciences Appliquées d'Agadir, Equipe de Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, BP 1136, 80000 Agadir, Maroc. Email: bouya.houceine@gmail.com

**2) MOHAMED ERRAMI**

Adresse: Université Ibn Zohr, Ecole National des Sciences Appliquées d'Agadir, Equipe de Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, BP 1136, 80000 Agadir, Maroc. Email: erramichtouka@yahoo.fr

**3) RACHID SALGHI**

Adresse: Université Ibn Zohr, Ecole National des Sciences Appliquées d'Agadir, Equipe de Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, BP 1136, 80000 Agadir, Maroc. Tél : 06 66 52 36 30, Email: r.salghi@ujz.ac.ma

**4) ABDELKHALEQ CHAKIR**

Adresse: GSMA, UMR CNRS 6089, Faculté des Sciences, université de Reims, UMR 6089, Email: abdel.chakir@univ-reims.fr

**5) ABDELKHADER ZARROUK**

Adresse: Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences d'Oujda, Laboratoire de Chimie Appliquée & Environnement., B.P. 717, Oujda, Maroc. Email: azarrouk@gmail.com

**6) BELKHEIR HAMMOUTI**

Adresse: Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences d'Oujda, Laboratoire de Chimie Appliquée & Environnement., B.P. 717, Oujda, Maroc. Email: hammoutib@gmail.com

**Abrégé de l'invention :**

Ce brevet fait l'objet d'une étude de dégradation des pesticides, dont nous nous sommes intéressés par un insecticide nommé cyperméthrine en utilisant le Diamant Dopé au Bore (DDB) comme électrode de travail. Cette étude a pour but la détermination des conditions optimales pour la dégradation électrochimique de cyperméthrine. A l'aide de la méthode électrochimique, nous avons étudiés l'influence de la concentration, la densité de courant appliqué, l'effet de l'électrolyte support et de la température pour l'épuration d'un rejet agricole chargé cyperméthrine par oxydation direct. Les conditions optimales sont 2% NaCl, intensité de courant égale à  $80 \text{ mA.cm}^{-2}$  et une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . En effet, le taux d'abattement de la DCO est de 92 %. Ce procédé électrochimique présente beaucoup d'avantage, en effet, il présente une faible production de boues, une réduction des frais de maintenance et de fonctionnement.

2000/07/17

**RESUME :**

L'objectif de ce brevet est l'étude du développement et de l'applicabilité d'un nouveau procédé électrochimique d'oxydation avancée, appelé "electrooxydation" utilisant une électrode de Diamant Dopé au Bore (DDB), pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides notamment la cyperméthrine. Dans cette étude, nous avons mis en évidence que la cinétique de dégradation et les rendements de minéralisation de cyperméthrine sont significativement importants, par variation des différents paramètres expérimentaux (concentration de l'électrolyte, valeur du courant imposé et température de milieu). Nous avons également déterminé au cours de ce travail que la constante cinétique d'oxydation du pesticide est de l'ordre de  $185.10^4 \text{ min}^{-1}$ . Les résultats de l'étude de la minéralisation de cyperméthrine par la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et l'analyse de la Demande Chimique en oxygène (DCO) sont en bon accord. En effet, le rendement d'épuration de ce rejet agricole contenant la cyperméthrine de concentration 50 mg/l qui constitue la dose agricole recommandée par les agriculteurs pour lutter contre les insectes de tomates est de 92 %.

Mots clé: Electrooxydation, Diamant Dopée au Bore, Cyperméthrine, pesticide.

**INTRODUCTION :**

L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou encore produits phytosanitaires, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Ainsi, des études ont montré que la présence de résidus de pesticides dans les aliments ainsi que la contamination des eaux souterraines et superficielles.

Notre étude a pour but d'étudier les paramètres optimaux de dégradation de cyperméthrine. Pour réaliser ce travail nous avons utilisé la technique électrochimique.

**DESCRIPTION DETAILLEE :**

La technique électrochimique utilisée au cours de ce travail est constituée par un potentiostat-galvanostat (modèle PGZ 100 associé à Volta -Master 4) qui permet de réaliser une électrolyse et mesurer la charge consommée. L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes de volume de 100 ml (Figure 1).

·7 Une électrode de référence au calomel saturée (ECS),

Uhe électrode auxiliaire en platine (EA)

V' Une électrode de travail (ET), Diamant Dopée au Bore (BDD).

Dans une fiole jugée de 100 ml, on introduit un volume de 20 t.i.L de cypermethrine et une concentration de NaCl. Puis, on fait agiter la solution pendant une durée de 5 min. La solution préparée est ensuite introduite dans la cellule électrochimique.

Lors de l'électrolyse, le courant imposé varie entre 40 et 80 mA.cm<sup>-2</sup>. Les prélèvements de 2,5 ml se font toutes les 30 minutes d'électrolyse et sont analysés par la DCO et la CPG.

La surface de l'électrode (DDB) est régénérée avant chaque traitement électrochimique par l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration 1M.

Durant cette étude nous avons utilisé la cypermethrine comme agent polluant. La solution d'électrolyse est préparée dans un électrolyte support en chlorure de sodium à différentes concentrations de 1 à 3 %.

Les échantillons prélevés au cours de l'électrolyse sont oxydés par 1,5 ml de dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) de concentration 0,24 N en présence de 3,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à 150 °C pendant 2 heures. L'excès de dichromate de potassium est dosé par une solution de sel de Mohr (Fe (NF<sub>14</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 0,12 N. La valeur de la DCO est calculée à partir de l'expression:

$$DCO (mg d' O_2 L) = \frac{(^{17}SDA4^F(SDM)éch) \times C SI \gg!}{V_0} \times 8000$$

Avec:

- V (spm) tém : Volume de sel de Mohr (SDM) versé pour l'essai à blanc.  
V (spm) éch : Volume de la solution de sel de sel de Mohr (SDM) versé pour l'échantillon  
CSDM : Concentration de la solution de SDM est de 0,12 N.

Le taux de minéralisation est exprimé en pourcentage d'abattement de la DCO selon par la relation:

$$\% DCO = \frac{(DCO)_i - (DCO)_t}{(DCO)_i} \times 100$$

Avec:

(DCO)<sub>i</sub> : Valeur de la DCO en (mgO<sub>2</sub>/l) à l'instant initial.

(DCO)<sub>t</sub> : Valeur de la DCO en (mgO<sub>2</sub>/l) à l'instant t.

La détermination de la concentration de cyperméthrine par la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est réalisée à partir de la droite de régression linéaire ayant un coefficient de corrélation hautement significatif ( $R^2 = 0,9999$ ). Les paramètres de performance de la méthode analytique utilisée à savoir la zone de linéarité, la précision et la sensibilité ont été validées.

Numéro de dépôt du brevet est **36568**

**Titre:** Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles par voie électrochimique: cas de la cyperméthrine.

**Revendications modifiées et/ou observations à l'appui des revendications maintenues.**

**REVENDICATIONS**

- 1) Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles chargé de cyperméthrine est caractérisé par le fait qu'il comprend trois électrodes dépendantes constitué d'une électrode de platine, d'une électrode de référence au calomel saturée et une électrode de travail (DDB) et pouvant s'intégrer ensemble via une cellule électrochimique.
- 2) Dispositif de l'électrode de travail « Diamant Dopée au Bore (BDD) » qui est l'élément clé de l'électrolyse selon les revendications 1 et 2, est caractérisé en ce qu'il est sous forme de rectangle loin de 5 cm de l'électrode de platine de surface 1 cm<sup>2</sup> de forme circulaire pour un volume de 100 cm<sup>3</sup>.
- 3) Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées chargé en cyperméthrine qui est l'élément clé de la revendication 1 est caractérisé par une oxydation électrochimique directe de cyperméthrine.
- 4) Dispositif du procédé électrochimique qui est l'élément clé de l'électrolyse selon les revendications 1 et 2 est caractérisé par une faible production des boues.
- 5) Les conditions optimum de dispositif du procédé électrochimique qui est l'élément clé de l'électrolyse selon les revendications 1 et 2 sont: 2% NaCl, une température de 25°C et une intensité de courant de 80 mA.cm<sup>-2</sup>. Ceci permet d'avoir un taux d'abattement de la DCO de 92%.
- 6) Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles chargé de cyperméthrine est caractérisé par une DCO < 2000 mg/L soit l'équivalent de 50 mg/L de la dose recommandée par les agriculteurs de cyperméthrine.

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 : 36568	Date de dépôt : 13/12/2013
Déposant : UNIVERSITÉ IBN ZOHR AGADIR	
Intitulé de l'invention : Dispositif du procédé électrochimique de dépollution des eaux usées agricoles par voie électrochimique : cas de la cypermethrine	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C02F1/461, C25B11/08	
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 : 17/06/2016
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 :
- Revendications  
6
  - 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 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

D1: CN102849878 ; NANJING AGRICULTURAL UNIVERSITY [CN]; 02-01-2013

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 ne divulgue pas les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-6. Par conséquent, 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 un procédé de prétraitement électrochimique pour les eaux usées industrielles contenant de la pyréthriinoïde (Description [0008], [0016], [0023], [0027], [0037] ; Revendications 3).



Le procédé de prétraitement comprend les étapes suivantes consistant à:

- 1- La réalisation d'un traitement de première qualité par une technologie de microélectrolyse ferrique-carbone pour éliminer une partie du polluant dans les eaux usées industrielles
- 2- La mise en œuvre du second degré de dégradation oxydative de traitement des eaux usées industrielles sur la micro-technologie électrolysée par une électro-catalyse à base de diamant
- 3- La réalisation d'un traitement de troisième degré sur l'eau usée qui est catalysée par diamant électriquement par la technologie de microélectrolyse ferrique-carbone.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que la dégradation électrochimique de la cyperméthrine par ledit dispositif est effectuée en une seule étape.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre est l'amélioration de la dégradation électrochimique de la cyperméthrine contenues dans les eaux usées.

La solution proposée ne semble pas être évidente, puisque le document D1 divulgue l'utilisation de l'électrode en DDB pour la dégradation du pyréthrianoïde mais en trois étapes de traitement.

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 dépendantes satisfont donc en tant que telles aux exigences de 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.