

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



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

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 36965 B1**  
(51) Cl. internationale : **B01J 20/22; C08L 5/08;  
C02F 1/28**  
(43) Date de publication : **30.06.2016**

---

(21) N° Dépôt : **36965**  
(22) Date de Dépôt : **29.04.2014**  
(71) Demandeur(s) : **MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**  
(72) Inventeur(s) : **BOUHFID Rachid ; Qaiss Abou el kacem**  
(74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES EAUX PAR DES BIO-POLYMÈRES FONCTIONNELS**  
(57) Abrégé : La présente invention décrit le procédé de préparation d'un matériau polymérique hybride organique-inorganique utilisant un polymère cationique naturel et des nanoparticules magnétiques pour le traitement des eaux usées.

30 JUN 2016

**Procède de traitement des eaux par des biopolymères fonctionnels****ABREGE**

La présente invention décrit le procédé de préparation d'un matériau polymérique hybride organique-inorganique utilisant un polymère cationique naturel et des nanoparticules magnétique pour le traitement des eaux usées.

## Procède de traitement des eaux par des biopolymères fonctionnels

3 0 NOV 2015

### Domaine de l'invention :

- 5 La présente invention concerne le domaine du traitement de l'eau. En particulier, elle vise le développement d'un matériau hybride organique-inorganique à base de bio-polymère et de nanoparticules de fer pour le traitement des eaux usées.

### Etat de l'art de l'invention :

- 10 Les polymères d'origine naturelle suscitent un intérêt considérable dans divers secteurs de technologie chimique. Parmi ces polymères, ceux issus de la biomasse et tout particulièrement les polysaccharides ont connu un développement remarquable comme substituant aux polymères issus de la fraction pétrolière (polystyrène, polyéthylène, polypropylène,...) grâce en particulier à leur image très positive de matériaux
- 15 biocompatibles, biodégradables et ne présentant aucun danger pour la santé et l'environnement. L'un des polymères de cette série étant le chitosane, obtenu par déacétylation de la chitine, qui est elle-même extraite de la carapace des crustacés. Le chitosane a la particularité d'être le seul polymère cationique d'origine naturelle, caractéristique conférée par la présence de groupements amines transformables en espèces
- 20 cationiques (ammoniums) sous l'action du pH (à partir d'un pH<6.3) lui confère ainsi d'intéressantes propriétés en termes d'adsorption de composés organiques (les graisses, les huiles), le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc. Le chitosane n'est soluble que dans l'eau acidifiée (Aznaz, R. et al., *Curr. Org. Chem.*, 2010, 14, 308), la dissolution de ce polymère permet sa mise en œuvre sous
- 25 forme de microsphères poreuses (Ennajih, H. et al. *Micro. Meso. Mater.*, 2012, 152, 208), de monolithes (Barroso, T. et al. *RSC Adv.*, 2012, 2, 11285), de membranes ou de films avec des épaisseurs bien contrôlées (Pavinatto, J.F. et al. *Biomacromolecules*, 2010, 11, 1897). le chitosane est utilisé pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les effluents industriels de fait qu'il présente de nombreuses propriétés physiques, chimiques et
- 30 biologiques qui peuvent être mises à profit dans des procédés de décontamination des eaux comme l'adsorption, la coagulation/floculation et la filtration membranaire. Le chitosane

Applied Science, London et New York, 1989). Il forme des complexes avec les métaux, et également avec la carboxyméthylcellulose, les sulphonates de lignine, le tannin naturel et les matières colorées. Le chitosane est utilisé également comme un polymère chélatant pour la collection des ions métalliques provenant des eaux naturelles et industrielles. Une étude a  
5 montré la forte capacité du chitosane à agglomérer les métaux d'une façon très efficace. Le chitosane, permet l'enlèvement des métaux toxiques et le recyclage des eaux industrielles en vue de leur réutilisation pour réduire les coûts opérationnels.

Dans les cas cités auparavant le chitosane est utilisé sous forme de suspension en solution aqueuse, qui nécessite après coagulation soit une filtration ou une centrifugation pour  
10 éliminer les polluants. L'avantage de procédé développé dans cette invention est la facilité de récupération des polluants adsorbés, coagulés ou floculés sur les sphères magnétique du chitosane par un simple aimant.

#### Description de l'invention :

15 La présente invention décrit le procédé de préparation d'un matériau polymérique hybride organique-inorganique utilisant un polymère cationique naturel et des nanoparticules magnétique pour le traitement des eaux usées.

Selon un premier aspect de l'invention, il est prévu la préparation des nanoparticules métalliques magnétiques par la technique de co-précipitation à partir des sels métalliques  
20 correspondants.

Selon un deuxième aspect de l'invention, il prévu que les nanoparticules métalliques magnétiques sont caractérisée en ce qu'elles comprennent au moins un ou une combinaison des métaux suivants : Fer, cobalt, Nickel ou des Lanthanides.

Selon un troisième aspect de l'invention, il prévu que les nanoparticules métalliques  
25 magnétiques sont revêtu d'une silice fonctionnelle, préparé par greffage de silane ayant un groupement amine, halogénure, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, alcène polymérisable.

Selon un quatrième aspect de l'invention, il est prévu que la préparation de la silice fonctionnelle est effectuée en milieu aqueux alcoolique.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est prévu qu'un polymère naturel, est choisi  
30 parmi : chitosane, alginate, cellulose, xanthane, amidon.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est prévu un procédé caractérisé en ce que le mélange de nanoparticules magnétiques fonctionnelles (NP-F@Si-NH<sub>2</sub>) avec le chitosane est effectué en solution aqueuse acidifiée en présence d'agent réticulation.

5 Selon un septième aspect de l'invention, il est prévu un procédé caractérisé en ce que l'agent de réticulation est parmi : glutaraldéhyde, 1,4-dialdéhydebenzène.

Selon un huitième aspect de l'invention, il est prévu un procédé caractérisé en ce que la gélification du mélange NP-F@Si-NH<sub>2</sub>-CS est réalisé en milieu alcalin.

Selon un neuvième aspect de l'invention, il est prévu un matériau hybride nanoparticules magnétiques-biopolymères sous forme de sphères poreuses.

10 Selon un dixième aspect de l'invention, la récupération des impuretés coagulé/floculé en présence de NP-Fe@Si-NH<sub>2</sub>-CS est faite à l'aide d'un aimant.

Selon un onzième aspect de l'invention les nanoparticules magnétiques de chitosane peuvent être régénérées par inversion de pH.

#### 15 **Préparation des nanoparticules de magnétite.**

Les nanoparticules de magnétite sont préparées par la technique de co-précipitation de FeCl<sub>2</sub> et FeCl<sub>3</sub> sous une atmosphère inerte. Une solution concentrée de l'hydroxyde de sodium (10 M) est ajoutée à une solution contenant le Fe(II)/Fe(III) avec des proportions 1:2. La solution obtenue est agitée 1 heure à température ambiante puis chauffée à 90°C pendant 1heure. 120 ml de citrate de sodium (0.2M) est ajouté pour obtenir une dispersion de l'oxyde de fer. L'agitation est continue pour 30 min à température ambiante. L'acétone est ajoutée pour précipiter les particules magnétiques de fer. Les nanoparticules obtenues sont lavés plusieurs fois avec l'eau ultra pure et récupérés à l'aide d'un aimant.

#### **Préparation des nanoparticules de fer revêtu par la silice.**

25 Une suspension des nanoparticules de fer (2g) est diluée dans 20ml d'eau et 70 ml de méthanol. 1.5 ml d'une solution d'ammoniaque (30% en masse) est ajoutée sous une agitation mécanique, puis le tétraethylorthosilicate (1ml) est ajouté au mélange réactionnel. L'agitation mécanique est maintenue à 40°C pendant 24heure.

#### **Modification de la surface de la silice de revêtement des nanoparticules de fer**

30 La silice de revêtement des nanoparticules de fer est modifiée par l'ajout d'un excès de 3-aminopropyltriéthylsilane à la solution obtenue dans l'étape précédente et le mélange est agité à 40°C pendant 24 heures.

silice greffé par le 3-aminopropyltriethylsilane sont récupérées à l'aide d'un aimant et lavées plusieurs fois avec le méthanol et l'eau. Les nanoparticules obtenues sont repris dans l'eau pour obtenir une suspension à 3% en masse.

#### **Préparation de sphère de chitosane liée au NP de $\text{Fe@Si-NH}_2$**

- 5 Une solution de chitosane est préparée par dissolution de 2g de chitosane dans une solution aqueuse acidifiée (acide acétique à 1% dans 400 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ), la dissolution totale a été obtenue après agitation pendant 3 h à température ambiante. Puis 1g de NP- $\text{Fe@Si-NH}_2$  à 3% est ajoutée à cette solution. Après homogénéisation le gluturaldehyde est ajouté et l'agitation mécanique et maintenue à température ambiante pendant 24 heures. La
- 10 gélification a été obtenue en déposant la solution de chitosane à l'aide d'une aiguille de seringue de 0,8 mm dans une solution de NaOH à 0.1 M. Les sphères de NP- $\text{Fe@Si-NH}_2\text{-CS}$  ont été laissés dans la solution alcaline pendant 2 heures, filtrés et lavés jusqu'à obtenir une solution de pH neutre.

- 15 **Brève description des dessins :**

**Figure 1.** Procédé de préparation des NP- $\text{Fe@Si-NH}_2\text{-CS}$

**Revendications modifiées :**

1. Matériau hybride organique-inorganique sous forme de billes pour le traitement des eaux **caractérisé en ce que** des nanoparticules de fer sont revêtus par une silice greffée par des groupements de dérivés de silane ayant un groupement fonctionnel capable de se greffer d'un côté avec le précurseur de la silice pour former la silice et un deuxième groupement fonctionnel peut être greffé sur le bio polymère via des chaînes d'un agent réticulant.
2. Matériau selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** le bio-polymère est parmi : chitosane, chitine, cellulose, alginate, amidon, cellulose, tannin, xanthane.
3. Matériau selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** les nanoparticules ont des propriétés magnétiques, choisi parmi les métaux suivant ou combinaison de deux ou plus (Fe, Ni, Co et lanthanides)
4. Matériau selon les revendications 1 et 3 **caractérisé en ce que** les nanoparticules magnétiques sont revêtus par la silice permettant d'enrober les nanoparticules et avoir des groupements fonctionnels.
5. Matériau selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le deuxième groupement fonctionnel est le 3-aminopropylsilane.
6. Matériau selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** l'agent réticulant est une molécule organique bifonctionnelle choisie parmi le dialdéhyde, dicétone, dihalogène, diamine, aminoalcool, halogénoamine...
7. Matériau selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** la gélification et la formation des billes est réalisée en milieu basique.
8. Matériau selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** le traitement des eaux usées est fait à pH entre 6 et 7.
9. Matériau selon les revendications 1 à 8 **caractérisée en ce que** la récupération des impuretés floculé en présence de billes est faite à l'aide d'un aimant.
10. Matériau selon les revendications 1 à 9 **caractérisée en ce que** les impuretés sont séparés des billes en utilisant un milieu basique (inversion de pH).

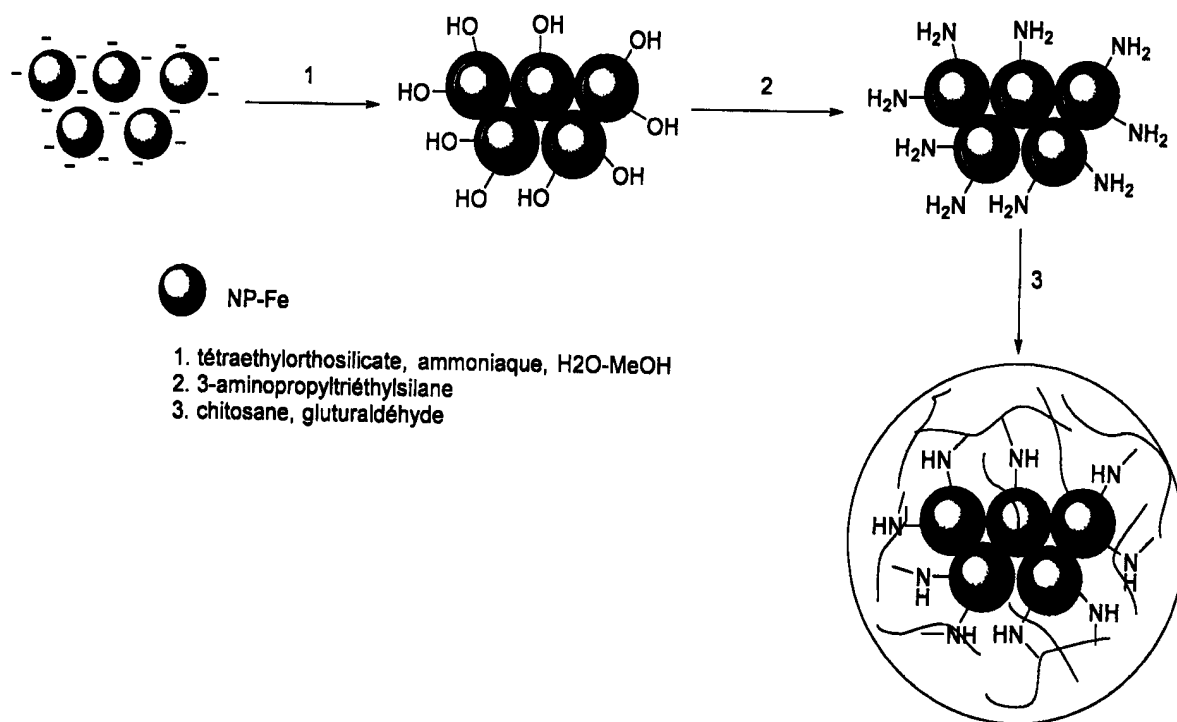


Figure 1.



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 : 36965	Date de dépôt : 29/04/2014
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES EAUX PAR DES BIO-POLYMÈRES FONCTIONNELS	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B01J20/22, C08L5/08, C02F1/28	
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 : 16/06/016
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  
10
- 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 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

D1: Babak Samiey et al "Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review"

Materials 2014, 7, 673-726; doi:10.3390/ma7020673; ISSN 1996-1944

D2: Dena Dorniani et al "Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles coated with gallic acid for drug delivery"

International Journal of Nanomedicine 2012:7 5745-5756

D3: FR2921660

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10. 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 l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue la préparation de différents matériaux hybrides organique-inorganiques et leurs utilisations pour l'élimination des métaux lourds à partir des solutions aqueuses. Le document D1 cite l'utilisation d'un matériau hybride constitué de la chitosane liée à des nanoparticules magnétique de fer pour l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Au(III)}$  par adsorption (description paragraphes 2 et schéma 9 pages 32). Ce même document D1 cite que les nanoparticules de fer sont revêtus par des couches de silice, permettant ainsi de greffer un groupement organique sur la surface poreuse de la silice pour l'adsorption d'ions métalliques (description paragraphe 2 page 32 et schéma 10 pages 33).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce qu'un agent réticulant est utilisé dans la préparation de ce matériau hybride.

Le problème technique que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme étant la préparation d'un matériau hybride organique-inorganique alternatif utile pour le traitement des eaux usées.

La solution ne semble pas être évidente pour la raison suivante :

Le document D2 concerne la préparation des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique en utilisant un procédé sonochimique dans des conditions atmosphériques à une  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . Les nanoparticules d'oxyde de fer ont ensuite été recouvertes avec du chitosane et l'acide gallique pour produire une structure noyau-enveloppe qui servent à l'administration des médicaments.

Il n'y aucune incitation dans l'art antérieur pour que l'homme du métier conçoit un matériau identique à celui divulgué dans la présente demande. 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 2-10 dépendent de la revendication 1 et 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.