



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 39046 B1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/58; C02F 1/52**
(43) Date de publication : **30.04.2018**

-
- (21) N° Dépôt : **39046**
(22) Date de Dépôt : **18.05.2016**
(71) Demandeur(s) : **BENSAOUD ABDELMAJID, 7 IMMEUBLE 39 SECTEUR 5 CITE DES ENSEIGNANTS HAY SALAM SALE (MA)**
(72) Inventeur(s) : **BENSAOUD ABDELMAJID**

-
- (54) Titre : **Procédé d'immobilisation de déchets toxiques organiques, inorganiques ou nucléaires par l'apatite mal cristallisé.**
- (57) Abrégé : Cette invention présente de nouvelles méthodes pour l'immobilisation de produits toxiques de nature organiques, inorganiques ou nucléaires. Le produit de confinement utilisé dans cette invention est une apatite mal cristallisée précipitée à température ambiante et à pH neutre ou basique, à partir de mélange d'une solution riche en calcium (Ca 2+) et d'une solution phosphatée (PO₄³⁻) dans des proportions non stoechiométriques. La fixation des éléments toxiques se fait soit in-situ au moment de la formation de l'apatite au sein du milieu contaminé, soit juste après sa précipitation sous forme de gel (élimination postprécipitation). La fixation peut se faire également par l'apatite poudre préparée dans les conditions décrites ci-dessus et séchée à une basse température. Le solide constitué passe par la suite par une phase de filtration et de séchage, et peut faire l'objet soit de recyclage ou de stockage pour conservation à long terme. La solution de filtration peut être recyclée ou rejetée après neutralisation. Cette invention propose également une nouvelle solution utilisant le phosphate comme lessive pour nettoyer les rejets permanents d'un procédé industriel (élimination continue). Lesdits rejets sont précipités par l'apatite formée après l'ajout d'une solution riche en calcium. Après filtration, la solution phosphatée est ensuite retournée au procédé après la mise à niveau de sa concentration, et le solide est séché, et peut être stocké ou recyclé. Pour renforcer sa détergence, la solution phosphatée peut être enrichie par la soude et/ou un agent tensioactif.

ABREGE

Cette invention présente de nouvelles méthodes pour l'immobilisation de produits toxiques de nature organiques, inorganiques ou nucléaires. Le produit de confinement utilisé dans cette invention est une apatite mal cristallisée précipitée à température ambiante et à pH neutre ou basique, à partir de mélange d'une solution riche en calcium (Ca^{2+}) et d'une solution phosphatée (PO_4^{3-}) dans des proportions non stœchiométriques. La fixation des éléments toxiques se fait soit in-situ au moment de la formation de l'apatite au sein du milieu contaminé, soit juste après sa précipitation sous forme de gel (élimination post-précipitation). La fixation peut se faire également par l'apatite poudre préparée dans les conditions décrites ci-dessus et séchée à une basse température.

Le solide constitué passe par la suite par une phase de filtration et de séchage, et peut faire l'objet soit de recyclage ou de stockage pour conservation à long terme. La solution de filtration peut être recyclée ou rejetée après neutralisation.

Cette invention propose également une nouvelle solution utilisant le phosphate comme lessive pour nettoyer les rejets permanents d'un procédé industriel (élimination continue). Lesdits rejets sont précipités par l'apatite formée après l'ajout d'une solution riche en calcium. Après filtration, la solution phosphatée est ensuite retournée au procédé après la mise à niveau de sa concentration, et le solide est séché, et peut être stocké ou recyclé. Pour renforcer sa détergence, la solution phosphatée peut être enrichie par la soude et/ou un agent tensioactif.

DESCRIPTIF

1. Champ de l'invention :

Cette invention concerne l'application de l'apatite mal cristallisée dans les domaines de l'environnement et de l'industrie :

- L'application environnementale consiste à l'élimination des déchets chimiques dangereux en les capturant par une apatite mal cristallisée. Ces déchets chimiques peuvent être organiques (Ex. polymères), inorganiques (Ex. métaux lourds), ou nucléaires (nucléides, lanthanés...).
- L'application industrielle consiste d'abord à la fixation des déchets émanant en permanence d'un procédé industriel par une lessive à base de phosphate, puis sa précipitation par la formation d'une apatite mal cristallisée, ensuite le recyclage de la solution de lessive pour sa réutilisation en continu dans le même procédé.

2. Introduction :

Suite à son industrialisation, le monde moderne se trouve devant une crise sans merci liée aux effets néfastes des déchets industriels et nucléaires. Pour l'élimination de ces déchets, plusieurs efforts se sont alors déployés : des organismes internationaux, gouvernementaux et non gouvernementaux travaillent acharnement pour trouver des solutions adéquates à la maîtrise de ces éléments nuisibles à la faune et à la flore.

Parmi ces solutions, le traitement chimique des déchets ou le recours au procédé d'immobilisation des éléments dangereux dans des matrices solides et stables facile à stocker comme l'apatite phosphocalcique de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. En effet, ce solide est connu par ses propriétés de rétention des métaux lourds et des déchets nucléaires :

- Il a une structure stable chimiquement et thermiquement dans le milieu naturel. Il existe depuis des millions d'années des apatites silicatées naturelles contenant des actinides.
- Il est capable de résister à la radioactivité. L'exemple de l'apatite phosphatée qui présente une « auto-guérison » à l'irradiation du rayonnement émis par le Plutonium plus importante que l'apatite silicatée.
- Il a une solubilité très faible dans l'eau. Cette solubilité devient davantage plus faible à une température élevée.
- Il peut incorporer dans sa structure de nombreux éléments métalliques, en particulier les alcalins, les métaux lourds, les lanthanides et les actinides.

- Il peut également adsorber des matières organiques comme le cas de l'apatite biologique qui constitue la matière minérale osseuse et dentaire.

La structure cristallographique de l'hydroxyapatite consiste en un empilement de groupements phosphate PO_4^{3-} qui forment deux types de tunnels : le premier occupés par des ions calcium notés Ca(I) ; le second est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH^- . Ces tunnels confèrent aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions et d'accepteur de molécules (O_2 , H_2O , glycine...).

Ainsi une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée sa structure cristallographique. Dans la formule chimique générale de l'apatite $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$:

- l'ion métallique bivalent Me^{2+} peut être remplacé par un cation monovalent, bivalent ou trivalent, voire par des lacunes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , K^+ , Eu^{3+} , Al^{3+} , lacunes...);
- les groupements XO_4^{3-} peuvent être substitués par des groupements bivalents, trivalents ou tétravalents (PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SiO_4^{4-} ...), mais jamais par des lacunes ;
- Le second site anionique Y peut être occupé par des anions monovalents, bivalents ou des lacunes (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , O^{2-} , CO_3^{2-} , lacunes...);

Ces possibilités de substitution permettent l'existence d'hydroxyapatites non-stœchiométriques. Cette non-stœchiométrie se traduit par la présence de lacunes en site cationique et anionique et par une faible cristallinité. C'est le cas de l'apatite biologique des tissus calcifiés qui est riche en ions carbonate et hydrogénophosphate (CO_3^{2-} et HPO_4^{2-}).

Actuellement, les inventions en relation avec la capacité des apatites à capturer les déchets toxiques concernent en particulier les procédés de capture et de conditionnement de déchets radioactifs par des apatites.

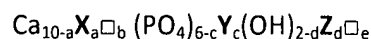
En effet, dans son brevet EP0708969B1, le Commissariat à l'Energie Atomique propose l'utilisation d'une matrice apatitique phosphosilicatée préparée à une température élevée (entre 1100 et 1500°C) pour confiner des éléments radioactifs. J.H. KYLE propose également dans son brevet EP0695224B1 un procédé de traitement de déchets métalliques en les stabilisant sous forme apatitique. Quant à Paul W. BROWN, il a publié dans son brevet US005678233A une méthode pour l'immobilisation par l'hydroxyapatite de déchets métalliques soit en la préparant dans le milieu contaminé ou en la mélangeant sous forme solide avec l'élément toxique.

Le brevet US Pat. N° 442028 parle d'une précipitation de l'hydroxyapatite comme poudre en ajoutant H_3PO_4 et après $Ca(OH)_2$ à un liquide contenant un métal lourd. Un autre brevet US. Pat. N° 4902427 utilise l'apatite osseuse comme filtre pour le traitement des eaux potables. L'apatite utilisée ici joue le rôle d'échangeur d'ions. Cette même caractéristique est utilisée pour immobiliser le Strontium (US. Pat. N° 3032497).

Malgré la richesse des travaux de recherche et des brevets dans le domaine de l'utilisation des apatites pour l'immobilisation des déchets métalliques et nucléaires, il s'avère que seules les apatites bien cristallisées qui sont utilisées pour ces fins. En plus, l'utilisation des apatites pour la fixation des déchets émanant en continue des procédés industriels n'est pas encore exploitée. Encore, d'après notre connaissance, il n'existe pas un matériau apatitique qui a la capacité d'immobiliser des éléments toxiques à la fois organiques, inorganiques et nucléaires. La présente invention a précisément pour objet l'utilisation des apatites mal cristallisées pour d'une part l'immobilisation de ces différents types de déchets et d'autre part l'essuyage des procédés industriels.

En effet, l'apatite mal cristallisée est caractérisée par une surface spécifique importante, la présence de charges positives (H_3O^+) et négatives (HPO_4^{2-}) à sa surface, et la présence des lacunes anionique et cationiques, ce qui lui confèrent une importante capacité d'adsorption des matières organiques et inorganiques. Elle renferme également une proportion importante d'environnements labiles, qualifiés de "non-apatitiques" qui permettent une importante capacité d'échange, et qui s'améliore au fil du temps par maturation. Ainsi, avons-nous pu éliminer par ce matériau plusieurs matières toxiques inorganiques (métaux lourds) et organiques (pesticides...).

Les apatites non-stœchiométriques mal cristallisées ont la formule générale suivante :



où

- **X** un cation monovalent (généralement Na^+),
- **Y** un anion bivalent (généralement CO_3^{2-} ou HPO_4^{2-}), et
- **Z** un anion monovalent ou bivalent (F^- , CO_3^{2-}) ou l'eau (H_2O).
- \Box désignent des lacunes cationiques ou anioniques.

Les proportions **a**, **b**, **c**, **d** ou **e** varient en fonction des substitutions, en respectant la neutralité générale de la molécule. Pour que l'équilibre des charges soit respecté, les quantités **a** des cations (Ca^{2+} , Na^+ ...), des lacunes **b** et **e** (\Box) sont choisies en fonction des quantités **c** et **d** des anions (OH^- , PO_4^{3-} ...).

3. Objet de l'invention

L'objet de cette invention est d'exploiter la grande réactivité des apatites lacunaires mal cristallisées, véritable analogue synthétique de l'apatite biologique, pour l'élimination des matières toxiques ou de rejets industriels. Notre objectif est de permettre l'élimination par l'immobilisation in-situ des différentes matières toxiques au moment de la précipitation de l'apatite dans le milieu contaminé ou juste après sa précipitation sous forme de gel. Nous proposons également l'apatite poudre comme matériau de fixation de ces déchets.

Cette invention propose 4 méthodes pour l'élimination des déchets toxiques par l'apatite mal cristallisée :

- 1- **L'élimination post-précipitation** : une apatite mal cristallisée est précipitée à partir de mélange des réactifs nécessaires à l'élimination des éléments toxiques, puis mélangée sous forme de gel au milieu contaminé (schéma 1) ;
- 2- **L'élimination in-situ** : l'élimination des éléments toxiques par l'apatite mal cristallisée se fait au moment de sa formation au sein du milieu contaminé (schéma 2) ;
- 3- **L'élimination continue** : grâce à une lessive à base de phosphate, les déchets industriels sont séparés du procédé, puis l'apatite mal cristallisée est précipitée par l'ajout d'une solution de calcium. La solution phosphatée est retournée au procédé après ajustage de sa concentration (schéma 3) ;
- 4- **L'élimination par l'apatite solide** : une apatite mal cristallisée précipitée à partir de mélange des réactifs nécessaires à l'élimination des éléments toxiques, puis séchée à une basse température, est mélangée sous forme de poudre au milieu contaminé.

1^{er} cas : L'élimination post-précipitation

Comme il est illustré dans le schéma 1, l'apatite mal cristallisée est préparée à partir de l'ajout d'une solution riche en calcium sur une solution phosphatée à pH neutre ou basique et à température ambiante (1). Le précipité formé (2) est ensuite ajouté au milieu contaminé en maintenant l'agitation constante (3). Puis l'ensemble est laissé mûrir quelques heures si nécessaire (4), puis filtré (5). Le solide (6) est séché (8) puis stocké (9), et le filtrat (10) est rejeté (12) après neutralisation (11). Le solide et la solution peuvent être recyclés (7) et (13).

Pour la synthèse d'une apatite mal cristallisée, plusieurs formulations existent. Pour un premier essai, nous proposons les formulations suivantes :

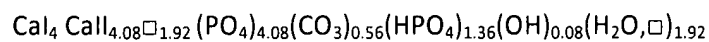
Exemple 1 :

- la solution de calcium (21,8 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 250 ml d'eau)
- la solution de phosphate (109 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans 750 ml d'eau).

Exemple 2 :

- la solution de calcium (17,7 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 250 ml d'eau)
- la solution de phosphate et de carbonate (40 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 500 ml d'eau plus 20g NaHCO_3).

Cette apatite riche en ions carbonate (CO_3^{2-}) et hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) est proche à l'apatite biologique. Elle a la formule suivante :



Cette apatite est caractérisée par l'existence de plusieurs lacunes cationiques et anioniques. L'indice de distorsion angulaire du tétraèdre PO_4^{3-} dans cette apatite est 5 fois plus important que celui de l'apatite monocristal, ce qui traduit le grand désordre de sa structure. En plus, sa surface spécifique est de l'ordre de 290 m^2/g .

Exemple 3 :

10 gramme d'une apatite préparée comme dans l'exemple 2, est mélangé sous forme de gel à température ambiante à 200 ml de solutions contenant le cadmium Cd^{2+} à des concentrations entre 100 et 3000 ppm (mg/L). Le tout est agité pour assurer une meilleure homogénéité et un bon contact. Après filtration, les filtrats analysés par FX montrent une capture à 99.88% du Cd^{2+} pour toutes les concentrations.

2^{ème} cas : L'élimination in-situ

La précipitation de l'apatite mal cristallisée se fait au sein du milieu contaminé selon trois scénarios (voir schéma 2) :

- Si l'élément à éliminer est de charge négative, on le mélange tout d'abord à la solution phosphatée en agitation (14), puis on y ajoute la solution riche en calcium (15).
- Si l'élément à éliminer est de charge positive, on le mélange en premier lieu à la solution riche en calcium en agitation (16), puis on la verse sur la solution phosphatée (17)

- Si l'élément à éliminer est une molécule organique neutre, on l'essuie premièrement par une lessive à base de Na_3PO_4 (14) et/ou avec une solution de soude et/ou d'huile de ricin éventuellement. Ensuite, une solution riche en calcium y est ajoutée (15).

Dans tous les cas, la formation de l'apatite doit se faire en versant la solution cationique (riche en Ca^{2+}) sur la solution anionique en agitation (riche en PO_4^{3-}). Les proportions des différents composés (sel de calcium, sel de phosphate...) sont spécifiques pour chaque cas. En général, des essais de laboratoire pour chaque cas sont nécessaires pour trouver les proportions optimales nécessaires à la fixation maximale de l'élément en question. Il est par ailleurs demandé d'avoir une concentration de phosphate en excès par rapport à celle du calcium. On peut filtrer sur le champ le solide formé, mais il est préférable de laisser le mélange mûrir un certain temps avant de filtrer (par exemple 6heurs). Des essais de laboratoire sont nécessaires pour étudier la cinétique d'adsorption et le temps de maturation optimal pour une immobilisation maximale.

L'élément à éliminer est fixé soit au sein de la structure, soit adsorbé sur la surface, ou figé entre les cristallites dans l'environnement labile.

La phase de filtration (18) donnera lieu à un solide (19) qui peut être séché (20), compacté, puis conservé pour le long terme (21). Le séchage à haute température permettra d'améliorer la solidité du matériau. Ce solide peut également faire l'objet de recyclage, car l'apatite mal cristallisée est soluble dans le milieu acide. L'élément immobilisé peut donc être récupéré. Cette solubilité devient davantage plus importante si l'apatite est carbonatée. Dans ce cas il est souhaitable d'ajouter un sel de carbonate dans les réactifs avec le phosphate.

Quant au filtrat (22), il peut être neutralisé (24) et rejeté (25), ou réutilisé (23) dans le procédé industriel en question.

Exemple 4 :

1g de Na_3PO_4 est ajouté à 100 ml d'un rejet industriel faisant émaner une odeur désagréable. Après l'ajout de 0.7g de CaCl_2 , la précipitation est spontanée et l'odeur n'est plus. La filtration est totale. L'analyse de l'apatite précipitée montre l'existence de sulfates.

Exemple 5 :

1g de Na_3PO_4 est ajouté à 100 ml d'un rejet industriel de polymère coloré. Après l'ajout de 0.7g de CaCl_2 , la précipitation est spontanée. La filtration est totale et le filtrat est limpide. Le solide précipité prend la couleur du polymère.

3^{ème} cas : L'élimination continue :

Le schéma 3 illustre une procédure pour l'élimination d'un rejet généré par un procédé industriel en permanence (26). Un sel de phosphate de forte basicité en milieu aqueux (pH = 12) est utilisé (par exemple Na_3PO_4), ce qui lui confère la propriété de lessive à l'exemple de la soude (NaOH).

La lessive phosphatée permet le lavage d'un procédé industriel générant continuellement soit un déchet organique, soit une matière inorganique de charge négative. La solution phosphatée mélangée à l'élément nocif est ensuite portée dans une enceinte avec agitateur, puis une solution riche en sel de calcium (CaCl_2 par exemple) y est versée (27). Le précipité formé (28) passe ensuite à la filtration (29). Le solide (33) séché (34) peut être recyclé, ou compacté pour conservation à long terme (35). Le filtrat obtenu (30) peut voir sa concentration en sel de phosphate réajustée (31) puis retourné dans le procédé pour continuer le cycle (32).

On pourra ajouter à la solution de nettoyage à base de phosphate une solution de soude pour une plus forte basicité. Si on désire former une apatite carbonatée, on peut y ajouter un carbonate (par exemple le Na_2CO_3) qui est également basique.

On pourra aussi ajouter à la solution de nettoyage un agent tensioactif détergent comme l'huile de ricin.

Exemple 6 :

Un mélange de macromolécules organiques (acrylates, alkydes, tensioactifs, solvants, cires et vernis) utilisés dans le milieu industriel est mélangé à des solutions de phosphate soluble sous forme de Na_3PO_4 .

Après chacune de ces réactions de lavage des molécules organiques, une solution riche en calcium (CaCl_2) est ajoutée. La précipitation est spontanée et le filtrat est limpide.

a- Effet de la concentration du phosphate

Ledit mélange est lessivé par ce phosphate à différentes concentrations. Le temps de lessive et le pH sont illustrés dans le tableau suivant :

Concentration en phosphate (en %)	1.2	1.6	2	4	5	6	7	8	10
pH	11.92	11.98	12.03	12.17	12.21	12.25	12.30	12.34	12.40
Temps de lessive (s)	>120	25	20	25	25	30	35	80	180

Nous choisissons d'après cet essai la concentration du phosphate de 2% qui donne un temps de lessive en 20 secondes.

b- Effet de l'huile de ricin

A une solution de phosphate de concentration 2% est ajoutée l'huile de ricin à différentes concentrations. La réaction de lessive s'améliore avec l'ajout de 1% de l'huile de ricin comme le montre le tableau suivant :

Concentration de l'huile de ricin (en %)	0	0.5	1	1.6	2	2.5	3	3.5
Temps de lessive (s)	25	20	15	15	20	35	55	60

Nous choisissons d'après cet essai la concentration de l'huile de ricin de 1% qui améliore le temps de lessive à 15 secondes.

c- Effet de la température :

Une solution contenant 2% du phosphate et 1% de l'huile de ricin a été mise à différentes températures. La réaction de lessive s'est améliorée comme le montre le tableau suivant :

Température (°C)	25	40	50	60	70	80
Temps de lessive (s)	15	7	5	3	2	1

A 80°C, le lavage est spontané.

4^{ème} cas : L'élimination par une apatite solide :

L'apatite mal cristallisée préparée de la même manière telle qu'il est décrit dans le 1^{er} cas, ou dans les exemples 1 et 2, est séchée à une basse température, c'est-à-dire soit par lyophilisation, soit à la température ambiante, ou à une petite température (entre 40°C et 100°C). La poudre obtenue après broyage est ensuite mélangée au milieu contaminé en maintenant l'agitation constante. Après filtration, le solide obtenu est séché puis stocké, et le filtrat est rejeté après neutralisation. Le solide et la solution peuvent être recyclés.

Les taux de carbonates dans cette apatite peuvent varier, selon l'objectif de son utilisation, en particulier le choix de solubilité voulue.

Exemple 7 :

Après 2 jours d'immersion de 1g d'une apatite (préparée comme dans l'exemple 2 et séchée à 100°C pendant une nuit) dans 200 ml d'une solution aqueuse de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentration 360ppm sous agitation à la température ambiante, le cadmium est éliminé à 98.61%.

Exemple 8 :

Une apatite carbonatée est préparée par co-précipitation à partir d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [250ml, 6.5g] et d'une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [500ml, 20g] et du NaCO_3 [10g]. Le précipité est filtré, lavé à l'eau désionisée, et séché à 70°C toute la nuit. 1 g de la poudre obtenue après broyage est mélangé à 0.65 mole de Cd sous forme de nitrate dans 200ml. Le mélange est maintenu pendant une nuit, puis filtré. La rétention du cadmium est de l'ordre de 78.90%.

4. Avantages de l'invention :

Les avantages de cette invention sont nombreux :

- 1- utiliser un biomatériau non toxique pour éliminer des déchets toxiques
- 2- procéder par une méthode facile, spontanée, à température ambiante, et à pH neutre ou basique pour éliminer les déchets
- 3- employer des réactifs parfaitement solubles et miscibles dans l'eau.
- 4- Permettre l'incorporation facile des déchets au moment ou juste après la précipitation.
- 5- éliminer par un même matériau une large gamme de déchets organiques, inorganiques ou nucléaires, de charge neutre, positive ou négative : déchets nucléaires, métaux lourds, polymères, encres, colorants, pesticides ...etc.
- 6- permettre une meilleure séparation des phases liquides et solides par filtration, du moment où la capture est totale ;
- 7- Permettre la récupération des déchets sous forme de solide stable, facile à stocker et à conserver pour le long terme. On peut disposer autour de la matrice contenant le déchet à conditionner au moins d'une couche d'apatite non active (la fluorapatite ou l'apatite silicatée par exemple) de façon à constituer des barrières entre l'élément fixé et l'environnement et renforcer les propriétés mécaniques de l'ensemble ;
- 8- Permettre la récupération de l'élément fixé en solubilisant l'apatite dans un milieu acide
- 9- Permettre la récupération du filtrat et son recyclage ;
- 10- La réutilisation du rejet liquide après sa neutralisation ;

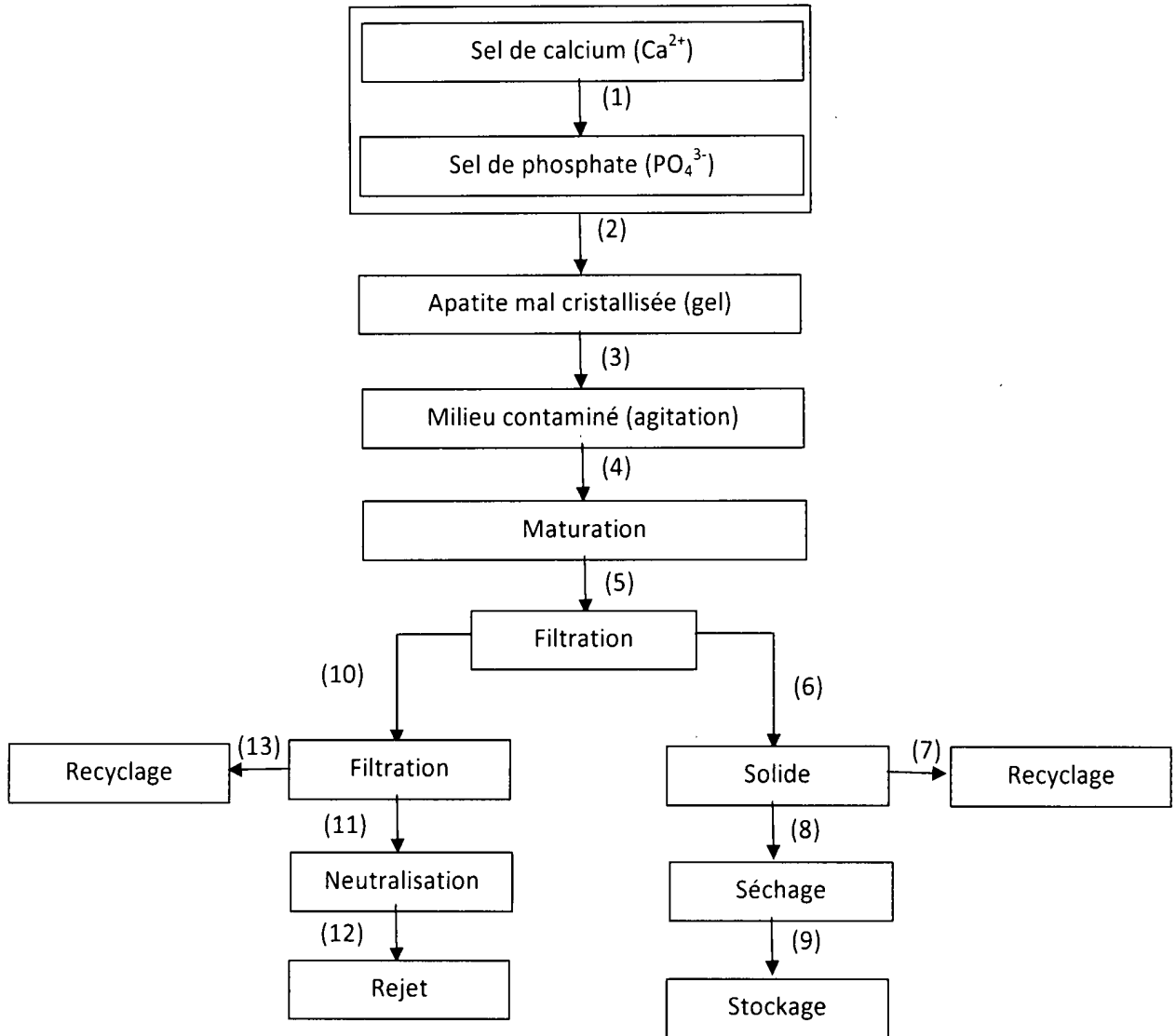
- 11- Produire au choix un solide de faible solubilité pour des fins de stockage, ou de solubilité plus importante pour des fins de recyclage
- 12- Utiliser un procédé industriel permettant l'immobilisation en cycle fermé d'un élément non désiré selon les étapes suivantes : l'élimination du déchet par une lessive phosphatée, précipitation de l'apatite mal cristallisée, filtration, séchage, stockage du solide compacté ou son recyclage pour récupérer l'élément extrait, ré-ajustage de la concentration de la lessive, et retour au procédé pour continuer le cycle.
- 13- Exploiter la mauvaise cristallinité, la grande surface spécifique et la non-stœchiométrie de l'apatite pour accroître sa capacité d'élimination des matières organiques, inorganiques et nucléaires de charges positives, négatives ou neutres.
- 14- Exploiter la haute réactivité de l'apatite mal cristallisée à l'instant de sa formation pour éliminer des déchets jusque-là difficile à éliminer à température ambiante ;
- 15- Permettre le confinement des éléments radioactifs toxiques (lanthanides, actinides, iode...) dans une structure apatitique phosphatée qui possède la propriété d' « auto-guérison » contre l'irradiation des rayonnements α ;
- 16- Faire des sels de phosphate basiques (Na_3PO_4 par exemple) des lessives qui jouent le rôle de lavage de procédé industriel puis de réactif pour la précipitation de l'apatite après l'ajout d'un sel de calcium.

REFERENCES

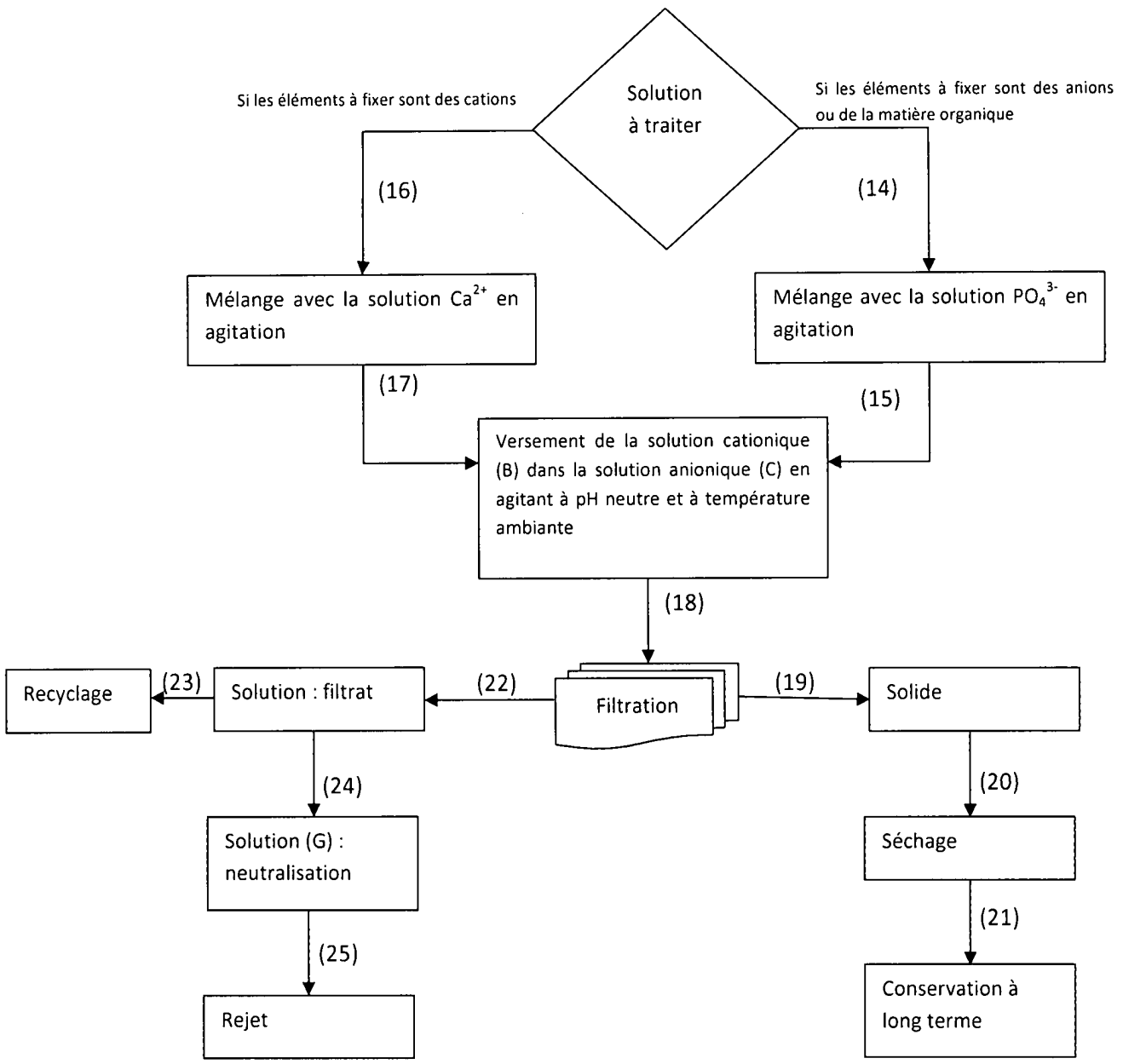
- 1- A. Bensaoud : «Etude structurale des apatites carbonatées mal cristallisées analogues aux biomatériaux » Thèse de doctorat soutenue à l'université Mohammed V, juillet 2000
- 2- A. Bensaoud and al. "Removal of imazapyr from water using synthetic apatites " *Fresenius Environmental Bulletin* (1999) 8 : 486-492.
- 3- A. Bensaoud and al. "Adsorption of cadmium ions on carbonate apatite " *Annales de chimie, Sciences des matériaux* (2000) 25 : S103-S106.
- 4- A. Bensaoud and al. "Etude par spectroscopie ultraviolet et infrarouge de l'adsorption des pesticides par les apatites" *Physical and Chemical News*, (2001) 1: 115-118.
- 5- A. Bensaoud and al. "Adsorption and desorption of dicofol pesticide on apatites" *Fresenius Environmental Bulletin* (2001) 10(2) : 183-187.
- 6- A. Bensaoud and al. "effect of chemical treatments on the ionic conductivity of carbonate apatite" *International Journal of Inorganic Materials* 3(2001) 437-441

PLANCHES

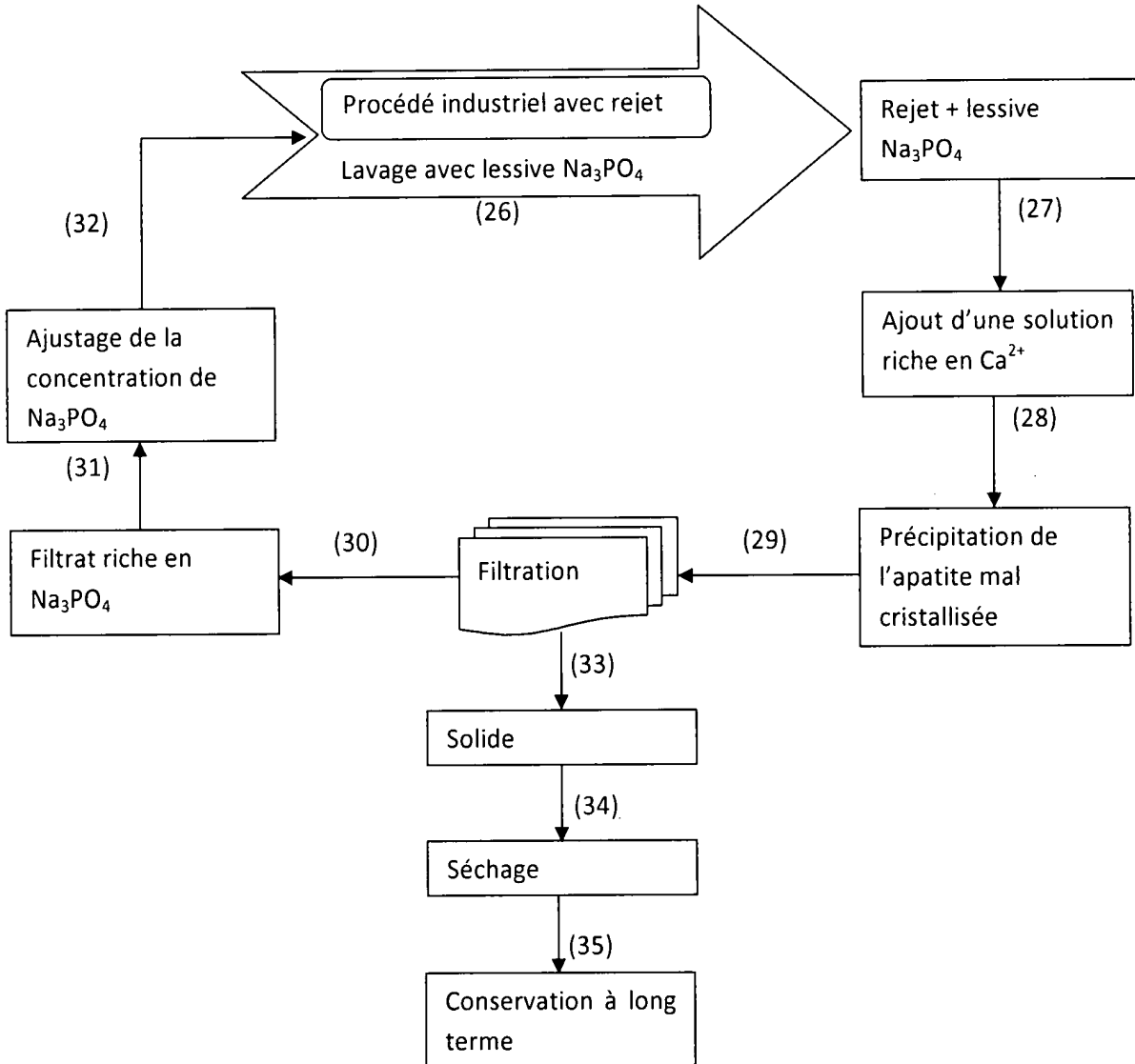
1^{er} Schéma : Elimination post-précipitation



2^{ème} Schéma : Elimination in-situ

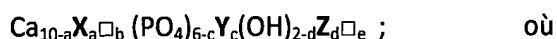


3^{ème} schéma : Elimination continue :



REVENDEICATIONS

[1] Procédé d'élimination d'éléments indésirables caractérisé par l'utilisation d'**apatite lacunaire mal cristallisée analogue à l'apatite biologique**, précipitée en phase aqueuse à température ambiante et à pH neutre ou basique à partir de l'ajout d'une solution de sel de calcium sur une solution de sel d'ortho-phosphate dans des proportions non stœchiométriques, répondant à la formule générale :



- *X est un cation (Ca^{2+} , Na^+ , ...), Y un groupe anionique (SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , ...), Z un anion (F, CO_3^{2-} , ...) ou l'eau (H_2O), et □ des lacunes cationiques ou anioniques.*
- *Les proportions a, b, c, d ou e varient en fonction des substitutions, en respectant la neutralité générale de la molécule.*

[2] Procédé d'immobilisation **post-précipitation** caractérisé en ce que l'apatite utilisée dans la revendication [1] est mélangée au milieu contaminé sous forme de précipité non séché ;

[3] Procédé d'immobilisation caractérisé en ce que l'apatite utilisée dans la revendication [1] est sous forme de **poudre** broyée après séchage entre la température de lyophilisation et 100°C.

[4] Procédé d'immobilisation selon la revendication [1] caractérisé en ce que la capture d'éléments indésirables se fait **in-situ** au moment de la précipitation de l'apatite selon deux cas de figure :

- a) si l'élément indésirable est de charge positive, le mélange se fait au préalable avec la solution de calcium avant de la verser sur la solution phosphatée ;
- b) si l'élément indésirable est de charge négative ou de nature organique, le mélange se fait d'abord avec la solution de phosphate avant d'y verser la solution de calcium. Les sels ortho-phosphates de forte basicité peuvent être utilisés pour le lessivage d'éléments indésirables, puis comme réactifs de précipitation de l'apatite décrite dans la revendication [1] ;

[5] Procédé en cycle fermé pour **l'élimination continue** d'éléments indésirables engendrés en permanence par un procédé industriel, caractérisé en ce qu'une lessive d'ortho-phosphate de forte basicité est utilisée pour laver l'élément à fixer tels qu'il est décrit dans la revendication [4]-b, puis un sel de calcium y est ajouté pour précipiter l'apatite tel qu'il est décrit dans la revendication [1]. Après filtration, la lessive est retournée au procédé après la mise à niveau de sa concentration.

[6] **Méthode de recyclage** caractérisée d'une part par la récupération des éléments immobilisés par l'apatite décrite selon l'une quelconque des revendications précédentes par agitation ou en solubilisant l'apatite en question dans un milieu acide, et d'autre part par la génération de déchets contenant l'élément immobilisé par l'apatite décrite selon l'une quelconque des revendications précédentes sous forme de solides stables, faciles à stocker et à conserver pour le long terme.

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*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 39046	Date de dépôt : 18/05/2016
Déposant : BENSAOUD ABDELMAJID	
Intitulé de l'invention : Procédé de mobilisation de déchets toxiques organiques, inorganiques ou nucléaires par l'apatite mal cristallisé.	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C02F1/58, C02F1/52	
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 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : 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 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 19/04/2018
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 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non

D1: G. Neupane et al "Calcium-phosphate treatment of contaminated soil for arsenic immobilization" Applied Geochemistry 28 (2013) 145-154 Elsevier 26 October 2012

D2: W. WEI et al "fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles". Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 10, No. 4, October-December 2015, p. 1343- 1363

D3: US4707273A

1. Nouveauté (N)

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-6, d'où celles-ci sont nouvelles 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 traitement d'un sol contaminé par l'arsenic immobilisé. Ledit procédé comprend l'ajout d'acide ortho-phosphorique sur le sol contaminé afin d'immobiliser l'arsenic puis l'ajout d'un sel de calcium pour la co-précipitation en tant que Calcium-Arsenic-phosphate. L'analyse par diffraction des rayons X dudit précipité séparé a confirmé que la formation d'une phase apatite de carbonate mal cristallisée s'est produite en conséquence du traitement.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la formule de l'apatite est différente de celle divulgué dans D1.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif pour l'élimination des éléments indésirables.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni suggère le même procédé pour l'élimination des éléments indésirables tel que décrit dans la présente demande.

Egalement, bien que le document D3 décrit une méthode pour l'élimination du manganèse et/ou du fluorure à partir d'un effluent aqueux consistant à ajouter dans un milieu acide un ion phosphate suffisant pour réagir avec le manganèse et ensuite ajouter un ion calcium suffisant pour réagir avec le manganèse, le phosphate et/ou le fluorure, mais il ne divulgue pas la nature du précipité formé (voir Colonne 1, lignes 51-55, lignes 65-68 ; Colonne 2, lignes 1-17, lignes ; Revendication 1-8, 13-23).

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.

La revendication 2-6 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant 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.