

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 41725 A1

(51) Cl. internationale :
**C05C 9/00; C05G 3/0041;
C05G 3/00**

(43) Date de publication :
28.06.2019

(21) N° Dépôt :
41725

(22) Date de Dépôt :
25.12.2017

(71) Demandeur(s) :
MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION AND RESEARCH (MAScIR), Rabat Design Center, Rue Mohamed Al Jazouli Madinat Al Irfane, Rabat, 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
ESSAMLALI YOUNES ; El Idrissi El Hassania Chiraa ; AMADINE OTHMANE ; ZAHOUILY MOHAMED

(74) Mandataire :
AMMANI ABDELHAQ

(54) Titre : **Fertilisant à libération lente à base de l'urée-hydroxyapatite**

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention est celui de l'enrobage des engrais et la production d'engrais à libération lente. Plus précisément, il consiste à produire des engrais enrobés de résidu agricole et de biopolymère obtenus à partir d'une matière ligno-cellulosique telles que la bagasse de canne à sucre, l'Alfa, etc. L'invention décrit un procédé de production d'un engrais à libération lente contenant l'urée comme source d'azote, l'hydroxyapatite comme source de phosphore et la biomasse ligno-cellulosique et leurs dérivés, notamment la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine et la cellulose comme matériaux d'encapsulation.

Fertilisant à libération lente à base de l'urée-hydroxyapatite**5 Abrégé :**

Le domaine de la présente invention est celui de l'enrobage des engrais et la production d'engrais à libération lente. Plus précisément, il consiste à produire des engrais enrobés de résidu agricole et de biopolymère obtenus à partir d'une matière ligno-cellulosique telles que la bagasse de canne à sucre, l'Alfa, etc. L'invention décrit un procédé de production d'un engrais à libération lente contenant l'urée comme source d'azote, l'hydroxyapatite comme source de phosphore et la biomasse ligno-cellulosique et leurs dérivés, notamment la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine et la cellulose comme matériaux d'encapsulation.

Fertilisant à libération lente à base de l'urée-hydroxyapatite**5 Domaine de l'invention :**

Le domaine de la présente invention est celui de l'enrobage des engrais et la production d'engrais à libération lente. Plus précisément, il consiste à produire des engrais enrobés de résidu agricole et de biopolymère obtenus à partir d'une matière ligno-cellulosique telles que la bagasse de canne à sucre, l'Alfa, etc.

10

Description de l'art Antérieur :

Pour croître et se développer les plantes ont besoin de l'azote, le phosphore et le potassium en quantités importantes et donc les réserves du sol doivent être périodiquement réapprovisionnées en ces éléments pour maintenir une bonne productivité. La plupart des engrais commerciaux, comme l'urée, se dissolvent rapidement dans l'humidité du sol lorsqu'ils sont appliqués dans ce dernier et libèrent leurs éléments nutritifs à un taux qui dépasse la vitesse à laquelle ils peuvent être assimilés par les plantes. Cela peut provoquer de graves problèmes économiques et environnementaux. Tout d'abord, l'excès d'engrais peut pénétrer dans les eaux souterraines, où il peut causer des dommages environnementaux potentiellement graves. En outre, une concentration excessive d'engrais à proximité d'une plante peut entraîner une "brûlure" des racines de la plante.

15

En raison de ces problèmes, il est souvent nécessaire d'appliquer ces engrais en plusieurs doses légères tout au long de la saison de croissance, plutôt qu'une seule application au début de la saison de culture. Cependant, la nécessité d'augmenter la fréquence d'application de ces engrais génère des coûts supplémentaires de matériaux, de matériels et de main-d'œuvre. De plus, les applications répétées peuvent causer des dommages physiques aux plantes à cause des équipements d'épandage d'engrais qui traverse plusieurs fois le champ de culture.

20

Pour surmonter ces problèmes, la technologie d'enrobage demeure l'outil la plus efficace pour une meilleure gestion de la fertilisation, ce qui permet d'une part la diminution des

25

pertes des éléments nutritifs par lixiviation et volatilisation, et d'autre part de diminuer la fréquence d'application des engrais et donc la nécessité d'une application répétées. Les engrais enrobés sont typiquement produits par revêtement des granules d'engrais par une couche de polymère semi-perméable insoluble ou faiblement soluble dans l'eau. Au fil du temps, l'engrais est libéré dans le sol par diffusion à partir de ce revêtement semi-perméable.

Les termes engrais à libération lente (ELL) et engrais à libération contrôlée (ELC) sont utilisés tout au long de ce document comme description générale des engrais enrobés à partir desquels la libération des éléments nutritifs dans le sol se produit de manière plus ou moins lente et contrôlée. L'existence d'un revêtement autour des granules des engrais permet donc un parfait contrôle de la diffusion de l'eau, de la dissolution et la libération des éléments nutritifs constituant l'engrais.

Les engrais enrobés peuvent être préparés physiquement en encapsulant l'engrais ou la matière active avec divers matériaux qui réduisent leur vitesse de dissolution. Le taux de dissolution et de libération des engrais hydrosolubles ne dépend que du matériau d'enrobage utilisé et des conditions du sol. À l'heure actuelle, l'utilisation d'enrobage biodégradable est un aspect important de la recherche dans ce domaine en raison de l'attention accordée aux questions de protection de l'environnement [1].

Plusieurs types d'enrobage ont été proposés dans la littérature, l'un des premiers engrais enrobés utilisés était l'urée enrobé de soufre [2], développé par La Tennessee Valley Authority (TVA) en 1968, pour ajuster le comportement de libération de l'azote lorsque les granules d'urée sont appliqués dans le sol comme engrais. Ce type d'engrais a été préparé par enrobage des granules d'urée préchauffés avec du soufre fondu. Le soufre est un élément nutritif secondaire peu coûteux, il est appliqué aux granules des engrais à l'état fondu (156°C) par pulvérisation sur l'urée granulaire et éventuellement sur d'autres types d'engrais. Cependant, ces revêtements sont très fragiles et peuvent se fissurer facilement diminuant ainsi les propriétés de libération lente de l'engrais. De plus, cette technologie souffre d'un problème d'uniformité de la couche de soufre appliquée autour des granules des engrais. Ce procédé exige des quantités élevées de soufre et l'ajout d'autre résine comme la cire pour sceller les fissures et assurer l'étanchéité de la couche de soufre à la surface des granules d'engrais.

En raison de la faible efficacité des engrais enrobés de soufre, plusieurs travaux de recherche ont proposé l'application d'un revêtement supplémentaire à base de matériaux d'enrobage de nature organique et inorganique.

5 En raison des problèmes liés à l'utilisation du soufre comme matériaux d'enrobage, comme mentionnés ci-dessus, les biopolymères naturelles ont reçu beaucoup d'attention comme matériaux de revêtement des granules des engrais pour une meilleure gestion de la fertilisation et pour améliorer l'efficacité des engrais.

Divers matériaux ont été utilisés comme revêtements pour retarder la libération des nutriments et pour augmenter l'efficacité de l'utilisation des engrais. Des efforts concentrés 10 ont été déployés pour développer des matériaux de revêtement tels que le polysulfone[3], le polychlorure de vinyle [4], le polystyrène [5]. Cependant, après la libération des engrais, ces matériaux restent dans le sol et sont très difficilement dégradables et donc peuvent s'accumuler dans le sol avec le temps pour devenir un nouveau type de pollution. Par conséquent, le développement de nouvelles formulations d'enrobage respectueuses de 15 l'environnement et biodégradables sont devenus une préoccupation majeure. Dans ce contexte, peu d'étude ont été rapportées sur l'utilisation de résidus agricoles comme la bagasse de la canne à sucre et Alfa à des fins d'enrobage.

Au cours des dernières décennies, les formulations à base de matériaux naturels représentent une nouvelle dimension de développement de formulations respectueuses de 20 l'environnement. Ces matériaux naturels présentent de multiples avantages par rapport aux polymères synthétiques en raison de leur disponibilité et biodégradabilité [6,7]. Par exemple, Ahmed *et al.* [8] ont développé un nouvel engrais à libération lente à base de copeaux de bois imprégné par le nitrate d'ammonium afin d'assurer la libération progressive de l'azote sans produire d'effets néfastes sur l'environnement. Dans une autre étude Perez 25 *et al.* [9] ont préparé une formulation d'urée à libération contrôlée à base de lignine en mélangeant de l'urée et de la lignine dans un réacteur en verre immergé dans un bain d'huile de silicone thermostatique. La matrice urée-lignine résultante a été refroidie ensuite broyée dans un concasseur pour obtenir la gamme de tailles désirée de particules à libération contrôlée.

30 Le brevet CN1164531 décrit un procédé de fabrication d'engrais à libération lente en utilisant la biomasse ligno-cellulosique comme matériaux d'enrobage. Ces matières

comprennent les résidus du bois, les résidus agricoles, les sciures de bois, les branches et la coquille de noix.

Selon le brevet CN1164531, la lignine, le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose, est dissout dans l'eau en présence de 5 à 10% de sodium dodecyl benzène sulfonate suivie de l'addition de l'engrais. Le mélange est formulé à une température élevée jusqu'à l'obtention de l'engrais à libération lente.

Les brevets WO11055174 et WO11005175 décrivent deux méthodes de préparation d'engrais à libération lente en utilisant la lignine comme matériaux d'enrobage. La première méthode consiste à un simple mélange de la lignine avec l'urée et la seconde méthode consiste à faire réagir la lignine avec l'urée en solution aqueuse à haute température.

Un exemple typique de l'utilisation de la lignine à des fins d'enrobage est celui décrit dans le brevet WO2005/0007700. Ce document divulgue une méthode de production d'un engrais consistant à faire réagir l'urée avec la lignine à haute température. L'engrais utilisé peut être un engrais organique ou minéral. L'engrais à base d'urée préparé permet la libération de l'élément fertilisant sur une période allant jusqu'à 140 jours.

Le bref aperçu ci-dessus indique clairement le grand intérêt porté sur le développement des engrais à libération lente au cours des quarante dernières années. Cet intérêt devient de plus en plus accentué, en raison de l'augmentation de la demande en engrais.

Résumé de l'invention

La présente invention décrit un procédé de production d'un engrais à libération lente contenant l'urée comme source d'azote, l'hydroxyapatite comme source de phosphore et la biomasse ligno-cellulosique et leurs dérivés, notamment la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine et la cellulose comme matériaux d'encapsulation. Ce procédé comprend une étape de préparation de l'engrais binaire contenant l'azote et le phosphore suivie d'une étape de mélange et d'homogénéisation des différents composants de la formulation et enfin une étape de mise en forme par pressage. Le profil de libération des nutriments peut être ajusté en changeant la nature du matériau d'encapsulation ou par un simple changement du rapport engrais et matériaux d'encapsulation.

Un autre objet de la présente invention est de développer une formulation à libération lente comprenant un engrais simple ou composé hydrosoluble dispersé dans une matrice à

libération lente de sorte que les éléments nutritifs se libèrent de manière progressive lorsque l'engrais est appliqué dans le sol.

Encore un autre objet de la présente invention est de développer un procédé de préparation d'un engrais à libération lente comprenant un engrais hydrosoluble dispersé dans une
5 matrice hydrophobe à libération lente.

Un autre objet de la présente invention est de développer des engrais à libération lente dans lesquels la libération lente est assurée par la dispersion de l'engrais hydrosoluble dans une matrice hydrophobe telle que la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine et la cellulose.

Un autre objectif de la présente invention est de produire un engrais à libération lente
10 comprenant des composants qui sont peu valorisés actuellement comme l'alfa et les sous-produits de l'industrie de sucre ou du papier à savoir la bagasse de la canne à sucre, la lignine et la cellulose.

Un autre objectif de la présente invention est de réduire la fréquence d'application de l'engrais au cours de la session de culture ou encore de fournir un engrais qui libère les
15 éléments nutritifs de manière progressive coïncidant ou non avec les besoins physiologiques des cultures agricoles.

Encore un autre objectif de la présente invention est de produire un engrais comprenant des composants qui sont des sous-produits de l'industrie agroalimentaires ou du bois.

Les objets susmentionnés ci-dessus ainsi que d'autres objets de l'invention qui peuvent être
20 rassemblés par l'homme du métier après avoir étudié la description ci-dessous, concerne en partie un engrais à libération contrôlée comprenant un engrais hydrosoluble encapsulé dans une matrice à base de la bagasse de canne à sucre (BCS), de l'alfa, de la lignine ou de la cellulose en quantité suffisante pour retarder la libération des éléments fertilisants. L'engrais encapsulé est pressé avec différentes forces pendant une durée suffisante jusqu'à l'obtention
25 des pastilles ou des monolithes simples ou troués.

En tant que premier aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un engrais à libération lente comprenant les étapes suivantes :

- a) Préparer un engrais binaire en imprégnant l'hydroxyapatite (HAP), la fluorapatite (FAP) ou encore le phosphate naturel (PN) avec une solution saturée de l'urée.
- b) Préparer un mélange comprenant l'urée@HAP, l'urée@FAP ou encore l'urée@PN et un matériau d'encapsulation choisi parmi les quatre matériaux suivants : la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine ou encore la cellulose.
- 5 c) Extruder les fertilisants sous forme de pastilles, de monolithes simple ou troués ou encore de cylindres à différentes pressions et pendant des durées bien définies permettant une meilleure cohésion entre les différents composants de l'engrais pour obtenir ledit engrais à libération lente.
- 10 Dans un premier aspect de la présente invention, la mise en forme de l'étape c) est réalisée à différentes pression allant de 3 à 10 MPa.

Dans un premier aspect de la réalisation de la présente invention, le résidu fibreux utilisé dans l'étape b) peut être la bagasse de la canne à sucre, l'alfa, le résidu du bois et de l'industrie de menuiserie ou encore les sous-produits de l'industrie du papier. La lignine

15 peut être la lignine de kraft, la lignine organosolv, la lignine alcaline, lignosulfonate de sodium ou le lignosulfonate de magnésium. En outre, le lignosulfonate peut être fourni sous la forme d'un sel avec un cation approprié. Des exemples illustratifs dans non limitatifs de lignosulfonate comprennent du lignosulfonate d'ammonium ou du lignosulfonate de calcium. La cellulose peut être la cellulose microcristalline, les microfibrilles de cellulose ou encore

20 l'éthyle cellulose ou l'acétate de cellulose.

Dans un premier aspect de la réalisation de la présente invention, l'engrais utilisé dans l'étape a) peut être choisi parmi l'urée ou le nitrate d'ammonium ou encore le nitrate de potassium ou encore autre forme d'azote minéral ou organique.

Selon cette invention, la lignine et la cellulose sont extraits de la bagasse de canne à sucre ou

25 l'alfa par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) L'approvisionnement de la matière lignocellulosique ;
- b) Le séchage et le broyage de la matière lignocellulosique ;
- c) le tamisage de la matière lignocellulosique ;
- d) Délignification de la matière lignocellulosique par un procédé alcalin ;

- e) Précipitation de la lignine par un acide ;
- f) Blanchiment du résidu fibreux issu de l'étape alcalin pour l'obtention de la cellulose.

La présente invention offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes de production des engrais à libération lente décrites dans l'état de l'art, y compris, mais sans s'y limiter, l'utilisation de solvants organiques qui présentent des problèmes de sécurité inhérents (inflammabilité, cancérogénicité, préoccupations environnementales, sécurité en général).

Brève description des tableaux et figures :

Les figures suivantes sont illustratives des modes de réalisation de l'invention et ne sont pas destinés à limiter la portée de l'invention telle qu'elle est décrite par les revendications.

Figure 1. Etapes successives de la production des fertilisants à libération lente ;

Figure 2. Spectre de diffraction des rayons X de (a) HAP, (b) Urée@HAP, (c) Urée@HAP-BCS et

(d) Urée@HAP-cellulose ;

Figure 3. Spectres infrarouges de l'urée@HAP-BCS extrudé à différentes pressions : (a) 2 MPa,

(b) 4 MPa, (c) 6 MPa, (d) 8 MPa et (e) 10 MPa ;

Figure 4. Effet de la température de calcination de l'HAP sur le profil de libération de l'urée du fertilisant urée@HAP-BCS dans l'eau ;

Figure 5. Profil de libération de l'urée@HAP et l'urée@HAP encapsulé par la BCS, la cellulose et la lignine en comparaison avec l'urée seule ;

Figure 6. Profil de libération de l'urée@FAP encapsulé par la BCS, la cellulose et la lignine en comparaison avec l'urée seule ;

Tableau 1. Teneur en azote total des fertilisants urée@HAP-BCS extrudé à différentes pressions.

Description détaillée de l'invention

Les matières d'encapsulation utilisées dans la présente invention sont à base de la matière lignocellulosique. Des exemples illustratifs et non limitatifs de la matière lignocellulosique

utilisées dans la présente invention comprennent la bagasse de canne à sucre, alfa, palmier dattier etc. A cet égard, bien que le mode de réalisation préféré de la présente invention qui est décrit concerne l'urée supporté sur l'hydroxyapatite ou le phosphate naturel, on notera que d'autres types d'engrais simples ou composés contenant les trois éléments fertilisants majeurs (N, P et K) ou encore d'autre oligo-élément peuvent faire l'objet de cette invention.

La présente invention s'applique aussi aux engrais organiques et inorganiques qui contiennent au moins un élément nutritif hydrosoluble tels que l'azote, le phosphore, le soufre, le potassium, le calcium, le magnésium, le manganèse, le zinc, le cuivre, le bore et le chlore ou d'autres éléments. Les engrais inorganiques commercial contenant de l'azote, du phosphore et / ou du potassium sont particulièrement bien adaptés à la présente invention. Ces engrais sont généralement préparés sous forme de pastilles, de monolithe ou de granules homogènes en termes de taille et de forme. La présente invention est également applicable aux engrais à un seul composant comme le nitrate d'ammonium, l'urée, le chlorure de potassium, etc.

Les matériaux de revêtement utilisés pour encapsuler les granules d'engrais selon la présente invention sont des compositions de revêtement à base de matières lignocellulosiques notamment la bagasse de canne à sucre, l'alfa, la lignine et la cellulose. Ces biopolymères naturels sont couramment produites par hydrolyse alcalin des résidus fibreux de la bagasse de la canne à sucre ou de l'alfa.

La bagasse de canne à sucre est un résidu fibreux qui constitue un important déchet de l'industrie sucrière. Ce sous-produit de l'industrie sucrière est constitué de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Généralement valorisée comme matière première pour la fabrication du papier ou encore comme combustible pour la production de l'énergie.

La lignine utilisée dans la présente invention peut être extraite par hydrolyse alcalin à partir de la bagasse de canne à sucre ou l'alfa comme elle peut être extraite par d'autre procédé comme le procédé kraft ou encore le procédé organosolv. Bien que l'on utilise couramment le procédé par hydrolyse alcalin, on peut également utiliser les autres procédés non conventionnels.

Les exemples suivants illustrent divers aspects de la présente invention. Ils ne doivent pas être interprétés comme des exemples limitatifs limitant les revendications de quelque manière que ce soit.

5 Exemple 1 : Préparation de l'apatite imprégné de l'urée

L'hydroxyapatite (HAP) et de la fluoroapatite (FAP) utilisées comme supports de l'urée dans la présente invention ont été préparées par la méthode de double décomposition assistée par un surfactant. Ainsi, nous avons mélangé goutte à goutte et à chaud une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,667 M) et une solution contenant une concentration de surfactant à base du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) (0,05M) mélangée avec
10 une solution de dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,3M) (additionnée dans le cas de la fluoroapatite d'un excès de fluorure d'ammonium NH_4F). Le pH de cette solution est maintenu supérieur à 10 par l'ajout de NH_4OH . Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 80°C durant une nuit. A la fin de la réaction, le produit est lavé par
15 centrifugation (7000 tour par minute pendant 15 min) : trois fois par l'eau distillée et une seule fois par l'éthanol absolu. Enfin, le précipité blanc est séché durant une nuit à 80°C. Le solide obtenu est calciné à différentes températures de calcination : 100, 250, 350, 450 et 550°C avant d'être utilisé.

La préparation d'urée@HAP a été réalisée par un simple procédé d'imprégnation. Dans une
20 procédure expérimentale typique, une quantité d'hydroxyapatite a été dispersée dans de l'eau distillée sous sonication pour obtenir une dispersion homogène. La suspension de l'HAP a été lentement ajoutée à une solution aqueuse de l'urée complètement saturée sous agitation vigoureuse à 25°C pendant 12 heures. Le précipité a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'urée n'ayant pas réagi et finalement séché dans une
25 étuve à vide à 50°C pendant une nuit pour éliminer l'excès d'eau.

Exemple 2 : Extraction de la lignine et de la cellulose

La méthode adoptée pour l'extraction de la lignine est celle de traitement dans un milieu alcalin. Typiquement, une quantité de la bagasse préalablement séchés et broyés a été introduite dans un ballon contenant de l'eau distillée, le mélange est agité à une
30 température de 40°C ou encore à une température de 60°C. Après environ deux heures, le résidu fibreux a été filtré et lavé avec de l'eau distillée à trois reprises. Le résidu fibreux obtenu a été ensuite traité par une solution alcaline d'hydroxyde de sodium à 4% à une

température de 80°C. La liqueur noire obtenue lors du traitement alcalin est traitée par une solution d'acide sulfurique jusqu'à un pH de 2,5. Ce traitement a pour but de précipiter la lignine. La liqueur d'extraction obtenue est ensuite centrifugée (30 min, 12000 rpm) plusieurs fois, pour en séparer la lignine qui sera enfin séchée à 40°C sous vide puis broyée.

- 5 Pour l'extraction de la cellulose, le résidu fibreux obtenu après délignification a été blanchi en utilisant une solution de tampon acétate, de chlorite aqueux (1,7% en poids dans l'eau) et d'eau distillée. Le traitement de blanchiment a été effectué à 80°C pendant 4 h sous agitation mécanique et a été répété quatre fois. Après chaque traitement, les fibres ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée avant d'être soumises à un nouveau
- 10 traitement de blanchiment. Finalement, les fibres de cellulose blanchies obtenues ont été séchées à l'étuve à 60°C pour éliminer l'excès de l'eau.

Exemple 3 : Préparation du fertilisant à libération lente comprenant urée@HAP comme engrais et la bagasse de canne à sucre comme matériau d'encapsulation

- 15 Une série d'engrais à libération lente en fonction du type du matériau d'encapsulation utilisé a été préparée à l'échelle du laboratoire en utilisant urée@HAP comme engrais binaire de base et la bagasse de canne à sucre, la cellulose et la lignine comme matériaux d'encapsulation. Une quantité bien définie de la bagasse de canne à sucre, en fonction du rapport matériau d'encapsulation/engrais urée@HAP, a été soigneusement mélangée avec l'engrais hydrosoluble urée@HAP en solution aqueuse pendant 2 heures sous agitation
- 20 mécanique à température ambiante. Une quantité minimale de l'eau distillée a été ajoutée au mélange juste pour mouiller la surface des matériaux d'encapsulation et aussi pour assurer la pénétration de l'engrais dans les cavités de la biomasse. Des quantités bien définies du résidu pâteux obtenu ont été introduites dans des moules cylindrique puis pressurisé jusqu'à 10 bar et transformé en pastilles, cylindre ou monolithe. Différents essais
- 25 de mise en forme ont été réalisés à différentes valeurs de pression allant de 3 à 10 bars pendant 10 min pour une meilleure cohésion des différents composants de l'engrais. Le comportement à libération lente du fertilisant a été déterminé après séchage à 60°C pendant une nuit.

- Exemple 4 : Préparation de fertilisants à libération lente en calcinant l'HAP à différentes**
- 30 **températures de calcination**

Avec la même formulation que l'exemple 3, différents fertilisants à libération contrôlée ont été préparés en calcinant cette fois l'hydroxyapatite utilisée comme support et source de phosphore à différentes températures de calcination allant de 100 à 550°C.

Exemple 5 : Préparation du fertilisant à libération lente comprenant urée@HAP comme engrais et la lignine comme matériau d'encapsulation

Les fertilisants de l'exemple 5 ont été préparés comme dans l'exemple 3. La procédure décrite dans l'exemple 3 a été répétée en utilisant la lignine comme matériau d'encapsulation.

Le mode de préparation de l'engrais de l'exemple 4 comprend les étapes suivantes :

- a) Dispersion de l'urée@HAP dans une faible quantité d'eau ;
- b) Addition de la lignine, en fonction du rapport lignine/urée@HAP, et agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène ;
- c) Chauffage le mélange jusqu'à formation d'un mélange pâteux ;
- d) Mise en forme des fertilisants par pressage pour obtenir l'engrais à libération lente ;
- e) Séchage de l'engrais à une température de 60°C.

Exemple 6 : Préparation du fertilisant à libération lente comprenant urée@HAP comme engrais et la cellulose comme matériau d'encapsulation

Le mode opératoire de l'exemple 3 a été répété mais en utilisant cette fois les microfibrilles cellulose (MFC) extraite de la bagasse de la canne à sucre comme matériau d'encapsulation.

Le pourcentage en poids de la cellulose est exprimé en % en poids par rapport au poids total du fertilisant. La procédure de mise en forme est similaire à celle décrite dans l'exemple 1.

Le mode de préparation de l'engrais de l'exemple 3 comprend les étapes suivantes :

- a) Dispersion de l'urée@HAP dans une faible quantité de l'eau ;
- b) Addition de la cellulose, en fonction du rapport cellulose/urée@HAP, et agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène ;
- c) Chauffage le mélange jusqu'à formation d'un mélange pâteux ;
- d) Mise en forme des fertilisants par pressage pour obtenir l'engrais à libération lente ;
- e) Séchage de l'engrais à une température de 60°C.

Exemple 7 : Préparation du fertilisant à libération lente comprenant urée@FAP comme source d'azote hydrosoluble

À titre de comparaison, les procédures décrites dans les exemples 3, 5 et 6 ci-dessus ont été répétées en utilisant l'urée@FAP comme engrais hydrosoluble. Le rapport pondéral entre l'urée@FAP et le matériau d'encapsulation a été le même pour tous les matériaux.

Exemple 8 : Etude de la libération des engrais à libération lente dans l'eau

- 5 Les propriétés de libération de l'azote contenu dans les engrais de l'exemple 3-7 ont été comparées à celles de l'urée préparée dans les mêmes conditions utilisées dans l'exemple 3. Typiquement, une quantité bien définie d'engrais encapsulé a été placée dans un bécher contenant 50 ml d'eau. Le bécher a été correctement couvert et incubé pendant différentes périodes à température ambiante. 5 ml de la solution a été prélevé chaque 24 heures suivie
- 10 de l'addition de 5 ml d'eau supplémentaire pour maintenir le volume de la solution constant. L'urée pure a été également testée en tant que référence. Le taux de libération a été estimé comme étant la quantité de l'urée libérée après le temps "t" par rapport à la concentration initiale dans l'engrais. La quantité de l'urée libérée dans l'eau a été déterminée par un dosage spectrophotométrique après complexation par le *p*-diméthyl-
- 15 amino-benzaldéhyde.

Résultat et discussion

- Les fertilisants à libération lente obtenu ont été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX, Figure 2) et infrarouge à transformé de fourrier (FTIR, Figure 3). Ainsi, en opérant dans les conditions décrites ci-dessus (Exemple 8) et après mise en forme à différentes pressions,
- 20 nous avons réussi à préparer des fertilisants dont le taux de libération de l'urée a été réduit de manière très significative et répondant aux exigences de la norme EN13266-2001 pour les engrais à libération lente.

- La cohésion entre les différents constituants de l'engrais a été achevée en extrudant les fertilisants urée@HAP encapsulés par la bagasse de canne à sucre à différentes pressions
- 25 allant de 2 à 10 MPa comme le montre le **tableau 1 ci-dessous** :

Tableau 1

	Pression d'extrusion (Mpa)	Azote total (mg N ₂ /g d'engrais)
Urée@HAP-BCS 1	2	72,33
Urée@HAP-BCS 2	4	82,13
Urée@HAP-BCS 3	6	84,93
Urée@HAP-BCS 4	8	74,66

Cette figure montre aussi l'évolution de la teneur en azote total dans les fertilisants urée@HAP encapsulés par la bagasse de canne à sucre en fonction de la pression de l'extrusion. Les résultats de la présente invention montrent que la pression d'extrusion maximale, permettant à la fois une meilleure cohésion et une teneur élevée en azote total, est comprise entre 4 et 6 MPa et de préférence une valeur de l'ordre de 6 MPa.

Comme le montre la **figure 4**, le profil de libération de l'urée contenue dans le fertilisant à libération contrôlée à base de l'hydroxyapatite imprégnée de l'urée et encapsulée par la bagasse de canne à sucre dépend de la température de calcination de l'hydroxyapatite utilisée comme support de l'urée dans la présente invention. La méthode adoptée par la présente invention mis en évidence l'intérêt de la diminution de la température de calcination pour ajuster le profil de libération de l'azote. En effet, la quantité de l'urée libérée diminue de manière significative avec la diminution de la température de calcination.

Comme le montre la **figure 4**, l'engrais à base d'hydroxyapatite calcinée à 550°C libère environ 35,97, 54,25 et 95,86% durant 15, 30 et 45 jours, tandis que celui à base d'hydroxyapatite calcinée à 100°C libère 24,71, 44,37 et 94,81% durant les mêmes périodes.

Le profil de libération de l'urée contenue dans les fertilisants à libération lente à base de l'urée@HAP-BCS, l'urée@HAP-cellulose et l'urée@HAP-lignine a été comparé avec celui de l'urée@HAP et de l'urée seule (**Figure 5**). Il faut signaler que les expériences de libération dans l'eau ne reflètent pas réellement les conditions sur champs, où la teneur en eau et par conséquent d'humidité sont limitées par la capacité de rétention de l'eau du sol. Comme le montre la **figure 5**, tous les fertilisants faisant l'objet de la présente invention comprenant l'urée@HAP non encapsulé montrent un retard de la libération de l'urée en fonction du

temps en comparaison avec l'urée pure. L'utilisation de l'hydroxyapatite comme support retarde la libération de l'urée en raison de l'adsorption et la forte interaction de cette molécule sur le support apatitique. Pour le fertilisant urée@HAP-BCS, un retard remarquable de la libération de l'urée a été observé en comparaison avec l'urée@HAP. Durant les premier

5 30 jours de libération dans l'eau, seulement 59% d'urée a été libéré dans l'eau en comparaison avec l'urée@HAP non encapsulé (78,8%) (**Figure 5**). Dans le cas du fertilisant encapsulé par la cellulose, la vitesse de la libération de l'urée a été réduite en comparaison avec celle du fertilisant encapsulé par la bagasse. Après 40 fois d'immersion dans l'eau, seulement 53,48% d'urée a été libérée dans l'eau contre 84,14% pour l'urée@HAP-BCS

10 (**Figure 5**). De manière significative, le fertilisant encapsulé par la lignine montre la cinétique de libération la plus lente parmi les fertilisants étudiés dans la présente invention à cause de la nature hydrophobe de la lignine.

Le comportement de la libération lente des fertilisants de l'exemple 7 utilisant la fluorapatite comme support de l'urée est représenté dans la **figure 6**. Cette étude montre que le

15 fertilisant à base de l'urée@FAP encapsulé par la lignine dispose d'un excellent comportement de libération lente dans l'eau en comparaison avec l'urée@FAP encapsulé de la BCS ou de la cellulose.

Le mécanisme de la libération des engrais fertilisants de la présente invention peut être décrite par les trois étapes suivantes: (1) l'eau pénètre à l'intérieur des cavités des fibres

20 lignocellulosiques où le système urée@apatite est stocké; (2) l'urée se désorbe successivement à travers la fragilisation des interactions qu'elle établit avec le support apatitique et une partie de l'urée est dissoute; (3) l'urée dissoute dans le réseau diffuse lentement à travers les cavités des fibres lignocellulosiques, puis se libère dans l'eau à travers un échange dynamique avec l'eau libre.

25 Référence

- [1] Ge, J. J., Wu, R., Shi, H. X., Yu, H., Wang, M. and Li, J. W. (2002). Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. II. Coating materials for controlled-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*. 86: 2948-2952.
- [2] Glenn, M.B., Donald, W.R. (1966). Sulfur-coated fertilizer pellet having controlled
- 30 dissolution rate and inhibited against microbial decomposition. US patent 3,342,577

- [3] Li, C., Zhigang, X., Xiuli, Z., Xuesi, C. and Xiabin, J. (2008). Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). *Carbohydrate Polymers*. 72: 342-348.
- [4] Hanafi, M.M., Eltaib, S.M., Ahmad, M.B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertiliser, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 2081-2088.
- 5 [5] Moody, W.W. (1963). Fungistatic non-caking, substantially dust free, water leachable fertilizer. US patent 3,158,462
- [6] Bao, X.-y., Ali, A., Qiao, D.-l., Liu, H.-s., Chen, L., Yu, L., 2015. Application of polymer materials in developing slow/control release fertilizer. *Acta Polym. Sin.* 1010–1019.
- [7] Schneider Teixeira, A., Deladino, L., Zaritzky, N., 2016. Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste and alginate as a matrix for the encapsulation of N fertilizer. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 2449-2458
- 10 [8] Ahmed, S.A., Chun, S.K. (2007) Effects of environmental friendly slow-releasing woodchip fertilizer on cabbage production. *For Stud China* 9:246-250
- [9] Fernández-Pérez, M., et al., Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (6) (2008) 3796-3803.
- 15 [10] Zhang, F., Shi C., Zhao B. (2003) Production techn of coating cement for nano sulfonated lignin mixture fertilizer. CN1417173 (A)

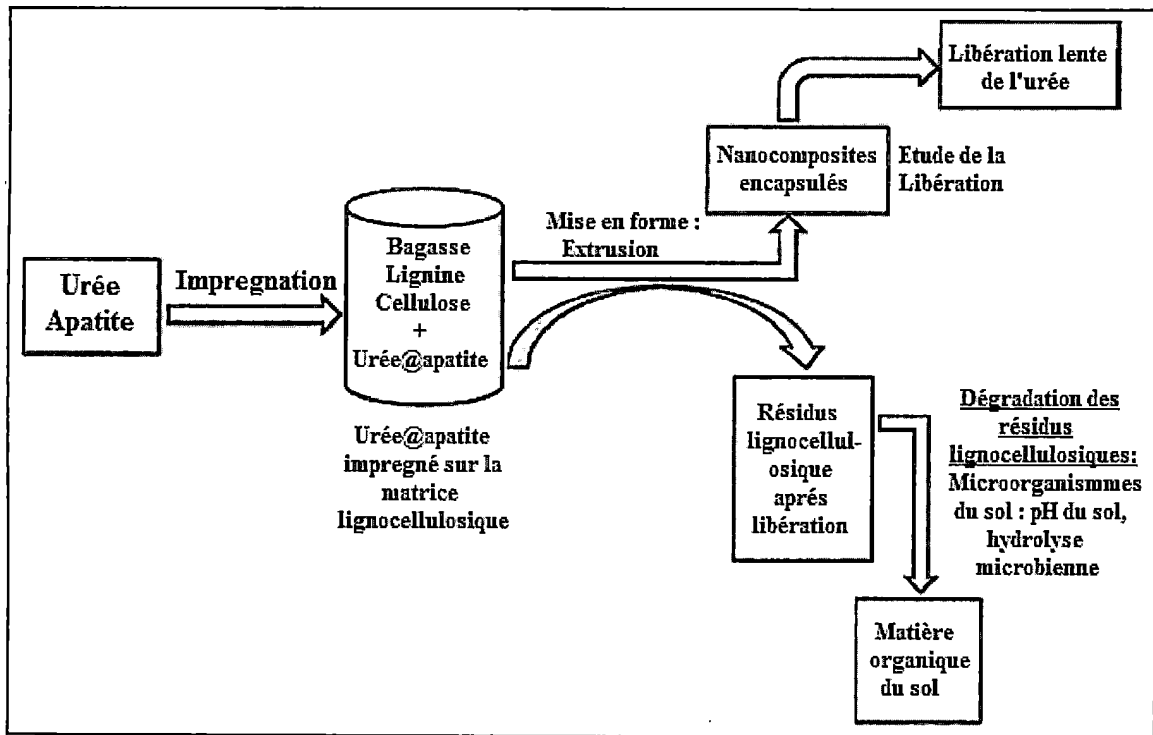


Fig. 1

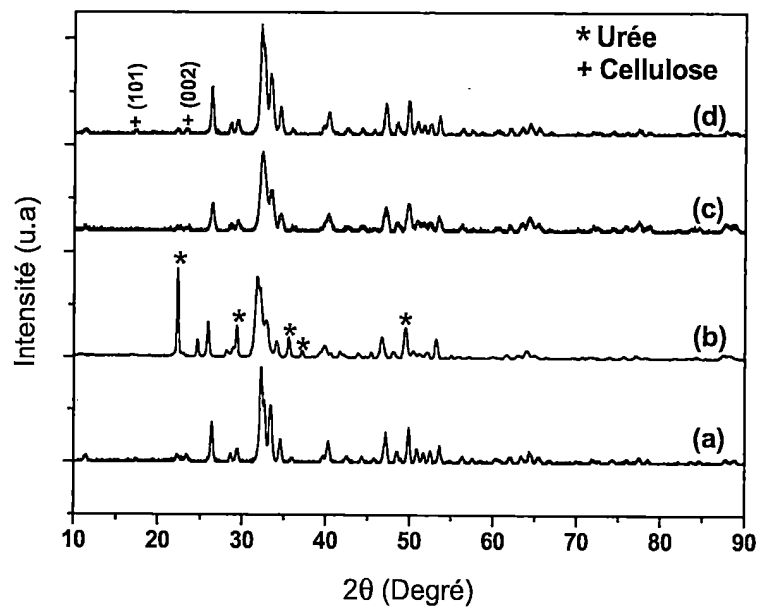


Fig. 2

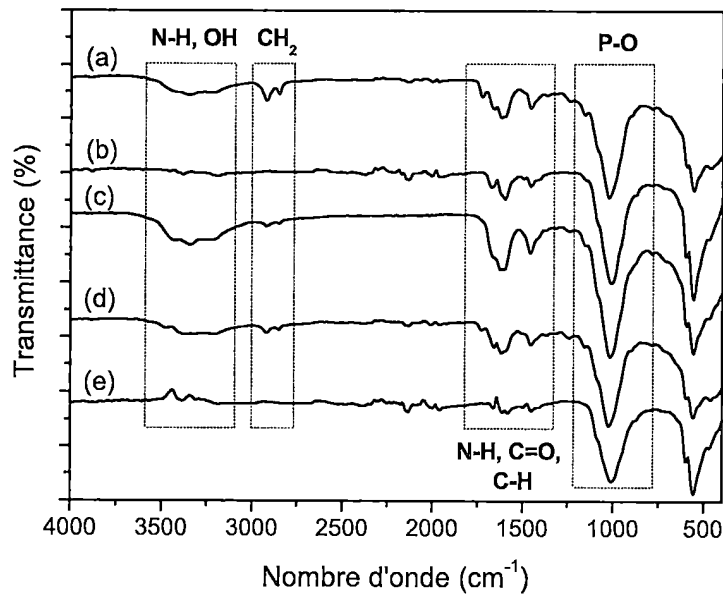


Fig. 3

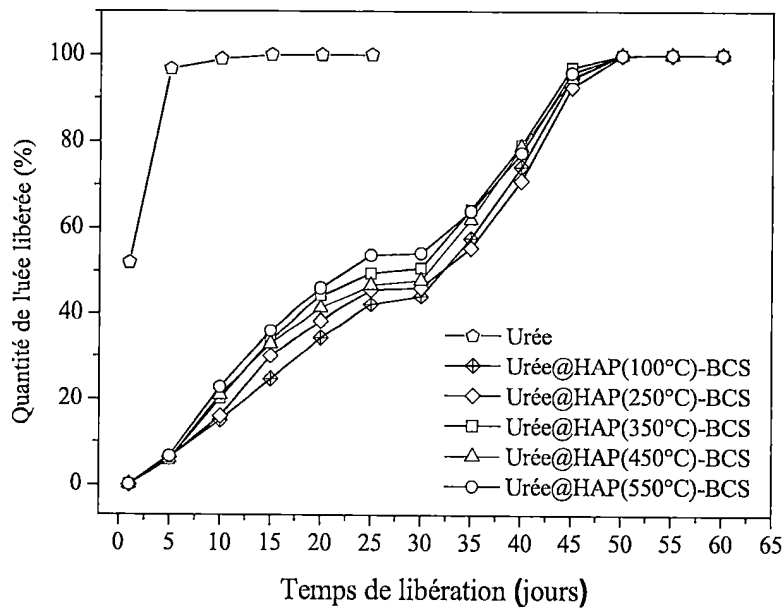


Fig.4

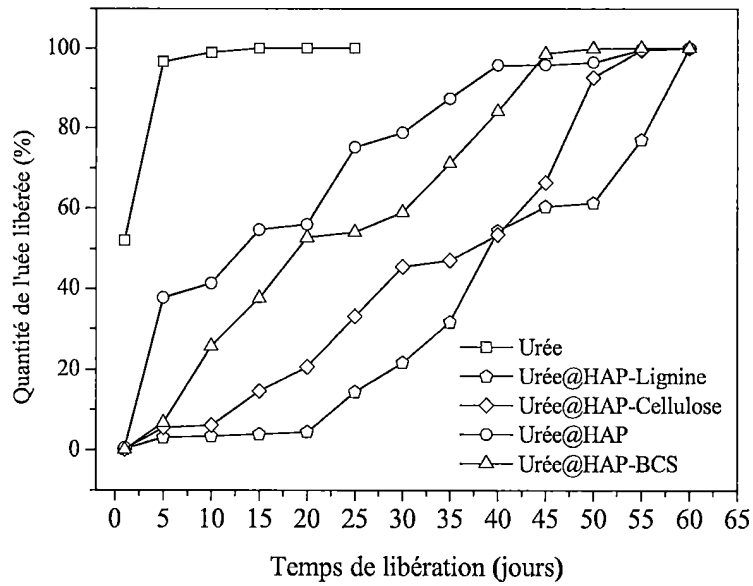


Fig. 5

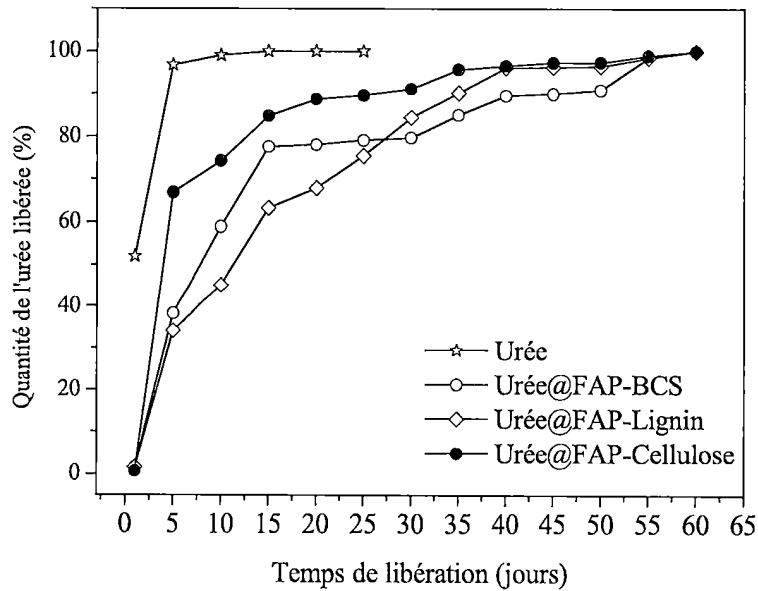


Fig. 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
 AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
 (Conformément aux articles 43 et 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 : 41725	Date de dépôt : 25/12/2017
Déposant : Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR)	
Intitulé de l'invention : Fertilisant à libération lente à base de l'urée-hydroxyapatite	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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 <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 07/06/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales		
Cadre 1 : base du présent rapport		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 14 Pages • <u>Revendications</u> 10 • <u>Planches de dessin</u> 3 Pages 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : C05C9/00, C05G3/00		
CPC : C05C9/00, C05G3/0041		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US8617284(B2) ; SRI LANKA INST OF NANOTECHNOLOGY PVT LTD [LK]; 31-12-2013 Paragraphes [0008], [0025]-[0029] Exemples 4 et 5 Revendications 1-20	1-10
A	US6030659A; WHITEHURST ASSOCIATES INC [US]; 29-02-2000 Document en entier	1-10
A	US8361185(B2); 29-01-2013 Document en entier	1-10
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité		
<i>Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</i>		
Nouveauté (N)	Revendications 8-10 Revendications 1-7	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
<p>Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure</p> <p>D1 : US8617284(B2) D2 : US6030659A D3 : US8361185(B2)</p> <p>1. Nouveauté (N) :</p> <p>Le document D1 divulgue un procédé de préparation d'un engrais à libération lente comprenant : a) la fourniture des nanoparticules d'hydroxyapatite phosphate, b) mettre en contact les nanoparticules d'hydroxyapatite phosphate avec l'urée, c) encapsulation du mélange obtenu à l'étape b) avec de la cellulose ou la lignine et d) la mise en forme dudit engrais.</p> <p>Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 1 et 3 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Les revendications dépendantes 2 et 4-7 ne satisfont pas aux exigences concernant la nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans la revendication 8-10, 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.</p> <p>2. Activité inventive (AI) :</p> <p>Le document D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 8.</p> <p>L'objet de la revendication 8 diffère de D1 en ce que la formulation d'engrais comprend un mélange de la lignine et de la cellulose.</p> <p>Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un moyen d'encapsulation alternatif pour l'engrais.</p> <p>La solution proposée est évidente pour la raison suivante :</p> <p>Aucun effet technique n'est démontré dans la présente demande suite à l'utilisation d'un mélange de la lignine et de la cellulose pour l'encapsulation dudit engrais. Egalement, le choix des proportions de la lignine et de la cellulose dans le mélange et la plage de valeur de pression sont considérés comme étant arbitraire car ils ne produisent aucun effet surprenant par rapport à l'art antérieur.</p>		

Par conséquent, l'objet de la revendication 8 à 10 n'implique pas d'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.