

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 44429 B1

(51) Cl. internationale :
**B01D 15/00; B01J 20/04;
C02F 1/288; C02F 1/28;
B01J 20/043; B01J 20/24**

(43) Date de publication :
28.10.2020

(21) N° Dépôt :
44429

(22) Date de Dépôt :
03.01.2019

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE CADI AYYAD, AV ABDELKRIM ELKHATTABI - Guéliz BP 511, 40000 MARRAKECH (MA)

(72) Inventeur(s) :
Mandi Laila ; Ouazzani Naaila ; LISSANEDDINE Amina ; AZIZ Faissal

(74) Mandataire :
BLAÏD BOUGADIR

(54) Titre : **PROCEDE A FLUX CONTINU A BASE DES BIOADSORBANTS POUR TRAITER LES EFFLUENTS INDUSTRIELS**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la conception la plus convenable pour épurer les effluents industriels à l'échelle réelle. Selon l'invention, il s'agit d'un réacteur à flux continu obtenu grâce à une nouvelle conception du bioadsorbant sous forme de billes composites. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de billes composites formant une matrice poreuse à base d'alginate de sodium et la poudre des déchets de marbre. Les billes composites comportent des groupements fonctionnels susceptibles de retenir des corps dissous dans le dit effluent. Nous décrivons ci-dessous le procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre. L'alginate de sodium est un polymère anionique naturel obtenu à partir d'algues brunes, de formule brute $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_8$, c'est une chaîne composée de groupements carboxyles COO^- et de l'ion sodium Na^+ (Figure 1). L'alginate de sodium a été largement utilisé pour piéger les adsorbants dans les applications environnementales en raison de sa capacité à former des hydrogels avec des cations multivalents. La poudre des déchets de marbre désigne un carbonate de calcium à tissu compact ou cristallin. La poudre des déchets de marbre a montré une efficacité d'élimination de plus de 99% avec une cinétique très rapide.

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE

La présente invention concerne la conception la plus convenable pour épurer les effluents industriels à l'échelle réelle.

Selon l'invention, il s'agit d'un réacteur à flux continu obtenu grâce à une nouvelle conception du bioadsorbant sous forme de billes composites.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de billes composites formant une matrice poreuse à base d'alginate de sodium et la poudre des déchets de marbre.

Les billes composites comportent des groupements fonctionnels susceptibles de retenir des corps dissous dans le dit effluent. Nous décrivons ci-dessous le procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre. L'alginate de sodium est un polymère anionique naturel obtenu à partir d'algues brunes, de formule brute $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_8$, c'est une chaîne composée de groupements carboxyles COO^- et de l'ion sodium Na^+ (Figure 1). L'alginate de sodium a été largement utilisé pour piéger les adsorbants dans les applications environnementales en raison de sa capacité à former des hydrogels avec des cations multivalents. La poudre des déchets de marbre désigne un carbonate de calcium à tissu compact ou cristallin. La poudre des déchets de marbre a montré une efficacité d'élimination de plus de 99% avec une cinétique très rapide.

Le choix de la combinaison de ces deux matériaux a été dicté par :

- L'efficacité élevée, notamment leur affinité absorptive envers les métaux lourds.
- Le respect l'environnement à travers une valorisation de déchets.
- L'abondance des deux matériaux au Maroc et leurs faibles coûts.

Selon l'invention, le procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre, consiste :

- a) à réaliser un mélange primaire d'hydrogel de l'alginate de sodium
- b) à ajouter un mélange primaire de poudre des déchets de marbre
- c) à verser le mélange secondaire, goutte à goutte, dans une solution de carbonate,
- d) à réaliser le durcissement des billes.

Selon l'invention, la Figure 2 représente le procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre.

Il est préférable que le rapport massique de l'alginate de sodium, et de la poudre des déchets de marbre soit de 0.5 -1.5 / 8 - 12.

Il est préférable que la concentration massique d'alginate de sodium dans le mélange de l'hydrogel soit de 0.5% à 1.5%.

Il est préférable que la concentration de la solution de carbonate soit de 0.5% à 1,5%.

Il est préférable que le temps de durcissement soit de 24heures.

L'invention fournit également l'utilisation des billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre ci-dessus pour éliminer les métaux lourds (chrome) des effluents industriels.

Selon l'invention, le système de traitement est un réacteur à colonne à lit fixe qui a été conçu en utilisant une colonne en PVC de dimension D 0.2m × H 1.5m. Les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre (m=1Kg) sont introduites dans la colonne. L'effluent de la tannerie, préalablement caractérisé, a été drainé dans le réacteur à colonne ascendante à un débit spécifique à l'aide d'une pompe péristaltique. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante (20 ± 1 °C).

Selon l'invention, la Figure 3 représente le montage du système de colonnes à lit fixe à flux continu.

Selon l'invention, les résultats d'élimination du chrome (VI) montrent que le taux de l'élimination du chrome est de l'ordre de 99.9% pour un effluent très concentré en Cr (VI) de l'ordre de 7.1 g/l et avec un débit de 200 à 300 ml/h.

Selon l'invention, les résultats de l'adsorption sur les billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre montrent que la concentration de la demande chimique en oxygène diminue de 5863.5 à 1042.4 mg / L après le traitement.

Selon l'invention, les billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre ont un effet significatif sur l'élimination des sulfates. Après le traitement, la valeur du sulfate est de l'ordre de 2900 mg / L.

Selon l'invention, les résultats de l'adsorption sur les billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre montrent qu'on a une élimination totale du phosphore total après le traitement.

Selon l'invention, il convient de noter que les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre ont également la capacité de neutraliser l'effluent. Après le traitement, le pH augmente de 3.71 à 6.64.

Tableau 2: Performance épuratoire de procédé innover

Paramètres	Caractérisation des eaux des tanneries	
	Avant traitement	Après traitement
pH	3.71	6.64
Cr(VI) (mg/L)	7100	0
DCO (mg/L)	5863.5	1042.4
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	10264.8	2900
PT (mg/L)	8.052	0

Dans les dessins qui illustrent l'invention,

- La Figure 1 : Structure de l'alginate de sodium
- La Figure 2: Procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre.
- La Figure 3 : Montage du système de colonnes à lit fixe à flux continu.

TITRE :**PROCÉDÉ A FLUX CONTINU A BASE DES BIOADSORBANTS POUR TRAITER LES EFFLUENTS INDUSTRIELS****DESCRIPTION DE L'INVENTION :**

L'invention concerne un procédé à flux continu de traitement des effluents industriels en utilisant des nouveaux bioadsorbants de type billes composites. L'invention concerne également un procédé de préparation de ces nouvelles billes composites à base des déchets de marbre et d'alginate de sodium naturel. Les billes présentent les caractéristiques suivantes: efficacité élevée, économie d'énergie et respect de l'environnement. Les billes composites poreuses décrites dans la description, les procédés et les dispositifs associés peuvent être utilisés dans des technologies d'adsorption. Le procédé à flux continu est caractérisé par un système simple, un faible coût de production, une grande efficacité et une durée de traitement courte.

La présente invention appartient au domaine de traitement des effluents industriels, il s'agit plus précisément d'un procédé à flux continu. L'invention appartient aussi au domaine des bioadsorbants et valorisation des déchets, elle concerne spécifiquement la synthèse et l'application de billes composites de déchets de marbre / alginate de sodium naturel.

L'industrialisation croissante et le développement technologique, sont responsables de la dissémination dans l'environnement de substances toxiques via la génération des effluents en grande quantité. La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires nationales et internationales.

Selon l'invention, le procédé concerne le traitement de différents effluents industriels (tanneries, textiles, lixiviats, etc.) ; nous allons présenter les résultats à propos l'efficacité de traitement des rejets de tanneries qui sont un modèle des eaux usées industrielles les plus chargées en polluants toxiques.

Au Maroc, des quantités importantes de chrome ($\approx 7\text{g/l}$) et de ses composés, qui ont des toxicités, des mobilités et des biodisponibilités contrastées, sont rejetées par l'industrie des tanneries à raison de 110 tonnes par an. Selon l'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA), la concentration autorisée de Cr (VI) dans les rejets directs devrait être inférieure à 0.05 mg/L . Par conséquent, il est nécessaire de traiter le Cr (VI) avant qu'il ne soit rejeté dans l'environnement.

Selon l'invention, la caractérisation des effluents des tanneries de la présente étude est représentée dans le tableau suivant :

Tableau1: Caractérisation des effluents des tanneries.

Paramètres	Valeurs
pH	3.71
CE (mS/cm)	71.64
TDS (ppm)	3582
Salinité (PSU)	49.48
Turbidité (FNU)	2570
Cr(VI) (mg/L)	7100
DCO (mg/L)	5863.5
SO_4^{2-} (mg/L)	10264.8
PT (mg/L)	8.052

L'invention propose un procédé à flux continu permettant de pallier aux problèmes rencontrés pour le traitement des effluents industriels, à savoir :

- Colmatage du système.
- Boues.
- Faible capacité d'adsorption.
- Coût élevé de production.

L'invention se compose de deux parties : la première partie consiste à préparer les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre, tandis que la deuxième partie comporte le procédé de traitement à flux continu en utilisant les billes composites préparées comme étant bioadsorbant.

Selon l'invention, le procédé de traitement des effluents industriels se réalise à travers les étapes suivantes :

- Préparation du bioadsorbant: mélanger la poudre des déchets de marbre avec l'hydrogel de l'alginate de sodium, agitation, réticulation du mélange pour obtenir des billes (bioadsorbant).
- Montage du réacteur : un réacteur en colonne à lit fixe a été conçu en utilisant les bioadsorbants déjà préparés à base de déchets de marbre et d'alginate de sodium. L'effluent a été drainé d'une manière ascendante dans le réacteur à un débit spécifique à l'aide d'une pompe péristaltique.

REVENDEICATIONS :

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont comme suit:

Revendication 1 : les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre, sont caractérisées par l'alginate de sodium naturel comme matrice et la poudre des déchets de marbre comme charge interne (adsorbant).

Revendication 2 : les billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre comme indiqué dans la revendication 1, ont un rapport massique d'alginate de sodium et de poudre des déchets de marbre de 0.5-1.5/ 8-12.

Revendication 3 : le procédé de préparation des billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes:

- (1) Préparation d'un hydrogel visqueux de l'alginate de sodium à 25 ° C. La poudre de déchets de marbre est ajoutée par la suite dans la solution sous agitation pour la disperser et l'homogénéiser (2h).
- (2) Sous agitation magnétique, le mélange est introduit goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de carbonate. La solution est conservée à l'ombre pour se solidifier (24 h).
- (3) Les billes coagulées ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et conservées dans de l'eau distillée.

Revendication 4 : selon la revendication 3, le procédé contient une concentration massique d'alginate de sodium dans le mélange de l'hydrogel de 0.5% à 1.5%.

Revendication 5 : selon la revendication 3, la concentration de la solution du carbonate est de 0.5% à 1.5% et le temps de durcissement est de 24h.

Revendication 6 : les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre préparées par le procédé des revendications 2 à 5.

Revendication 7 : les billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre selon les revendications 1 à 6 sont appliquées au traitement des effluents industriels.

Revendication 8 : le procédé d'élimination d'ions de chrome dans les effluents industriels de tannerie par les billes composites d'alginate de sodium /déchets de marbre, comprend : un réacteur à colonne à lit fixe conçu en utilisant une colonne en plastique (D 0.2m × H 1.5m) rempli de billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre (m=1Kg). L'effluent de la tannerie a été drainé dans le réacteur à colonne ascendante à un débit spécifique à l'aide d'une pompe péristaltique. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante ($20 \pm 1^\circ \text{C}$).

Revendication 9 : selon la revendication 8, la concentration maximale des ions de chrome dans l'effluent de tannerie est de 7.1 g/l, l'efficacité du traitement par ce procédé est 99.9% pour un débit de 200 à 300 ml/h.

Revendication 10 : selon les conditions de la revendication 9, l'utilisation d'un procédé à flux continu pour le traitement des effluents industriels en utilisant des billes composites d'alginate de sodium/déchets de marbre présente aussi une efficacité d'adsorption élevée pour la DCO, les sulfates et le phosphore total ainsi qu'une neutralisation du pH, et une clarification de l'effluent.

Planche de dessins :

Figure 1 :

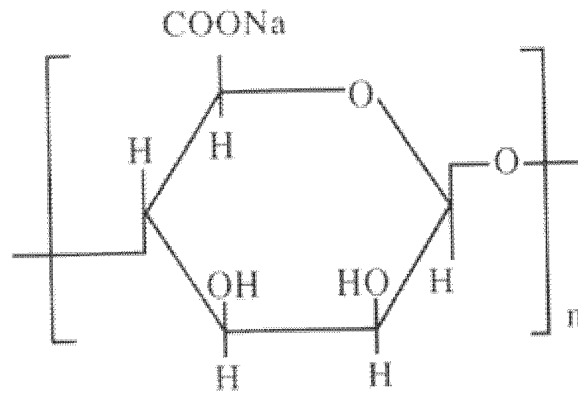


Figure 2 :

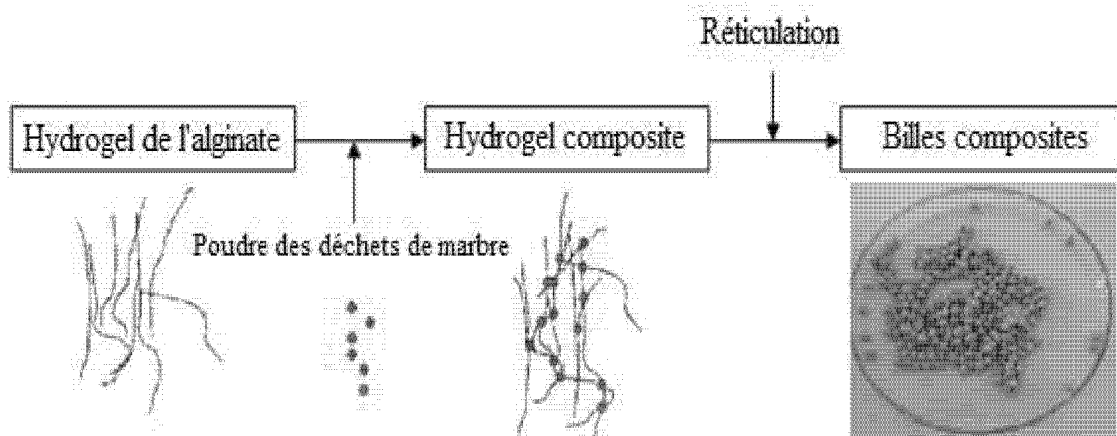
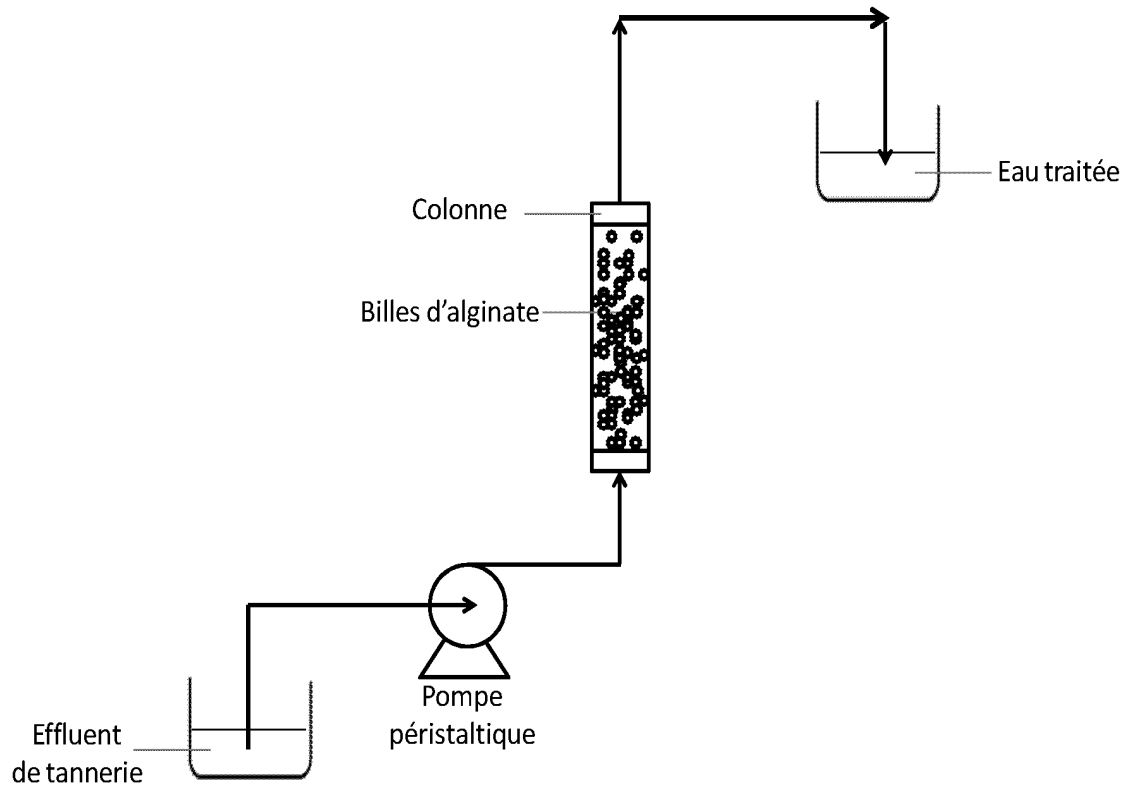


Figure 3 :



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 : 44429	Date de dépôt : 03/01/2019
Déposant : UNVERSITE CADI AYYAD	
Intitulé de l'invention : PROCEDE A FLUX CONTINU A BASE DES BIOADSORBANTS POUR TRAITER LES EFFLUENTS INDUSTRIELS	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : B01J20/04, B01J20/24, C02F1/28, B01D15/00 CPC : B01J20/043, B01J20/24, C02F1/288, B01D15/00	
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 checked="" 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 type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 25/09/2020
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)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 3 : Remarques de clarté**

1. La revendication 6 concerne un produit caractérisé par son procédé de préparation. Les revendications de produit dans lesquelles le produit est défini par son procédé de fabrication ne sont admissibles que si le produit revendiqué ne peut pas être défini autrement que par son procédé d'obtention.
2. L'objet de la revendication 7 concerne une utilisation des billes composites telles que décrites dans la présente demande, d'où celle-ci doit être rédigée sous la forme suivante : « utilisation de billes composites selon les revendications ... dans ».

Cadre 4: Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée

1. La caractéristique «... dont la distance entre seringue et solution est inférieur à 5cm » décrite dans la revendication 3 n'est pas supportée par la description de la présente demande.
2. La caractéristique « une ultra-microporosité (0.2-0.8nm) entre 0.09 et 0.21 cm³/g » décrite dans la revendication 6 n'est pas supportée par la description de la présente demande.

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : Zahid Mahmood et al « Adsorption studies of cadmium ions on alginate–calcium carbonate composite beads». Appl Water Sci (2017) 7:915–921.

D2 : Zahid Mahmood et al « Adsorption studies of phosphate ions on alginate–calcium carbonate composite beads». African Journal of Environmental Science and Technology, vol 9(3) page 274 – 281 March 2015.

D3 : A.F. Hassan et al « Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads ». International Journal of Biological Macromolecules 68 (2014) 125–130.

D4 : WO2016146404A1

D5 : US2015274565A1

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10, 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.

2. Activité inventive

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 pour la préparation des billes composites comprenant un matériau minéral qui est le carbonate de calcium revêtue par de l'alginate de sodium. Lesdites billes composites sont utilisées comme un adsorbant dans un procédé d'élimination des ions cadmium à partir des eaux usées.

Egalement le document D2, peut être considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé pour la préparation des billes composites comprenant du carbonate de calcium revêtue par de l'alginate de sodium. Lesdites billes composites sont utilisées comme un adsorbant dans un procédé d'élimination des ions phosphate à partir des eaux usées.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 ou D2 en ce que les billes composites comprennent une poudre de déchets de marbre comme charge minéral.

L'effet technique est d'améliorer la capacité d'adsorption des billes composites.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture des billes composites ayant une capacité d'adsorption plus élevée.

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

Bien qu'il est connu de l'art antérieur que la poudre de marbre est un matériau minéral constitué principalement du carbonate de calcium (calcaire) soit utilisé dans des procédés d'épuration ou de purification d'eau et de déshydratation de boues et/ou de sédiments en suspension comme on peut le voir à partir des documents D4 et D5, l'homme du métier ne trouve aucune incitation lui permettant de modifier les billes composites d'alginate en substituant le carbonate de calcium par la poudre des déchets de marbre comme source de carbonate de calcium naturel pour parvenir à la solution désirée telle que décrite 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 indépendantes 3 et 8 concernent respectivement un procédé de préparation desdites billes composites et un procédé d'élimination des ions de chrome des effluents en utilisant lesdites billes composites telles que décrites dans la revendication indépendante 1. Par suite, le même raisonnement s'applique aux revendications indépendantes 3 et 8 qui impliquent 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 2,4-7,9 et 10 par dépendance satisfont donc en tant que telles aux exigences en ce qui concerne l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

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.