

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 57421 A1

(51) Cl. internationale :
B01D 37/03; B01D 21/01

(43) Date de publication :
29.02.2024

(21) N° Dépôt :
57421

(22) Date de Dépôt :
29.07.2022

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE CHOUAÏB DOUKKALI, Bv. JABRANE KHALIL JABRANE. BP: 299 EL JADIDA (MA)

(72) Inventeur(s) :
BAKASSE Mina ; HATIMI Badreddine ; NASRELLAH Hamid ; JOUDI Meryeme ; MOULDAR Jihan ; HAFDI Houyem

(74) Mandataire :
SAHABI MOHAMED

(54) Titre : **Une méthode de synthèse de coagulant à base des cendres de pyrrhotite et un coagulant à base des cendres de pyrrhotite**

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'élaboration d'un nouveau matériau coagulant synthétisé à base des cendres de pyrrhotite, servant comme matériau coagulant pour le traitement des rejets textiles.

Titre de l'invention

Une méthode de synthèse de coagulant à base des cendres de pyrrhotite et un coagulant à base des cendres de pyrrhotite

Abrégé

La présente invention concerne l'élaboration d'un nouveau matériau coagulant synthétisé à base des cendres de pyrrhotite, servant comme matériau coagulant pour le traitement des rejets textiles.

Description de l'invention

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine de traitement des eaux usées. Précisément, l'épuration des eaux usées textiles comprenant un ou plusieurs colorants textiles.

Etat d'art (contexte)

L'eau est le principal vecteur dans l'industrie textile pour l'élimination des impuretés, l'application de teintures et d'apprêts. Rajoutant à cela la quantité et la charge chimique importante des effluents générés qui constituent la préoccupation première de l'industrie textile. De plus, il est considéré comme un problème environnemental majeur et critique auquel le monde est confronté. Les eaux usées textiles sont fortement chargées en sels, métaux lourds, demande chimique en oxygène (DCO) et colorants qui ont une structure moléculaire compliquée, donc généralement très résistants et à peine biodégradés, causant d'importants problèmes environnementaux et de graves menaces pour la santé humaine. Pour ces raisons, les eaux usées doivent être correctement traitées avant d'être rejetées. En conformité avec les réglementations environnementales, les industries textiles ont adopté plusieurs méthodes pour éliminer les colorants des eaux usées. Le traitement par coagulation-floculation fait partie des technologies les plus pratiquées car elle est simple à opérer, représente une haute efficacité et un faible coût. Les coagulants les plus couramment utilisés sont le polychlorure d'aluminium (PAC), l'alun et les sels à base de fer. Cependant, une utilisation excessive de ces matériaux entraîne des coûts élevés, des risques pour la santé et un volume élevé de boues. D'autre part, les études de recherche font encore de gros efforts pour synthétiser de nouveaux coagulants à haute efficacité et à faible coût pour l'élimination des polluants des eaux usées c'est l'objectif de notre étude qui consiste à valoriser un déchet industriel et le transformer en un coagulant.

Nous décrivons une méthode simple de synthèse d'un coagulant à base des cendres de pyrrhotite qui sera utilisé comme un coagulant/ floculant pour le traitement d'un rejet textile réel.

Description détaillée de l'invention :

Le but de la présente invention est d'élaborer un matériau coagulant et floculant à base des cendres de Pyrrhotite permettant de traiter un rejet textile réel, ainsi la méthode de sa synthèse et son mode d'utilisation.

Mode de réalisation 1

La synthèse de matériau coagulant/ floculant se déroule comme suit :

- Préparation du Mélange 1 (M_1) : Dissoudre une quantité des cendres de pyrrhotite (CP) dans une solution d'hydroxyde de sodium puis agiter jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le mélange a été ensuite chauffé à 60°C pendant 1h.
- Préparation du Mélange 2 (M_2) : Ajouter lentement un volume de l'acide acétique au mélange M_1 sous agitation, pour atteindre le pH souhaité ($\text{pH} = 2$).
- Préparation de matériau coagulant/ floculant : Récupérer le précipité solide en suspension présent dans M_2 par centrifugation ou filtration puis laver le précipité avec de l'eau déminéralisée, puis sécher à une température entre 60 et 150°C et préférentiellement de 80°C .

Mode de réalisation 2

- Le matériau coagulant/ floculant est élaboré par plusieurs techniques :

Le modèle de diffraction des rayons X obtenu pour la pyrrhotite coagulant (Figure1) montre que la réaction établie entre NaOH et Fe_2O_3 conduisait à la formation d'un précipité contenant des petites particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le diffractogramme XRD confirme que Fe_2O_3 a été converti en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en solution alcaline par l'apparition de nouveau pics présentant l'hydroxyde de fer (III).

Les groupements chimiques dans les échantillons ont été identifiés à l'aide des spectres FTIR (Figure 2). Comparé aux spectres des cendres de pyrrhotite, la plupart des bandes caractéristiques ont subis des modifications au niveau de leurs absorbance comme le montre le spectre. L'échantillon de coagulant de pyrrhotite a montré cinq pics principaux centrés à 800 , 1100 , 1420 , 1710 et 3411 cm^{-1} . La large bande à 3411 cm^{-1} représente la vibration d'élongation OH et la bande à 1710 cm^{-1} est lié au mode vibratoire des groupes cétoniques. Les pics à 880 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} concernent respectivement les vibrations d'élongation et de déformation Fe – OH. Les particules colloïdales $\text{Fe}(\text{OH})_3$ chargées positivement possèdent

une double couche électrique stable avec des ions négatifs tels que l'ion chlorure et l'ion hydroxyde.

L'analyse morphologique de surface des cendres de pyrrhotite (a), et du coagulant élaboré (b) a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), pour définir les formes des particules et leurs distributions élémentaires. La figure 3 b montre l'image SEM des grains de coagulant à l'échelle de 20 μm , qui présente une surface rugueuse de forme et de mésoporosité irrégulières, avec une hétérogénéité massive qui a amélioré l'agglomération des floccs.

Le spectre EDX (Figure 4) du coagulant élaboré montre respectivement des signaux caractéristiques forts attribués aux principaux composants du coagulant ; oxygène, carbone et sodium.

Le pH de charge de point zéro (pH_{pzc}) du coagulant élaboré (Figure 5) est de 5,51 ; le pH pour lequel la charge de surface est nulle, est déterminé à l'aide du protocole décrit précédemment. Pour un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface du coagulant est chargée négativement, et pour les valeurs de pH_{pzc} inférieures, la surface a une charge positive nette.

Mode de réalisation 3 :

Nous avons testé notre matériau coagulant/ floculant pour le traitement de deux types de rejet textile réel. Les paramètres physicochimiques mesurés sont le pH par un pH-mètre, la conductivité par un conductimètre, la turbidité par un turbidimètre, la demande chimique en oxygène (DCO) en suivant le mode opératoire de la norme française NF T90-101, la demande biologique en oxygène (DBO_5) selon le mode opératoire de la norme française NF 5815-1 et l'absorbance par un spectrophotomètre UV-Vis. Le calcul de ces paramètres permet de connaître le rendement d'élimination des colorants ainsi que d'autres éléments présents dans le rejet tel que les ions, surfactants et savons.

Les résultats de traitement du rejet par le procédé de coagulation/ floculation montrent une augmentation du pH de 7,60 et 5,87 à 12, la conductivité de 2,92 et 2,86 à 3,62 et 3,58 ms/cm , une diminution de la turbidité de 238 et 89,5 à 1 et 2,42 NTK, de la DCO de 11200 et 12300 à 1142 et 685 $\text{mg O}_2/\text{L}$, de BOD_5 de 4571 et 2285 à 42 et 12 $\text{mg O}_2/\text{L}$ et une diminution totale d'absorbance pour le rejet dispersé bleu et le rejet réactif rouge respectivement.

En comparant les paramètres physico-chimiques, nous remarquons que l'ensemble des paramètres ont été réduits en utilisant notre coagulant. Cela prouve l'efficacité de notre matériau dans l'élimination de différents types de substances présentes dans un rejet textile.

Description des figures

Figure 1 représente un diffractogramme obtenu par la caractérisation du matériau coagulant/ floculant à base des cendres de pyrrhotite par diffraction des Rayons X (DRX).

Figure 2 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau coagulant/ floculant à base des cendres de pyrrhotite par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Figure 3 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau coagulant/ floculant à base cendres de pyrrhotite par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Figure 4 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau coagulant/ floculant à base cendres de pyrrhotite par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Figure 5 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau coagulant/ floculant à base cendres de pyrrhotite par le pH point zéro charge

Figure 6 représente les paramètres physicochimiques des deux rejets industriels textile à l'état initial, et après coagulant/ floculant par le coagulant élaboré.

Figure 7 représente un spectrophotomètre UV-Vis à l'état initial, et après photodégradation par le coagulant/ floculant élaboré ainsi les images correspondantes.

Revendications

- 1- Un matériau coagulant-floculant caractérisée en ce qu'il est à base des cendres de pyrrhotite.
- 2- Un matériau coagulant-floculant selon la revendication 1, caractérisée en ce que les cendres de pyrrhotite soient activées par une voie chimique.
- 3- Un matériau coagulant-floculant selon la revendication 2, caractérisée en ce que les cendres de pyrrhotite soient activées par une base forte.
- 4- Un matériau coagulant-floculant selon la revendication 3, caractérisée en ce que la base est l'hydroxyde de sodium.
- 5- Une méthode de préparation d'un matériau coagulant/ floculant comprenant l'utilisation des cendres de pyrrhotite.
- 6- Une méthode de préparation d'un matériau coagulant/ floculant caractérisée en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :
 - Dissoudre une quantité des cendres de pyrrhotite (CP) dans une solution d'hydroxyde de sodium puis agiter jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
 - Ajouter lentement un volume de l'acide acétique au mélange M_1 sous agitation, pour atteindre le pH souhaité,
 - Récupérer le précipité solide en suspension par centrifugation ou filtration,
 - Lavage du précipité,
 - Séchage du précipité.

Planches et figures

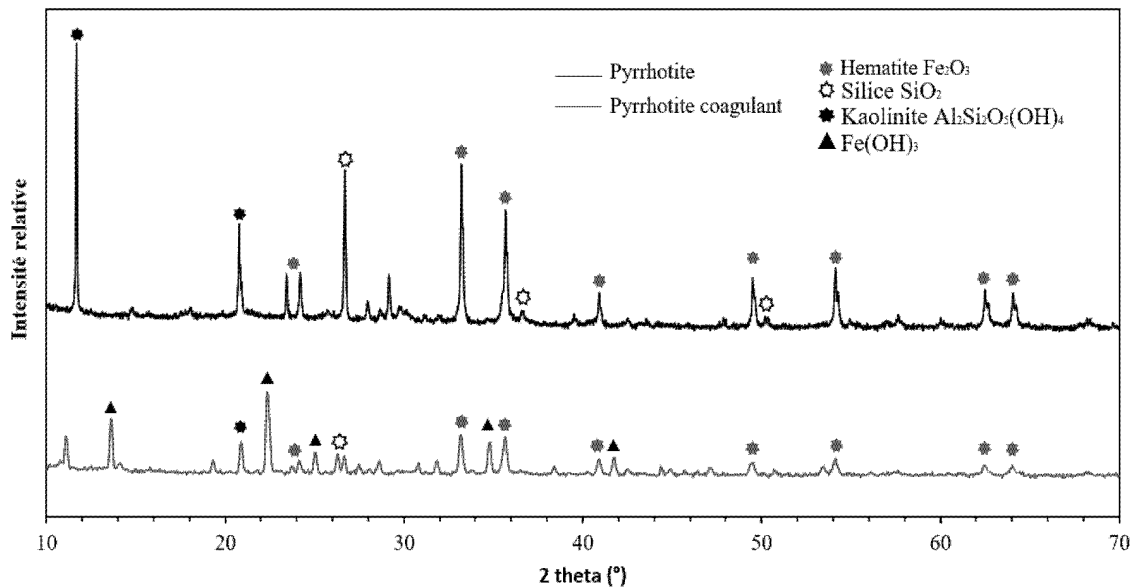


Figure 1

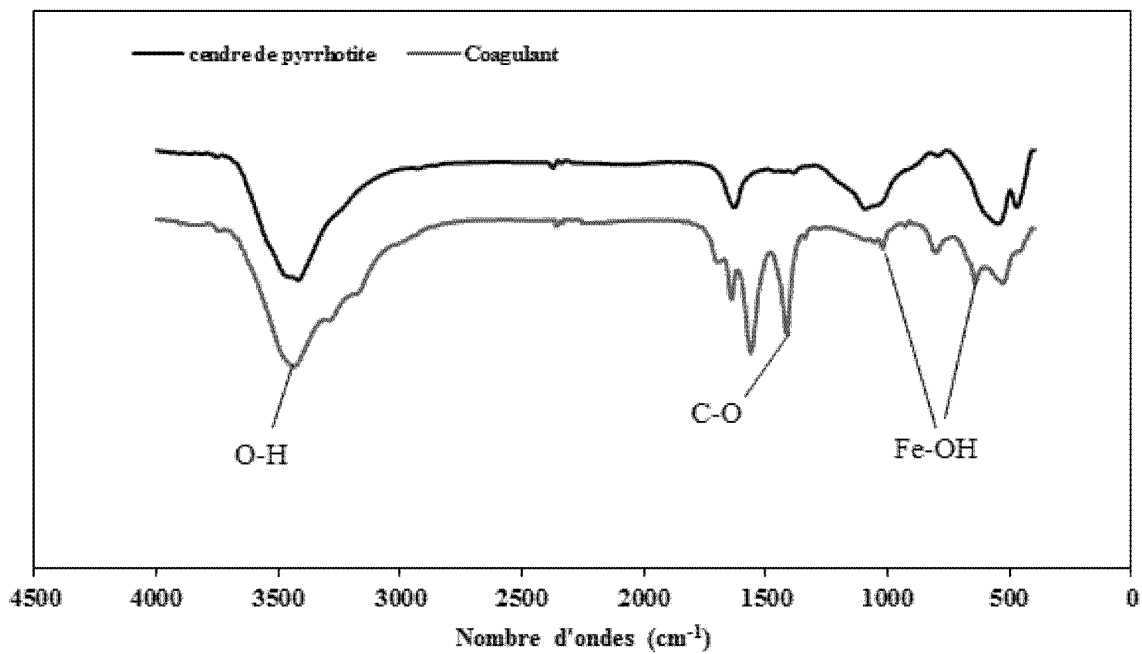


Figure 2

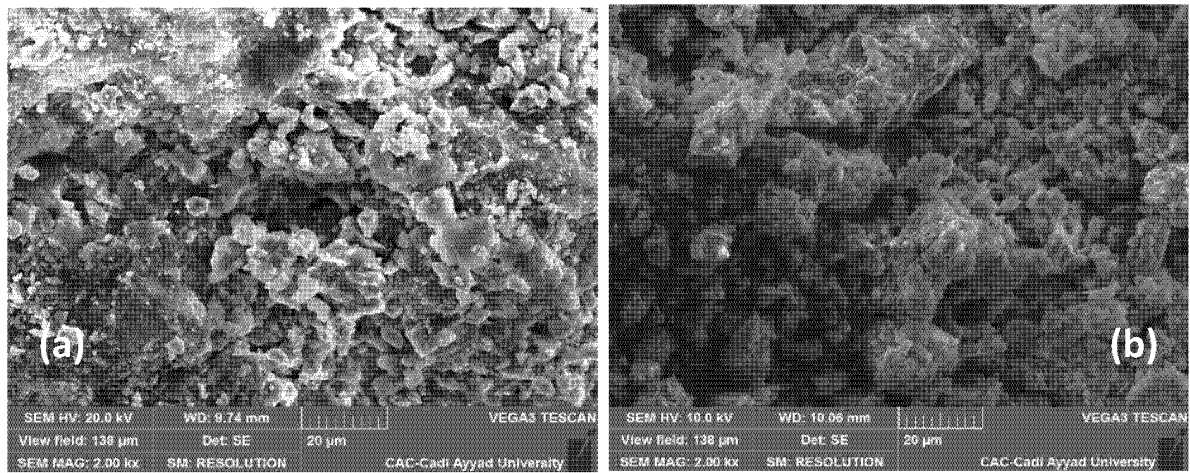


Figure 3

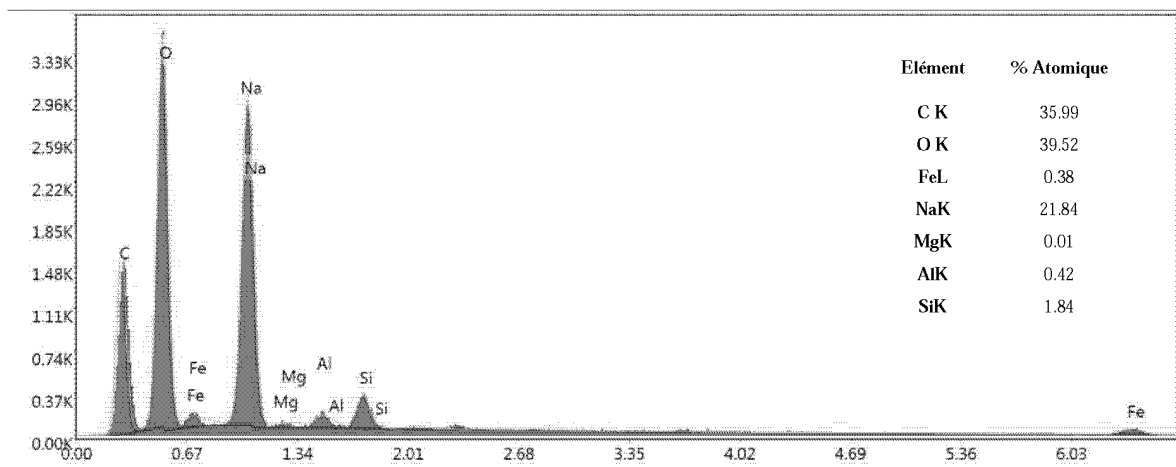


Figure 4

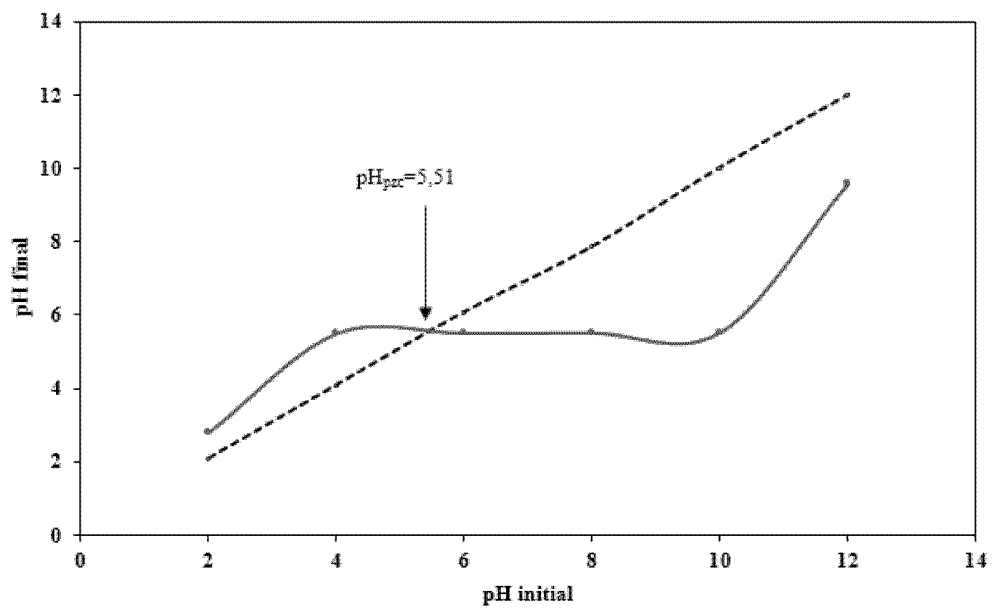


Figure 5

Paramètre / unité	Rejet brut		Rejet traité		Limites standard au Maroc
	Rejet Bleu	Rejet Rouge	Rejet Bleu	Rejet Rouge	
pH	7,60	5,87	12	12	6.5-8.5
Conductivité(ms/cm)	2,92	2,86	3,62	3,58	2.7
Turbidité NTU	238	89,5	1	2,42	---
DCO (mg O ₂ /L)	11200	12300	1142	685	500
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	4571	2285	42	12	100
Pourcentage d'élimination (%)	---	---	100	100	---

Figure 6

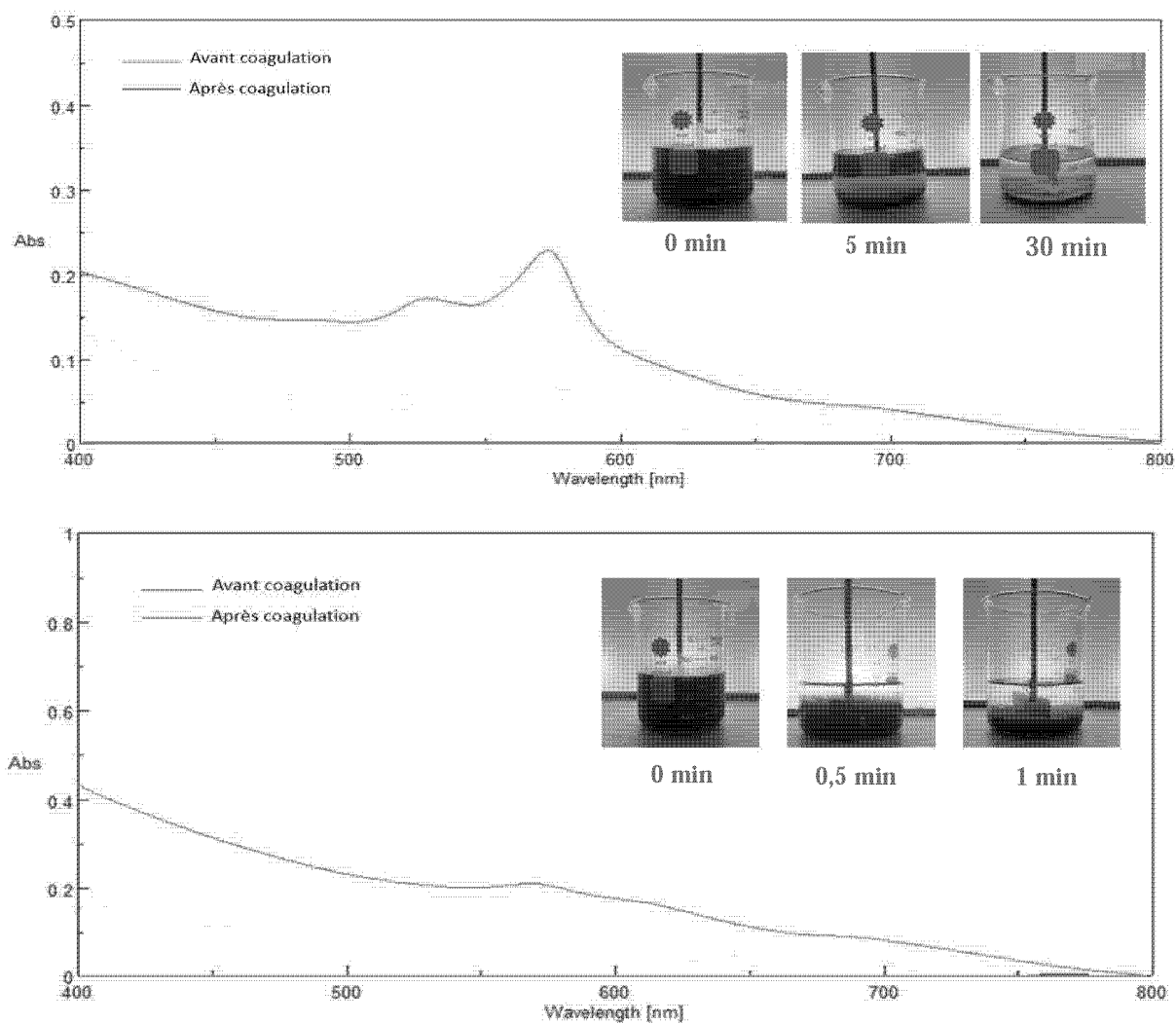
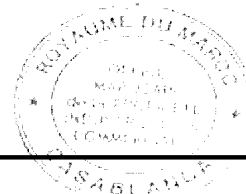


Figure 7

**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 : 57421	Date de dépôt : 29/07/2022
Déposant : UNIVERSITE CHOUAÏB DOUKKALI	
Intitulé de l'invention : Une méthode de synthèse de coagulant à base des cendres de pyrrhotite et un coagulant à base des cendres de pyrrhotite	
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 forme et de clarté	
<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: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 25/11/2022
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 :

- Description
5 Pages
- Revendications
1-6
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01D21/01, B01D37/03, B03D3/02; B03D3/06

CPC : B01D21/01, B01D37/03, B03D3/02; B03D3/06

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	CN1385373A • 2002-12-18 • NANJING INST OF SOIL CHINESE A [CN] Description (Exemple 16), Revendications	1, 5
A		2-4, 6

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
-« 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
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« 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
-« 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

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 2-4, 6 Revendications 1, 5	Oui Non
Activité inventive	Revendications 2-4, 6 Revendications 1, 5	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-6 Revendications aucune	Oui Non

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

D1 : CN1385373A

1. Nouveauté

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-6. Par conséquent, l'objet des revendications 1-6 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 considéré comme l'état de la technique le proche de l'objet des revendications 1 et 5, divulgue (exemple 16) un agent coagulant pour le traitement des eaux usées et son procédé de préparation. Il possède la composition de base d'un floculant général et se caractérise par le fait qu'il contient des substances magnétiques telles que la magnétite, la pyrrhotite, la maghémite, le ferrimagent, le matériau d'aimant permanent ferromagnésien et le matériau d'aimant permanent de terre rare selon une certaine proportion. Son procédé de préparation comprend les étapes suivantes : peser une certaine quantité de floculant général, ajouter la substance magnétique, les mélanger et les agiter uniformément. Le floculant mentionné ci-dessus peut sélectionner un floculant inorganique ou organique correspondant.

L'objet des revendications 1 et 5 diffère de D1 en ce que le coagulant floculant est à base de cendres de pyrrhotite.

En l'absence d'exemples comparatifs entre le coagulant/floculant à base de cendres de pyrrhotite et celui à base de pyrrhotite, le problème à résoudre par la présente demande peut être formulé comme la fourniture d'un coagulant/floculant alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme non inventive étant donné que l'homme du métier connaît l'utilisation de la pyrrhotite pour la préparation d'un

coagulant/floculant, et peut envisager d'utiliser les cendres de la pyrrhotite vu qu'il s'agit du même matériau. Le demandeur est invité à montrer l'effet inattendu de l'utilisation des cendres de la pyrrhotite au lieu de la pyrrhotite dans la préparation du coagulant/floculant.

L'objet des revendications 1 & 5 n'implique pas d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 (notamment les exemples) lui permettant d'utiliser une base forte comme l'hydroxyde de sodium dans l'activation chimique des cendres de la pyrrhotite, comme il ne trouve aucune incitation lui permettant de déduire la méthode selon la revendication 6 et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 2-4 et 6 implique une activité inventive au sens de 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.