

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 58211 A1** (51) Cl. internationale : **C05G 3/00; C05G 3/00; C05G 5/00**
- (43) Date de publication : **30.04.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **58211**
- (22) Date de Dépôt : **13.10.2022**
- (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) : **Rachid Bouhfid ; RAJI Marya ; Mohamed El Mehdi Mekhzoum ; Abou El Kacem Qaiss**
- (74) Mandataire : **RISAC Héloïse**

-
- (54) Titre : **Fertilisant à base de microcapsule de polysaccharide phosphorylé enrichi en potassium**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne une composition d'un nouveau biofertilisant à base des microcapsules de polysaccharide phosphorylé enrichi en potassium pour la croissance des plantes. Plus précisément, l'invention décrit un biofertilisant sous forme de poudre ou de bille à base de produits naturels biodégradables, avec une libération contrôlée des nutriments NPK essentiels aux cultures, susceptible de présenter un fort potentiel d'application dans le domaine agricole.

ABREGE

La présente invention concerne une composition d'un nouveau biofertilisant à base des microcapsules de polysaccharide phosphorylé enrichi en potassium pour la croissance des plantes. Plus précisément, l'invention décrit un biofertilisant sous forme de poudre ou de bille à base de produits naturels biodégradables, avec une libération contrôlée des nutriments NPK essentiels aux cultures, susceptible de présenter un fort potentiel d'application dans le domaine agricole.

**BIOFERTILISANT À BASE DE
POLYSACCHARIDE PHOSPHORYLÉ ENRICHÉ EN POTASSIUM**

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition d'un nouveau biofertilisant à base des microcapsules de polysaccharide phosphorylé enrichi en potassium pour la croissance des plantes. Plus précisément, l'invention décrit un biofertilisant à base de produits naturels biodégradables, avec une libération contrôlée des nutriments NPK essentiels aux cultures, susceptible de présenter un fort potentiel d'application dans le domaine agricole.

ETAT DE L'ART

Au cours du siècle dernier, les agriculteurs découvrent les engrais chimiques riche en éléments nutritifs et les utilisent massivement pour augmenter le rendement des cultures et améliorer leurs gains. Au fil du temps, les inconvénients de ces engrais chimiques sont apparus ; parmi lesquels le lessivage et la pollution des bassins d'eau, la destruction des micro-organismes et des insectes, rendant les cultures plus vulnérables aux attaques des maladies et réduisant la fertilité du sol (Ofori-Boateng and Lee 2014). Pour cette raison, l'agriculture se tourne progressivement vers les biofertilisants qui garantissent la nutrition des plantes tout en maintenant la santé des sols et en minimisant les pollutions environnementales (Bombaldi de Souza et al. 2020; Negm et al. 2020).

Le chitosane, en particulier, a attiré les scientifiques pour l'élaboration de fertilisants biodégradables et non toxiques car il est riche en amine (Oliveira et al. 2016; Xing et al. 2015). Le chitosane, un biopolymère hétéro-amino-polysaccharidique de chitine entièrement ou partiellement désacétylé, est présent en abondance dans la nature en tant que structure de support essentielle pour de nombreux organismes vivants, notamment les champignons, les crustacés, les insectes et les arthropodes (Peniche Covas, Argüelles-Monal, and Goycoolea 2008).

Des chercheurs ont pu comparer le rendements de plants de blé traités avec un engrais NPK classique avec le rendement de plants traités avec un engrais NPK dit « nanocomposite » renforcé avec du chitosane. C'est bien cette deuxième solution qui s'est avérée la plus efficace (Chen et al. 2016), mais il s'agit seulement d'un mélange de produits et non d'un biofertilisant prêt à l'emploi.

Dans l'état de l'art, plusieurs brevets et publications présentent des biofertilisants à base de chitosane. Le brevet d'invention CN107759343, par exemple, divulgue un biofertilisant et son application sur les plantation de patates douces. Ce biofertilisant, qui permet une croissance rapide et saine des patates douces, comprend les matières premières suivantes : tourbe, résidu de saccharose, charbon de peuplier, fulvate de potassium, kaolin, urée, mannitol, molybdate de sodium, bactéries complexes,

polyoxyéthylène, brassinolide et oligosaccharide de chitosane. Un autre brevet d'invention EP2320730 présente une association d'un chitosane au moins partiellement dépolymérisé avec un chélate de cuivre bivalent pour protéger les cultures contre les attaques de pathogènes et améliorer leur tolérance au stress abiotiques (froid, salinité, sécheresse...). Par ailleurs, le brevet d'invention WO2009/035279 révèle un procédé de traitement écologique des boues dans les stations d'épuration, à l'aide de chitosane et d'une enzyme de décomposition du chitosane. Ici, le chitosane est utilisé essentiellement pour sa structure chimique permettant de coaguler la boue.

La littérature et les brevets mentionnés ci-dessus sont considérés comme l'état de l'art le plus proche quant aux biofertilisants agricoles à base de chitosane. Force est de constater qu'aucun de ces exemples ne propose un biofertilisant plus complet pour les plantes, riche non seulement en azote « N » (les amines présents naturellement dans le chitosane) mais également en phosphore « P » et potassium « K ».

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention fournit la méthode de préparation d'un nouveau biofertilisant. L'objectif de la présente invention est le développement d'un nouveau biofertilisant à base de polysaccharide, par nature riche en amine, phosphorylé et enrichi en potassium.

Exemple de réalisation de l'invention : 1-1-8 (N-P-K)

Etapas de préparation ; cf. figure 1

La préparation se fait en trois étapes pour produire un biofertilisant avec un dosage 10 mg/g N, 10 mg/g P, 80 mg/g K, incluant des mélanges physiques et, pour la dernière étape, une réaction chimique.

- Etape 1 : Phosphorylation de chitosane

La phosphorylation du chitosane a été effectuée en utilisant la méthode $H_3PO_4/P_2O_5/Et_3PO_4$ en présence du butanol comme solvant. 2 g de chitosane ont été mélangés avec 20 mL de butanol. Le mélange de P_2O_5 (10 g), H_3PO_4 (5 ml), Et_3PO_4 (5 mL) a été ajouté à la solution de chitosane et agité en continu pendant 72 h à 60 °C. Le produit obtenu est filtré puis lavé au méthanol, puis séché sous une température de 60°C et pendant 24h dans une étuve sous vide afin de provoquer l'évaporation du solvant.

- Etape 2 : Mise en forme

Le biofertilisant peut être présenté sous plusieurs formes selon la méthode de production qui comprend : séchage par pulvérisation à chaud (alternative 1), sol-gel (alternative 2), séchage super critique, lyophilisation, polymérisation.

- Alternative 1 : Sous formes de billes (sol-gel)

1,2 g de chitosane phosphorylé a été mélangé avec 140 mL d'eau distillée en présence de 1,5 ml d'acide acétique. Par la suite, une solution aqueuse à concentration 0,3 g d'argile, par exemple de type kaolinite, montmorillonite, bentonite, talc... dans 10 mL d'eau distillé a été ajoutée à la solution aqueuse acidifiée de chitosane préalablement préparée. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement à 40°C jusqu'à une dispersion totale.

- Alternative 2 : Sous forme de poudre (microcapsules)

Un séchoir par pulvérisation équipé d'une buse de diamètre standard de 0,7 mm a été utilisé pour préparer la poudre séchée par pulvérisation. Les températures d'entrée et de sortie étaient respectivement de 150 et 50 °C. Le débit d'air de pulvérisation et le débit d'alimentation en liquide étaient de 350 L/h, 6 mL/min, respectivement.

- Etape 3 : Ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH)

La solution de la chitosane modifiée - et à laquelle il a éventuellement été ajouté de l'argile - a été agitée pendant une nuit à température ambiante et bien homogénéisée par sonification (dispersion par ultrasons) pendant 15 minutes.

Lorsque le résultat souhaité est celui du chitosane modifié sous forme de billes, la réticulation se fait dans une solution aqueuse de 0.6 g de KOH déjà dispersé dans 150 ml d'eau. Lorsque, en revanche, le résultat souhaité est celui du chitosane modifié sous forme de poudre, le KOH est ajouté en solution très diluée.

Caractérisation des billes

L'analyse infrarouge permet d'identifier de façon qualitative les fonctions chimiques présentes dans le biofertilisant tandis que le dosage NPK a été réalisé par analyse quantitative afin de quantifier les éléments N, P et K.

La présence de ces trois composants dans la formulation d'engrais permettant d'obtenir de gros rendements car chaque élément est nécessaire à la croissance des plantes : l'azote (N) favorise la pousse des parties vertes de la plante (tiges et feuilles), leur précocité et leur développement. Le phosphore (P) joue sur la formation des fleurs et des graines et sur le développement racinaire. Il renforce la résistance naturelle des plantes aux agressions quelles qu'elles soient. La potasse (K) permet la floraison et le développement des fruits et de tous les organes de réserve tels que les racines et les tubercules. La coloration des fleurs et des fruits est améliorée ainsi que la résistance aux maladies. Dans ce cadre-là, l'effet de ce biofertilisant a été étudié sur les grains de tomate.

Analyse par spectroscopie infrarouge du biofertilisant NPK

La figure 2 montre le spectre FTIR du biofertilisant. Un large pic obtenu à 3326 cm^{-1} correspond au groupement P-OH. Le pic obtenu à 1339 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement de la liaison P=O. Les pics qui se trouvent à 1050 et 500 cm^{-1} sont attribués au groupement P-OH [14,24,25]. Les pics de déformation N-H du groupement amine ainsi du groupement -NH-P ont été clairement observés à 1558 cm^{-1} . Le pic d'étirement C-N est observé à 1405 cm^{-1} . Les pics caractéristiques des groupes hydroxyyles sont apparus à 1377 et 1322 cm^{-1} . De plus, le pic à 1647 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement C=O. Par ailleurs, Les pics d'étirement C-O et C-O-C ont été observés à 1020 et 895 cm^{-1} .

Dosage N-P-K

L'analyseur à flux continu automatique a été utilisé pour déterminer l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K) total en mg/g contenant dans le biofertilisant préparé. Les résultats obtenus ont été récapitulés dans le tableau 1. Le biofertilisant à base de chitosane phosphorylé enrichi en potassium et dopé par la bentonite est très riche en potassium de valeur $240,388\text{ mg/g}$ par rapport à l'azote et au phosphore de $32,297$ et $34,185\text{ mg/g}$, respectivement. D'après ces valeurs, on peut suggérer que ce biofertilisant est de type potasse. En général, les fertilisants potasses sont essentiels à la croissance et à la santé des plantes. Le fertilisant potasse fait partie d'un triptyque de fertilisants devenus indispensables à l'amélioration des rendements. Lorsqu'il est associé à l'azote et au phosphore, on évoque alors un fertilisant NPK.

TABLEAU 1. Concentrations totales des éléments N, P, K présentés dans le biofertilisant

Elément	N	P	K
Valeur en (mg/g)	32,297	34,185	240,338

Le biofertilisant préparé a été testé en utilisant des graines de tomate. L'utilisation du biofertilisant engendre une germination rapide (12 jours) par rapport au chitosane seul (19 jours), ceci est due au teneur élevée du produit en potassium (K) soluble dans le sol et qui est nécessaire pour favoriser l'activation des processus de respiration cellulaire et l'activation du flux de sève du phloème, renforçant ainsi la plante face aux situations les plus défavorables de stress et de maladies. Ledit biofertilisant riche en azote (N) et en phosphore (P) avec une délibération contrôlée dépend de la biodégradation et la biorésorption du chitosane dans le sol. Les deux derniers éléments sont nécessaires pour les germes, en précisement l'azote (N) est un élément nutritif participe au développement du feuillage et des parties aériennes des plantes, en revanche le phosphore (P) stimule le développement des racines, la floraison et la fructification. Ledit biofertilisant confère un meilleur grossissement et maturation de la germe par rapport au chitosane seul. Ce biofertilisant selon l'invention, appliqué aux graines de tomate améliore et stimule leur croissance plus rapidement ; cf. figure 3.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

FIGURE 1 : Préparation du biofertilisant NPK

FIGURE 2 : Spectre d'infrarouge du biofertilisant

FIGURE 3 : Application de biofertilisant pour les grains de tomate

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK comprenant les étapes suivantes :
 - Réaction de phosphorylation du chitosane en utilisant la méthode $H_3PO_4/P_2O_5/Et_3PO_4$;
 - Mise sous forme de billes ou de microcapsules de poudre ;
 - Agitation à température ambiante et homogénéisation par sonification ;
 - Réaction de réticulation par changement de pH en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium.
2. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, pour un dosage 1-1-8 de N-P-K, la phosphorylation pour 2 g de chitosane se fait avec le mélange de 10 g P_2O_5 , 5 mL H_3PO_4 , 5 mL Et_3PO_4 en présence de 20 mL de butanol comme solvant.
3. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, pour un dosage 1-1-8 de N-P-K, la mise sous formes de billes se fait par l'adjonction de 2 g de chitosane phosphorylé et de 0 à 0,5 g d'argile dans une solution acidifiée par ajout de 2 à 3 mL d'acide acétique dans 10 mL d'eau ; le mélange réactionnel étant agité vigoureusement jusqu'à dispersion totale de l'argile.
4. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon les revendications 1 et 3, **caractérisé en ce que** l'argile est choisie dans la liste comprenant kaolinite, montmorillonite, bentonite, talc.
5. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon la revendication 1 et 3, **caractérisé en ce que** la mise en forme du biofertilisant peut se faire par séchage par pulvérisation à chaud, séchage super critique, lyophilisation ou polymérisation sol-gel.
6. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la réticulation se fait dans une solution aqueuse de 0,4% de KOH pour obtenir des billes, ou bien dans une solution très diluée pour obtenir une poudre.
7. Procédé de préparation d'un biofertilisant NPK selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dosage des réactifs chitosane source de N, $H_3PO_4/P_2O_5/Et_3PO_4$ source de P et KOH source de K, peut être adapté de manière proportionnelle selon le produit final NPK souhaité.
8. Biofertilisant NPK à base de chitosane, **caractérisé en ce qu'il** comprend du chitosane dont la structure a été modifiée par phosphorylation et adjonction de potassium.

FIGURES

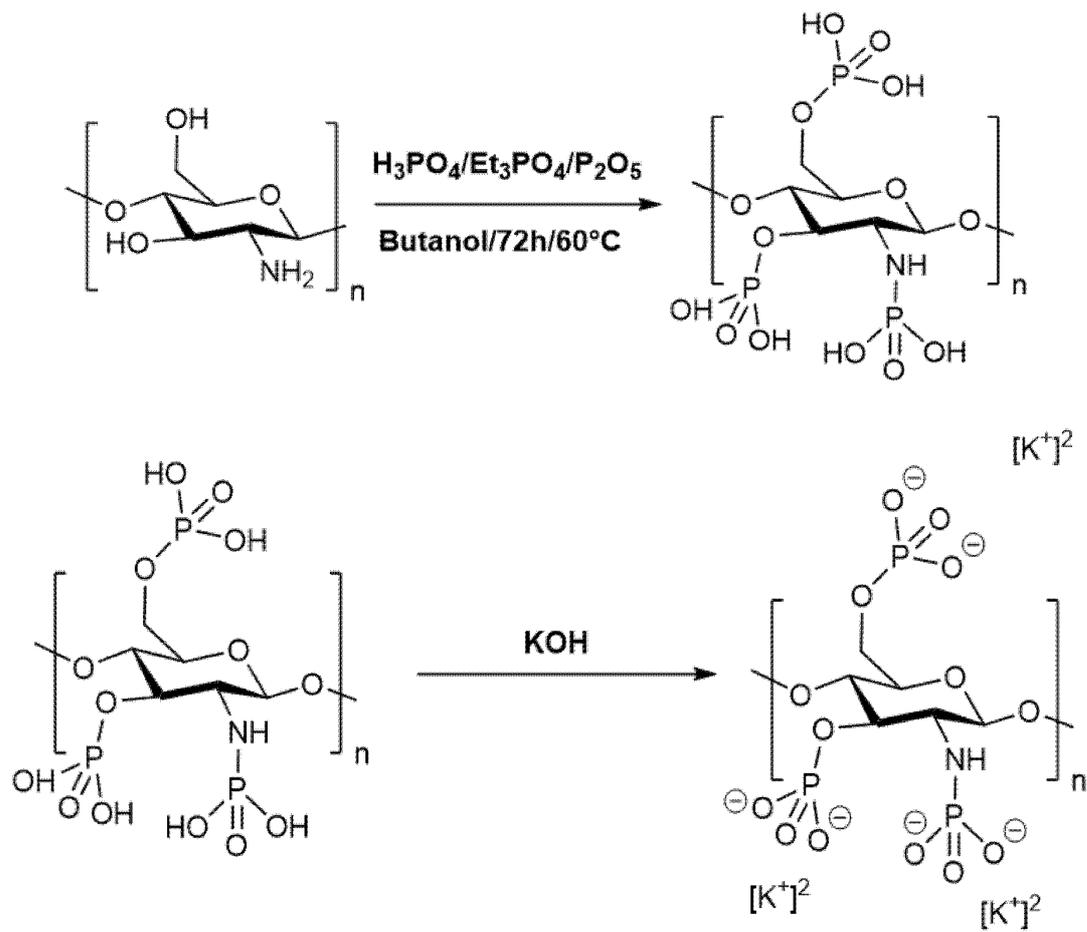


Figure 1

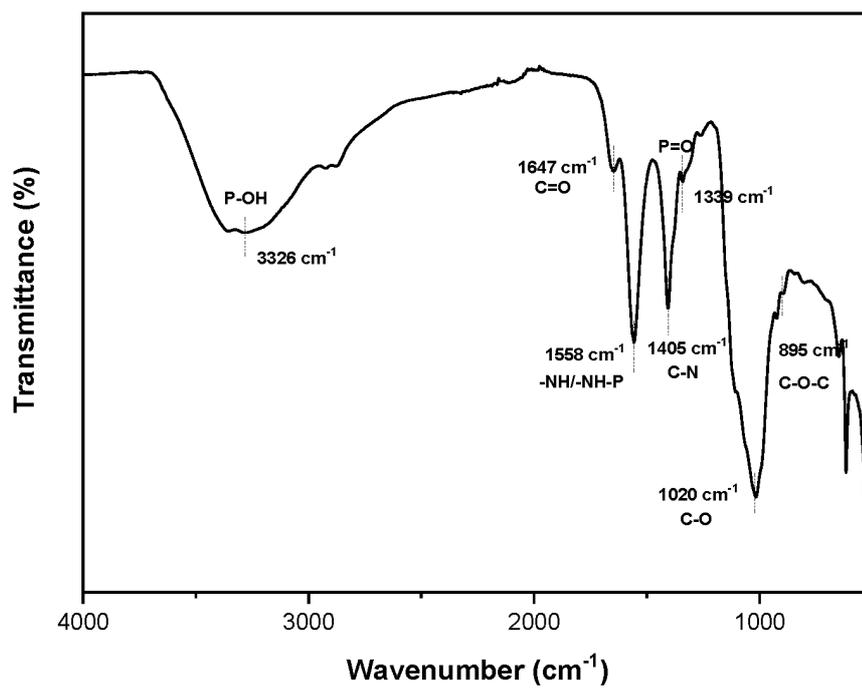


Figure 2

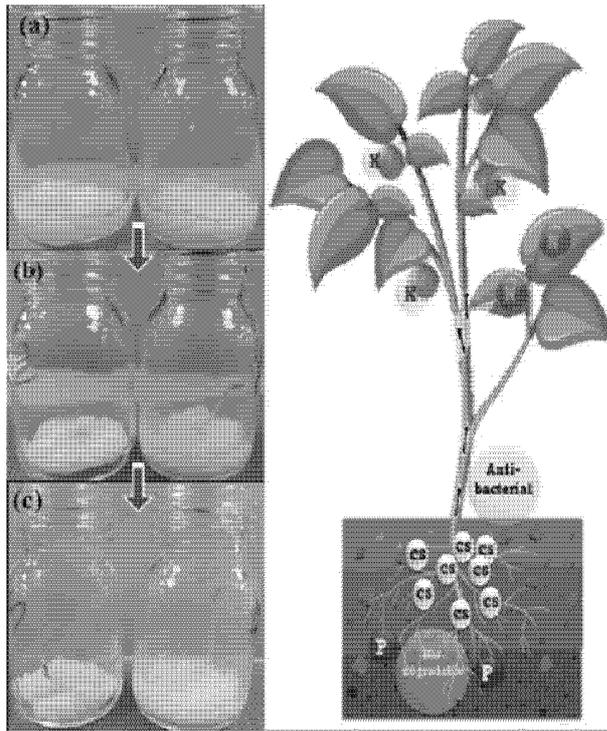


Figure 3

**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 : 58211	Date de dépôt : 13/10/2022
Déposant : MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION AND RESEARCH (MASclR)	
Intitulé de l'invention : Fertilisant à base de microcapsule de polysaccharide phosphorylé enrichi en potassium	
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 checked="" 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: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 10/02/2023
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
8
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C05G3/40 ; C05G5/14

CPC : C05G3/40 ; C05G5/14

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN104311253A ; CHENGDU NEW KELI CHEMICAL SCIENCE CO., LTD [CN]; 28-01-2015 Document en entier	1-8
A	CN107686387A ; ZHANG XIULAN [CN]; 13-02-2018 Document en entier	1-8
A	WO2021205960A1 ; SHOWA DENKO KK [JP] ; 14-10-2021 Document en entier	1-8
A	CN103626598A ; STANLEY FERTILIZER STOCK CO ; 12-03-2014 Document en entier	1-8
A	CN108059522A ; SICHUAN MANSU JIAHUA ENZYME BIOLOGICAL TECH CO LTD [CN]; 22-05-2018 Document en entier	1-8

***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 4 : Remarques de forme et de clarté***- Remarques de forme*

- Les quantités de constituants décrites dans les revendications 2 et 3 doivent être converties en proportions massiques (% en masse) c'est-à-dire la quantité de chaque constituant par rapport à la quantité totale du produit.

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

Nouveauté	Revendications 1-8	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-8	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-8	Oui
	Revendications aucune	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 : CN104311253A
 D2 : CN107686387A
 D3 : WO2021205960A1
 D4 : CN103626598A
 D5 : CN108059522A

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-8, 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 une méthode de préparation d'une microsphère d'engrais à libération contrôlée, qui comprend :

- 1) dissoudre la chitosane dans une solution d'acide acétique, ajouter un engrais composite et de l'alcool polyvinylique à ladite solution obtenue puis agiter ceci pendant 2 à 5 minutes à une vitesse de 500-1000 rotations par minute ;
- 2) dissoudre de l'alginate de sodium dans de l'eau pour préparer une solution d'alginate de sodium ;
- 3) Ajouter de l'hydroxyde de potassium au mélange obtenu à l'étape 1) et maintenir un pH entre 4,5 et 6,5 ;
- 4) ajouter un agent de réticulation au matériau obtenu à 50-80°C, puis les agiter à 600-1000 rotations par minute pendant 15-30 minutes ;
- 5) centrifugation du mélange obtenu à l'étape 4) pendant 5 minutes,
- 6) ajouter le produit obtenu à l'étape 5) à la solution d'alginate de sodium de l'étape 2),

- puis effectuer une oscillation ultrasonore pendant 10 minutes
- 7) sécher l'engrais sous forme de microsphères obtenu à l'étape 6) à une température comprise entre 60 et 80°C pendant 15-30 minutes.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le procédé comprend :

- Réaction de phosphorylation de la chitosane avec $H_3PO_4/P_2O_5/Et_3PO_4$
- Mise sous forme de billes ou de microcapsules de poudre
- Agitation à une température ambiante et homogénéisation par sonification
- Réaction de réticulation par changement de pH en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium

Le problème technique que la présente demande se propose de résoudre peut-être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif pour la préparation d'engrais à libération contrôlée.

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

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni ne suggère un procédé pour la préparation d'engrais sous forme de microsphères (des billes) avec libération contrôlée comprenant la chitosane phosphorylé (source d'azote et de phosphore) réticulée par une solution d'hydroxyde de potassium.

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 au vu des documents D1-D5.

La revendication 2-7 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc ne 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 au vu des documents D1-D5.

La revendication indépendante 8 concerne un bio-fertilisant obtenu par un procédé tel que décrit dans la revendication 1. Par la suite, le même raisonnement s'applique à celle-ci qui implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 au vu des documents D1-D5.

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.