



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 33315 B1**
- (51) Cl. internationale : **C01B 31/00; C01B 31/08; C01B 31/12; B01J 20/00**
- (43) Date de publication : **01.06.2012**
-
- (21) N° Dépôt : **33360**
- (22) Date de Dépôt : **12.11.2010**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Ahmed BENNAMARA ; Nazha OUMAM ; Abdelmjid ABOURRICHE ; Hassan HANNACHE**
- (74) Mandataire : **LEMACHA HASSAN**
-
- (54) Titre : **Transformation du marc de plantes médicinales en charbon actif**
- (57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION DÉCRIT LA VALORISATION DU MARC DE PLANTES MÉDICINALES. C'EST UN PRODUIT RÉSIDUAIRE DES INDUSTRIES D'EXTRACTION QUI REPRÉSENTE ENVIRON 80% DU POIDS DE LA PLANTE BRUTE. DANS CETTE ÉTUDE NOUS AVONS PROCÉDÉ À LA TRANSFORMATION DU MARC DE LA PLANTE "ORIGAN" EN MATÉRIAU ADSORBANT DE TYPE CHARBON ACTIF. LE MARC D'ORIGAN, OBTENU APRÈS EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES ET DES COMPOSÉS ORGANIQUES, A SUBI UNE ACTIVATION CHIMIQUE EN UTILISANT L'ACIDE PHOSPHORIQUE (H₃PO₄). CE DERNIER, TRÈS CONNU COMME AGENT ACTIVANT DES PRÉCURSUS LIGNOCELLULOSIQUES, PERMET LE DÉVELOPPEMENT D'UNE LARGE POROSITÉ DANS LE MATÉRIAU ACTIVÉ. LE PRODUIT ACTIVÉ A SUBI PAR LA SUITE UN TRAITEMENT THERMIQUE DANS LA GAMME DE TEMPÉRATURES ALLANT DE 200 À 350°C. LA TEMPÉRATURE OPTIMALE D'ÉLABORATION A ÉTÉ FIXÉE À 300°C. LES RÉSULTATS OBTENUS ONT MONTRÉ QUE LE MATÉRIAU ADSORBANT ÉLABORÉ 0300 EST DOTÉ DE PROPRIÉTÉS TEXTURALES TRÈS DÉVELOPPÉES. C'EST UN MATÉRIAU ADSORBANT DE TYPE CHARBON ACTIF QUI PRÉSENTE, SELON LA MÉTHODE BET, UNE SURFACE SPÉCIFIQUE DE 1200 M²/G (SURFACE SPÉCIFIQUE DE CHARBON ACTIF COMMERCIAL EST DE L'ORDRE D'ENVIRON 905 M²/G). L'APPLICATION DU MATÉRIAU ADSORBANT ÉLABORÉ 0300, DANS LE TRAITEMENT DES EAUX DE REJETS URBAINS ET INDUSTRIELS, A RÉVÉLÉ SON EFFICACITÉ

ET SES PROPRIÉTÉS D'ADSORPTION IMPORTANTES, VIS-À-VIS DE GERMES
PATHOGÈMES POLLUANTS DES EAUX USÉES.

01 JUIN 2012

Abrégé du contenu technique de l'invention

La présente invention décrit la valorisation du marc de plantes médicinales. C'est un produit résiduaire des industries d'extraction qui représentent environ 80% du poids de la plante brute. Dans cette étude nous avons procédé à la transformation du marc de la plante « ORIGAN » en matériau adsorbant de type charbon actif. Le marc d'origan, obtenu après extraction des huiles essentielles et des composés organiques, a subi une activation chimique en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4). Ce dernier, très connu comme agent activant des précurseurs lignocellulosiques, permet le développement d'une large porosité dans le matériau activé. Le produit activé a subi par la suite un traitement thermique dans la gamme de températures allant de 200 à 350 °C. La température optimale d'élaboration a été fixée à 300°C.

Les résultats obtenus ont montré que le matériau adsorbant élaboré **O300** est doté de propriétés texturales très développées. C'est un matériau adsorbant de type charbon actif qui présente, selon la méthode BET, une surface spécifique de 1200 m²/g (Surface spécifique de charbon actif commercial est de l'ordre de 905 m²/g).

L'application du matériau adsorbant élaboré **O300**, dans le traitement des eaux de rejets urbains et industriels, a révélé son efficacité et ses propriétés d'adsorption importantes, vis-à-vis de germes pathogènes polluants des eaux usées.

Description de l'invention

Le Maroc possède des potentialités très importantes dans le domaine des plantes aromatiques et médicinales (PAM). Parmi ces PAM on distingue l'origan qui occupe une place importante au niveau mondial grâce à ses propriétés aromatisantes, antimicrobiennes et antioxydantes (1, 2, 3). Il est largement utilisé en industries : agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique, qui produisent un résidu estimé à 80% du poids de la plante vierge. La présente invention décrit une nouvelle voie d'exploitation de cette ressource naturelle, par la transformation du résidu en matériau adsorbant et l'application de ce dernier dans le domaine de l'environnement.

Les matériaux adsorbants sont produits à partir de précurseurs lignocellulosiques tels que : les noix d'olive, de palmier, de pêche et d'abricot (4-5), sciure de bois (6) et les coques de noix (7). Ces derniers sont exposés à différentes méthodes d'activation dans le but de parvenir à un matériau avec des meilleures propriétés adsorbantes.

L'activation chimique en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) est très utilisée pour des précurseurs lignocellulosiques (8-9). Par son action acide, il intervient comme catalyseur de la déshydratation, il peut aussi être promoteur de séparation entre la cellulose et la lignine et agent de dégradation des unités de la cellulose (10). En plus de son rôle d'inhibiteur d'oxydation du carbone, l'acide phosphorique joue un rôle catalytique dans la réaction de déshydratation. Par son caractère d'agent polymérisant, il favorise aussi le développement d'une structure tridimensionnelle riche en porosité.

I. PROCÉDE D'ACTIVATION CHIMIQUE DU MARC D'ORIGAN

Le procédé d'activation chimique a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes : une masse du marc d'origan **O** est mélangée avec l'acide phosphorique à différentes proportions. Le malaxage du mélange est effectué pendant 2 min à la température ambiante. Le mélange obtenu est traité sous air à différentes températures : 200, 250, 300 et 350°C. Les matériaux élaborés sont appelés : **O200**, **O250**, **O300** et **O350** (les chiffres 200, 250, 300 et 350 indiquent les températures de traitement). Les échantillons sont ensuite lavés à l'eau puis déshydratés. Les produits obtenus sont broyés puis stockés jusqu'à utilisation. L'optimisation des conditions opératoires a montré que le rapport massique marc d'origan/ H_3PO_4 égal à 1 et la température 300°C sont les conditions optimales d'élaboration du charbon actif.

II. CARACTERISATION DU MATERIAU ELABORE

II. 1. Analyse thermique

Dans le but d'étudier le comportement thermique du précurseur étudié et de déterminer la gamme de température d'activation, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant un appareil de type Pyrolyseur Netzsch STA 409. L'ATG révèle les changements affectant le matériau lors de l'accroissement de sa température, elle rend compte des phénomènes de sa décomposition thermique. Le thermogramme a été enregistrée dans un domaine de température allant de l'ambiante à 1000°C, sous une atmosphère inerte (argon).

D'après le thermogramme de la figure 1, relatif au marc d'origan brut, on observe 3 pertes de masse : La 1^{ère} perte correspond à la déshydratation du marc d'origan entre 25 et 140°C. La 2^{ème} perte, qui présente un pic au alentour de 300°C, est due au départ des molécules volatiles (CO₂, CO et CH₄...) lors des réorganisations et des transformations de molécules organiques. La 3^{ème} perte correspond à la pyrolyse du carbone résiduel.

II. 2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été effectuée afin de déterminer les teneurs en Carbone, Hydrogène et Oxygène, qui sont les principaux constituants d'un charbon actif. Cette analyse a été effectuée pour le marc d'origan brut nommé « O » et pour les matériaux adsorbants élaborés à différentes températures. Les résultats obtenus sont rapportés au tableau 1.

% Atomique	Marc (O)	O200	O250	O300	O350
Carbone	39	50,44	56,68	65,48	56,86
Oxygène	5,44	4,02	3,30	2,44	2,13
Hydrogène	38,59	28,13	24,92	15,69	15,69

Tableau 1: Composition élémentaire du marc d'origan O et des matériaux élaborés

Les résultats mentionnés dans le tableau 1 montrent que le marc d'origan brut est relativement riche en carbone organique, ce qui lui permet d'être un bon précurseur pour l'élaboration du charbon actif. Les résultats montrent également l'effet de la température de traitement sur les teneurs en hydrogène et en oxygène, qui diminuent avec l'augmentation de la température.

Le pourcentage atomique du carbone dans le matériau élaboré augmente jusqu'à la température 300°C, puis diminue au-delà de cette température à cause des réactions de pyrolyse qui ont lieu dans le matériau soumis à une température supérieure et qui permettent un réarrangement du squelette carboné au cours du traitement thermique.

II. 3. Surface spécifique

La surface spécifique du matériau **O300** a été déterminée en se basant sur la méthode BET. Les mesures d'adsorption et de désorption ont été effectuées dans un appareil de type Micromeritics ASAP 2010.

Le matériau élaboré **O300** présente une surface spécifique de **1200 m²/g**. Cette valeur est supérieure à celle d'un Charbon Actif Commercial **CAC** qui présente une surface spécifique de **905 m²/g**.

II. 4. Détermination de la porosité et Morphologie des matériaux élaborés

La porosité et la distribution de la taille des pores de chaque matériau, ont été déterminées par porosimétrie à intrusion de mercure. L'appareil utilisé est de type Micromeritics autopore IV 9500.

Les résultats obtenus à partir du matériau étudié, sont rapportés dans le tableau 2.

Echantillons	O300
Diamètre moyen des pores (nm)	15.2
Porosité (%)	53,29

Tableau 2 : Porosité du matériau adsorbant élaboré.

La porosité interne du matériau **O300** est estimée à 53,29%. C'est un matériau caractérisé par la présence de mésopores La texture du matériau adsorbant est représentée par microscopie électronique à balayage (MEB - figure 2).

L'examen du cliché montre que l'activation de ce précurseur cellulosique en présence d'acide phosphorique suivie du traitement thermique a une influence notable sur la morphologie. Le résultat obtenu a montré une porosité bien distinguée qui correspond à une structure mesoporeuse très bien répartie dans l'ensemble du matériau.

III. APPLICATION DU MATERIAU ADSORBANT O300 DANS LA DEPOLLUTION MICROBIENNE DES EAUX USEES :

Les études antérieures (11) ont montré que les bactéries adhèrent sur des supports solides préparés à partir de matériaux carbonés. Dans ce contexte, nous avons testé l'effet adsorbant du matériau **O300** vis-à-vis de coliformes fécaux contenus dans les eaux usées d'origines domestique et industrielle. Nous avons procédé à une filtration d'eaux usées sur colonne chargée en **O300**. Les eaux filtrées ont été ensuite analysées et comparées aux échantillons de départ et également aux échantillons filtrés sur colonne chargée en charbon actif commercial. Les résultats obtenus montrent que les eaux usées traitées par le matériau **O300** ne contiennent plus aucune bactérie ; contrairement à celles traitées par le Charbon Actif Commercial (**CAC**) qui sont encore riche en bactéries polluantes. Ces résultats intéressants montrent bien l'efficacité du matériau **O300** vis-à-vis des bactéries polluantes de l'eau.

Le matériau adsorbant élaboré à partir de marc d'origan pourrait être utilisé dans les stations d'épuration des eaux et pour la dépollution des effluents liquides.

Références bibliographiques

- (1) J. Novak , B. Christina, B. Langbehn, F. Pank, M. Skoula, Y. Gotsiou & C. M. Franz; *Biochemical Systematics and Ecology*, 28, 697–704, 2000.
- (2) N. Aligiannis, E. Kalpoutzakis, S. Mitaku & I. B. Chinou; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 49, 4168– 4170, 2001.
- (3) F. Sahin, M . Gulluce, D. Daferera, A. Sokmen, M . Sokmen, M. Polissiou, G. Agar, H. Ozer; *Food Control* 15, 549–557, 2004.
- (4) Carlos Monero-castilla, Francisco Carrasco-Marin, M. Victoria Lopez-Ramon et Miguel A. Alvarez-Merino; *Carbon*, 39, 1415-1420, 2001.
- (5) M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturala et M.J. Sellés; *Carbon*, 33 (8) 1105-1113, 1995.
- (6) H. Benaddi, T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras et F. Bégain; *Carbon*, 38 (5) 669-674, 2000.
- (7) E.F. Jaguaribe, L.L. Medeiros, M.C.S. Barreto et L.P. Araujo; *Brazilian Journal of chemical Engineering*, Vol. 22, No.01 pp. 41-47, 2005.
- (8) F. Caturala, M. Molina-Sabio et F. Rodriguez-Reinoso; *Carbon* 29, 999, 1991.
- (9) J. J. Freeman, F. G. R. Gimblett, R. A. Roberts et K. S. W. Sing; *Carbon* 26, 501, 1988.
- (10) V. G. Serrano, F. S. Iniguez et C. V. Calahorro; *Fuel* 70, 1083, 1991.
- (11) M. Kuroda, M. Yuzawa, Y. Sakakibara et M. Okamura, *Water Research* 22(5), 653, 1988.

Revendications

1. Matériau adsorbant caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'une plante médicinale : l'Origan
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière première est un résidu d'extraction ou de macération de l'origan, appelé *Marc d'origan*.
3. Matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière première est activé par l'acide phosphorique.
4. Matériau selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral Marc d'origan/Acide phosphorique est compris entre 0.5 et 2, de préférence 1.
5. Matériau selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé d'élaboration suit les étapes suivantes :
 - Mélange du marc d'origan séché avec l'acide phosphorique jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.
 - Traitement thermique dans une gamme de température allant de 200°C à 350°C, de préférence 300°C.
 - Lavage à l'eau pour l'élimination de l'excès d'acide.
 - Séchage.
6. Utilisation du matériau selon les revendications précédentes, pour le piégeage des polluants.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits polluants sont des germes pathogènes pour la santé humaine.

Planches de dessins

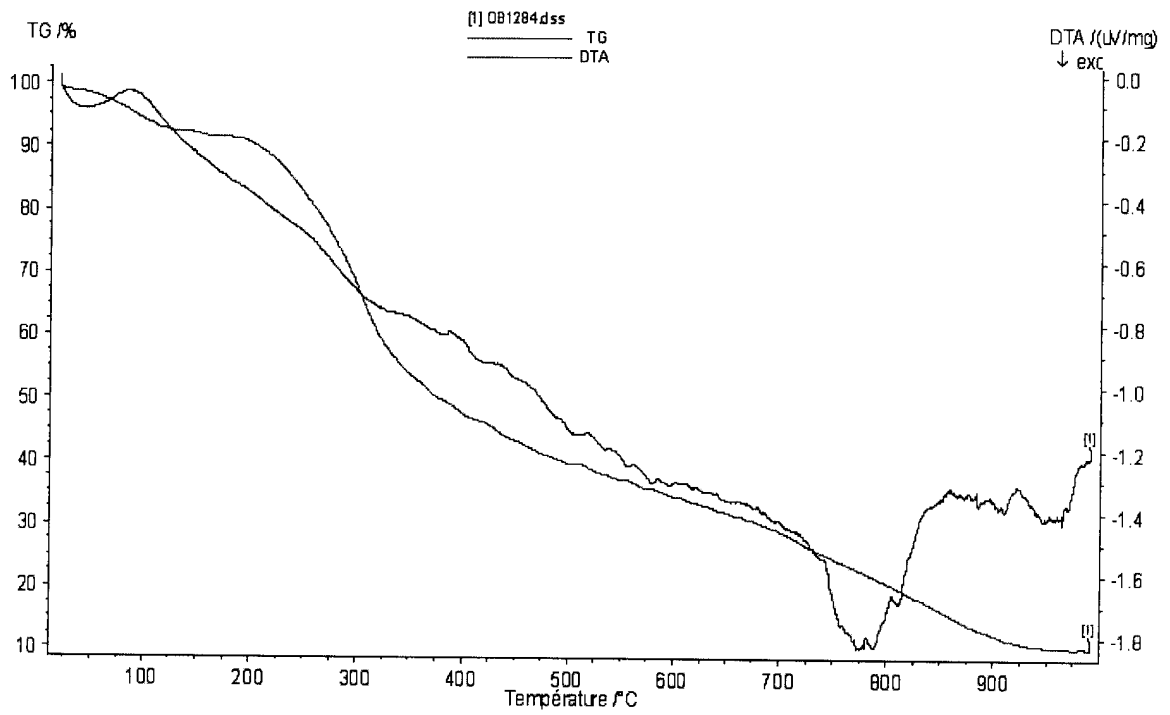


Figure 1: Thermogramme ATG du marc d'origan

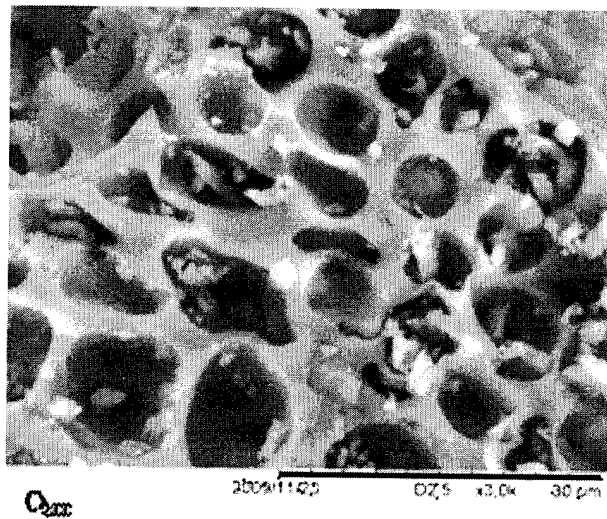


Figure 2 : Micrographie MEB du matériau élaboré O300