

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35475 B1

(51) Cl. internationale :
C01B 31/08

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
35671

(22) Date de Dépôt :
15.02.2013

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)

(72) Inventeur(s) :
M. TARBAOUI ; M. CHARROUF ; B.ELAMRAOUI ; Abdelmjid ABOURRICHE ; A. BENNAMARA

(74) Mandataire :
HASSAN LEMACHA

(54) Titre : **TRANSFORMATION DU MARC DE L'EPONGE CINACHYRELLA TARENTINE EN CHARBON ACTIF ET APPLICATION ENVIRONNEMENTALE**

02 OCT 2014

Abrégé du contenu technique de l'invention

La présente invention décrit la valorisation du marc d'une éponge marine, *Cinachyrella tarentine*, de la côte atlantique marocaine. Dans cette étude nous avons procédé à la transformation du marc de la dite éponge en matériau adsorbant de type charbon actif. Le marc obtenu après extraction des composés organiques, a subi une activation chimique en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ce dernier, est choisi vu son caractère moins couteux, il est aussi très connu comme agent activant permettant le développement d'une large porosité dans le matériau activé. Le produit activé a subi par la suite un traitement thermique à une température de $400^{\circ}C$ pendant 15 min.

Les résultats obtenus ont montré que le matériau adsorbant élaboré E_{400} est de type charbon actif qui présente, selon la méthode des mesures pycnométriques, une porosité interne de 65,2% et un volume poreux de $0,75 \text{ Cm}^3/\text{g}$.

L'application du matériau adsorbant élaboré E_{400} , dans la dépollution des effluents liquides, a révélé son efficacité et ses propriétés d'adsorption importantes, vis-à-vis des métaux lourds.

Description de l'invention

Grace à sa situation géographique, notre pays, le Maroc dispose de deux façades maritimes, sur l'océan Atlantique (à l'ouest) et la Méditerranée (au nord), il est donc; jugé nécessaire de contribuer à la valorisation de sa biodiversité marine et ceci par la recherche et l'isolement de nouvelles molécules actives à intérêt biologique afin de les exploiter dans différents domaines (pharmaceutique, agroalimentaire et cosmétique).

Les organismes marins ont été prouvés comme des sources potentielles de composés bioactifs ayant un intérêt pharmaceutique (Schmitz and Yasumoto, 1991; Munro et al., 1999; Faulkner, 2000). Les éponges, les bryozoaires et les tuniciers sont parmi les organismes marins les plus prometteurs comme sources de nouveaux composés actifs pour le développement de médicaments (Faulkner, 2001). En raison de leur prévalence, la facilité de collecte et de la capacité de biosynthèse d'un ensemble de structures diverses des produits naturels, les éponges marines sont devenues la principale source de produits naturels marins biologiquement actifs (Blunt et al., 2007). [1]

Les résidus d'extraction obtenus à partir de ces éponges représentent généralement plus de 80% de leurs poids, ce qui nécessite une valorisation de ces déchets. La présente invention décrit une nouvelle voie d'exploitation de cette ressource naturelle, par la transformation du résidu d'extraction en matériau adsorbant et l'application de ce dernier dans le domaine de l'environnement.

I. PROCEDE D'ACTIVATION CHIMIQUE DU MARC DES EPONGES MARINES

Le procédé d'activation chimique a été réalisé dans les conditions expérimentales suivantes : une masse du marc des éponges marines est mélangée avec l'acide sulfurique avec un rapport massique marc des éponges marines/H₂SO₄ égal à 1. Le malaxage du mélange est effectué pendant 2 min à la température ambiante. Le mélange obtenu est traité sous air à une température de 400°C pendant 15 min. Le matériau élaboré est appelé E₄₀₀. Le matériau est ensuite lavé à l'eau puis déshydraté. Le produit obtenu est broyé et réduit à une granulométrie inférieure à 100µm puis stockés jusqu'à utilisation.

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) et une analyse thermodifférentielle (ATD). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance (Setsys S60/58292 Setaram). Afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans le charbon actif, le matériau brut a été mis à l'étuve à 100°C pendant 24 heures avant les analyses. Une masse entre 8 et 11 mg de matériau brut est introduite dans un creuset en alumine en utilisant l'hélium comme gaz vecteur jusqu'à obtention d'une température de 600°C avec une vitesse de montée de 10°C min⁻¹. Ce matériau est ensuite refroidi à une vitesse de 30°C min⁻¹.

L'ATG révèle les changements affectant le matériau lors de l'accroissement de sa température, elle rend compte des phénomènes de sa décomposition thermique alors que l'ATD permet de suivre l'évolution de la différence de température entre le matériau étudié et un corps témoin inerte.

D'après le thermogramme ATG de la **figure 1**, relatif au marc brut des éponges, on observe 3 pertes de masse : La 1^{ère} perte entre l'ambiante et 200°C correspond à la déshydratation du marc des éponges. La 2^{ème} perte, entre 200 et 400°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 entre 400 et 600°C correspond à la pyrolyse du carbone résiduel.

Les deux phénomènes endothermiques et exothermiques observés dans le thermogramme ATD présenté dans la même figure donnent des résultats cohérents avec celles obtenus par le thermogramme ATG.

II. 2. Détermination de la porosité interne et du volume poreux du matériau élaboré

La porosité interne et le volume poreux ont été déterminés par la méthode des mesures pycnométriques en se servant d'un fluide qui ne pénètre pas dans le réseau poreux, nous avons choisi dans notre cas le mercure.

Les résultats obtenus ont montré que le matériau adsorbant élaboré E₄₀₀ présente, selon la méthode des mesures pycnométriques, une porosité interne de 65,2% et un volume poreux de 0,75 Cm³/g.

II. 3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Dans ce travail la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels présents dans le matériau adsorbant élaboré. [2,3]

Le spectre IR de l'échantillon a été acquis dans le domaine de fréquences 4000-400 cm^{-1} sur un spectromètre de type Perkin-Elmer FTIR 783 à transformée de Fourier. Il est ainsi enregistré sur une pastille de KBr renfermant 1% de poudre de l'échantillon finement broyée. Le spectre obtenu est représenté dans la **figure 2**.

Une large bande d'absorption à 3200-3600 cm^{-1} avec un maximum à environ 3400 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation O-H (Valente Nabais et al., 2011). Une bande de faible intensité à 2850 cm^{-1} correspond aux élongations C-H aliphatiques tandis que la vibration asymétrique du groupement CH₂ apparaît à 2900 cm^{-1} . Les bandes localisées à environ 1600 et 1400 cm^{-1} ont été attribuées au groupement carbonyle (par exemple cétone) et aux ions carboxylate (COO⁻), respectivement. [4]

Le doublet situé à 2300-2350 cm^{-1} est caractéristique du groupement carboxyle C=O [5] et du groupement carbonyle des acides carboxyliques [6]. Les bandes centrées à 1160, 1110 et 1059 cm^{-1} appartiennent aux vibrations d'élongation C-O des alcools tertiaire, secondaire et primaire, respectivement. Les bandes situées dans la gamme 900-700 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformation C-H. [7]

II.3. Analyse par diffraction des rayons X

Une poudre fine du matériau adsorbant E₄₀₀ a été analysée avec un balayage de 5 à 50°, un pas de 0,02 et une vitesse de pas de 1sec/pas, l'appareil utilisé est D8 ADVANCE BRUKER. Le spectre obtenu est représenté dans la **figure 3**.

Le spectre de diffraction des RX présente des pics de diffraction très larges avec l'absence des pics fins ce qui montre que la structure de notre matériau adsorbant est amorphe [8]. Il existe deux pics de diffraction, le premier est au voisinage de $2\theta = 23$, le deuxième est au voisinage de $2\theta = 42$, ce qui correspond à la distance de diffraction d_{hkl} (002) et d_{hkl} (10) [9], l'apparition du premier pic au voisinage de $2\theta = 23$ signifie une régularité croissante de la structure cristalline qui traduit un meilleur alignement de la couche carbonée.

III. APPLICATION DU MATERIAU ADSORBANT E₄₀₀ DANS LA DEPOLLUTION DES EFFLUENTS LIQUIDES:

Les eaux usées domestiques et industrielles sont responsables d'une grande partie des rejets toxiques dans l'eau. La pollution des eaux par les rejets industriels, caractérisés par leur très grande diversité en ions métalliques, provoque une dégradation physique et chimique de ses qualités naturelles. Ce qui nécessite un traitement fiable aussi bien au niveau de production de ces rejets que dans les stations d'épuration.

Dans ce contexte, nous exposons l'utilisation de charbon actif E₄₀₀ comme support d'élimination des ions métalliques. A cette fin, nous avons effectué des tests d'adsorption de charbon actif élaboré à partir du marc des éponges vis à vis du cuivre, de plomb, de cadmium et de chrome.

L'adsorption des ions métalliques sur le charbon actif E₄₀₀ a été réalisée sur des solutions synthétiques préparées à partir des composés : $Pb(NO_3)_2$; $CuSO_4, 5H_2O$; $Cd(NO_3)_2, 4H_2O$ et $K_2Cr_2O_7$. Le contact solide/liquide est maintenu par une agitation mécanique continue de 250rpm dans un système d'adsorption appelé « Batch ». Le pH est ajusté à 5 pour les ions cationiques, de manière à ne pas dépasser la zone de précipitation du plomb [10], du cuivre [11] et du cadmium [12], et 2.5 pour les ions bichromates par ajout de HCl ou NaOH 0.1N. Les pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre modèle Jenway 3510 et les concentrations des ions métalliques ont été mesurées à l'aide du spectrophotomètre d'adsorption atomique ZEE nit700.

L'étude cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} a permis de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre ainsi qu'étudier l'efficacité de l'adsorption de ces ions par le charbon actif E₄₀₀.

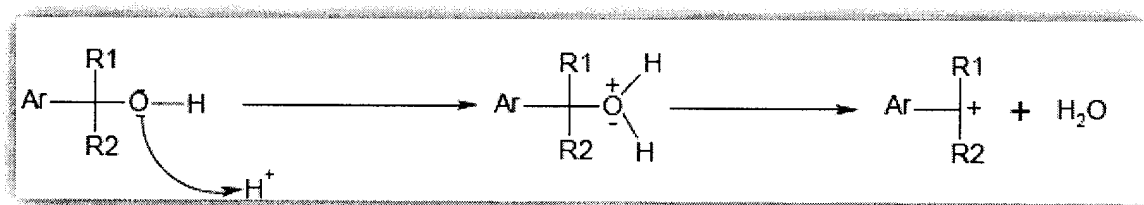
Durant le temps de contact, la solution est maintenue sous agitation constante de 250 rpm à la température ambiante. Une masse de l'ordre de 500 mg/l de E₄₀₀ de granulométrie inférieure à 100 µm a été dispersée dans une solution synthétique de concentration égale à 100 mg/l pour les ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . Des prélèvements sont effectués régulièrement à chaque intervalle de temps. La **figure 4** montre l'évolution du rendement d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction du temps.

L'examen des résultats obtenus montre que la capacité de notre échantillon à fixer les ions Cu^{2+} est nettement importante par comparaison avec les ions Pb^{2+} et Cd^{2+} . Ce qui indique une grande affinité de notre charbon actif vis-à-vis des ions Cu^{2+} dont l'élimination totale est de l'ordre de 84,4% alors qu'elle atteint 73,7% et 78,8% respectivement pour les ions Pb^{2+} et Cd^{2+} .

En effet, cette efficacité d'adsorption des matériaux adsorbants est due généralement aux fonctions oxygénées de surface qui se présentent sous forme de fonctions acides ayant tendance à libérer leur proton H^+ lors d'un échange avec un cation tel que le Pb^{2+} , le Cu^{2+} et le Cd^{2+} .

L'étude cinétique d'adsorption des ions Cr^{6+} sous forme des anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a été réalisée à une température ambiante en utilisant un volume donné de solution contenant l'adsorbât à une concentration initiale 10 mg/l en présence d'une masse égale à 100 mg/l de l'adsorbant. La cinétique d'adsorption est suivie en milieu acide à $\text{pH} = 2,5$. La **figure 5** montre l'évolution du rendement d'adsorption des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en fonction du temps.

L'analyse des résultats ainsi obtenus montre que l'adsorption des ions Cr^{6+} par le charbon actif élaboré E_{400} est très importante, dont le taux d'élimination atteint 61,4%. Cette grande capacité des ions bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peut s'expliquer d'après plusieurs recherches [13,14] par les groupes hydroxyles qui sont présents à la surface d'adsorbant, et qui se comportent en milieu acide comme des bases fortes à cause de l'effet électronique donneur. D'où le développement d'une charge positive à la surface de l'adsorbant qui présente une attraction électrostatique vis-à-vis des anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ selon le mécanisme suivant:



Ces résultats intéressants montrent bien l'efficacité du matériau E_{400} vis-à-vis des ions métalliques polluants de l'eau. Le matériau adsorbant élaboré à partir de marc des éponges marines pourrait être utilisé dans les stations d'épuration des eaux et pour la dépollution des effluents liquides.

Références bibliographiques :

- [1] Bruno Coêlho Cavalcanti, Carla Maria Lima Sombra, Jaine H.H.L. de Oliveira, Roberto Gomes de Souza Berlinck, Manoel Odorico de Moraes, Claudia Pessoa, Cytotoxicity and genotoxicity of ingenamine G isolated from the Brazilian marine sponge *Pachychalina alcaloidifera*, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 147 (2008) 409–415.
- [2] V.Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, C.J. Duran-Valle, C.Valenzuela-Calahorro, Heat treatment of rockrose char in air. Effect on surface chemistry and porous texture, *Carbon* 34 (1996) 533–538.
- [3] M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon* 33 (1995) 1247–1254.
- [4] Abdessalem Omri, Ahmed Wali, Mourad Benzina, Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from *Lawsonia inermis* wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Arabian Journal of Chemistry* (2012).
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 1938
- [6] Sophie Lautrette, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [7] João M. Valente Nabais, Carlos Eduardo C. Laginhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 234–240.
- [8] F. Bouhamed 1, Z. Elouear, J. Bouzid 2, Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 741–749.
- [9] J.N. Sahu a,b, Jyotikusum Acharya c, B.C. Meikap a,d, Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology, *Bioresource Technology* 101 (2010) 1974–1982.
- [10] Baes C.F., Mesmer R.E., "The hydrolysis of cations" John Wiley & Sons, p 489, 1976.
- [11] Charlot G., "Les réactions chimiques en solution - L'analyse quantitative minérale" Masson & Cie, 6^e éd, 1969.
- [12] K Anoop Krishnan and TS Anirudhan. ISSN 0378-4738 = *Water SA* Vol. 29 No. 2 April 2003.
- [13] A.J.Groszek, *Carbon*, 25, 717, 1987.
- [14] A. S. Arico, V. Antonucci, M. Minutoli et N. Giordano, *Carbon*, 27, 337, 1989.

Revendications

1. Matériau adsorbant caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir des organismes marins : Les éponges marines
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière première est un résidu d'extraction ou de macération des éponges marines, appelé Marc des éponges marines.
3. Matériau selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière première est activé par l'acide sulfurique.
4. Matériau selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral Marc des éponges/Acide sulfurique est égal à 1.
5. Matériau selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé d'élaboration suit les étapes suivantes :
 - Mélange du marc des éponges marines séchés avec l'acide sulfurique jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.
 - Traitement thermique à une température de 400°C pendant 15 min.
 - Lavage à l'eau pour l'élimination de l'excès d'acide.
 - Déshydratation à 120°C pendant 24h.
 - Broyage et tamisage jusqu'à granulométrie inférieur à 100µm.
6. Utilisation du matériau selon les revendications précédentes, pour l'élimination des polluants.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que les polluants sont ions métalliques.

Planches de dessins

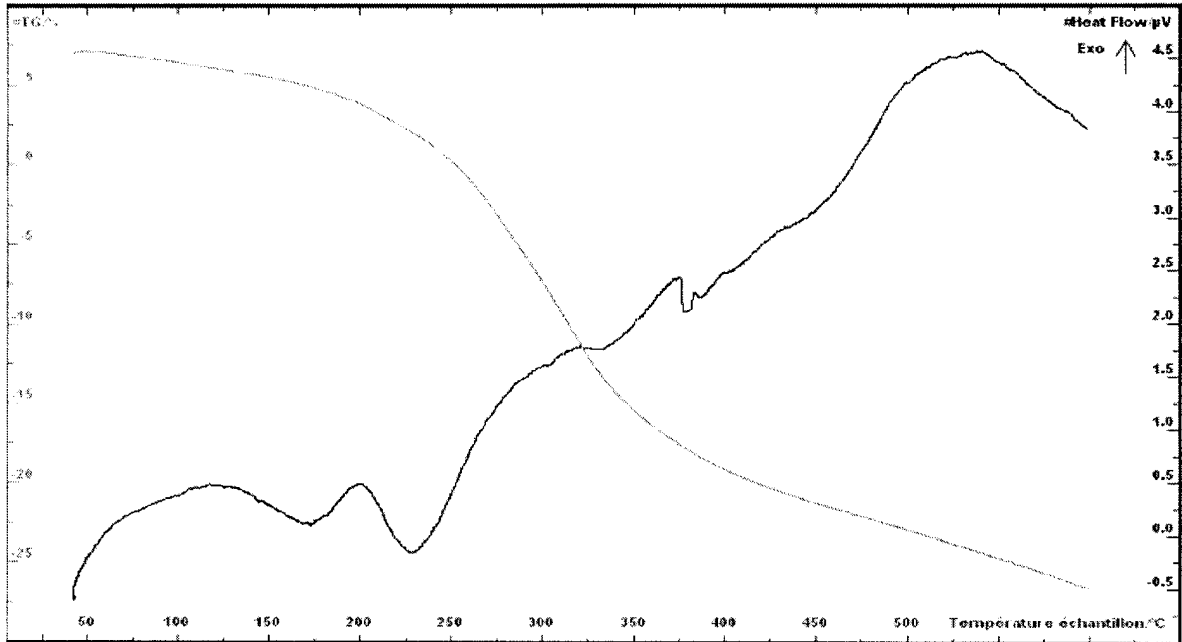


Figure 1: Thermogramme ATG/ATD du marc des éponges marines

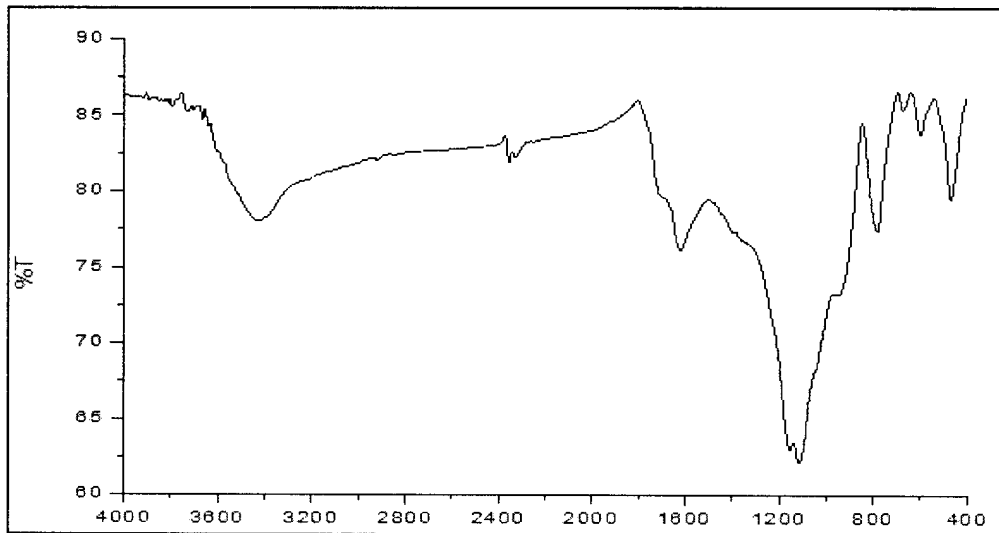


Figure 2 : Spectre infrarouge (en mode D RIFT) du charbon actif élaboré E₄₀₀

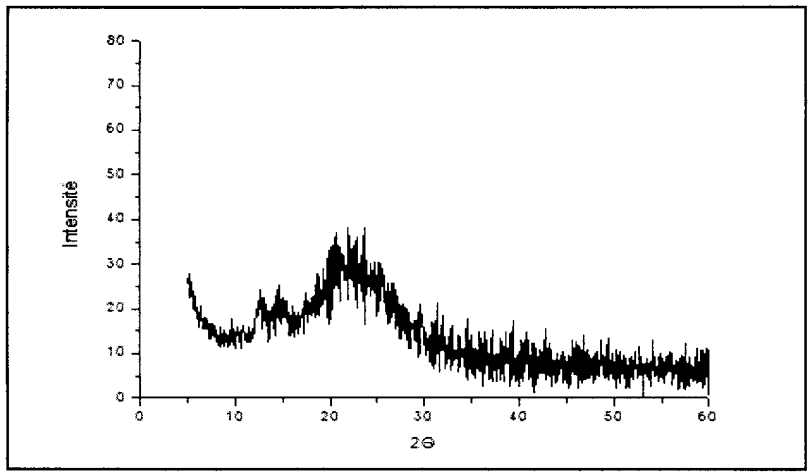


Figure 3: Spectre DRX du charbon actif élaboré E₄₀₀

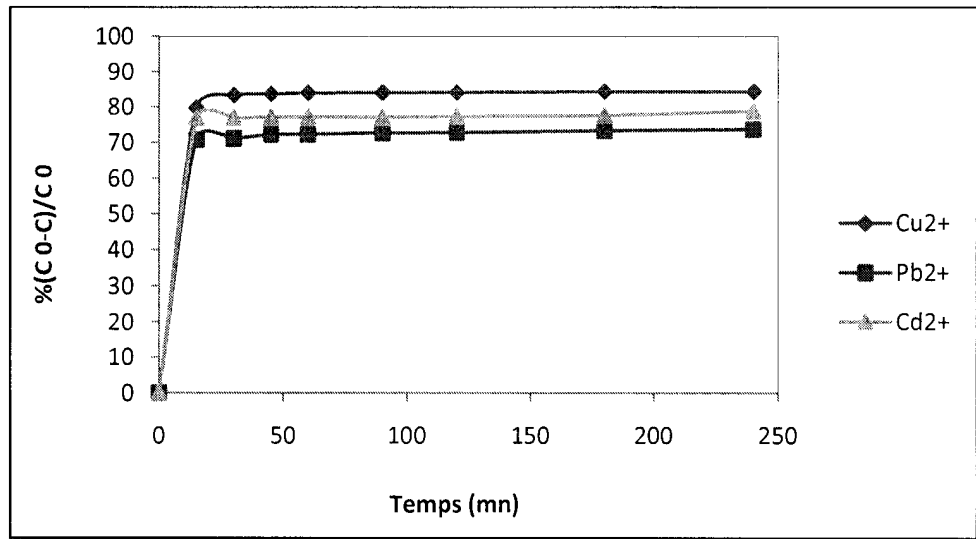


Figure 4 : Cinétique d'adsorption des ions Pb²⁺, Cu²⁺ et Cd²⁺ sur le charbon actif élaboré E₄₀₀

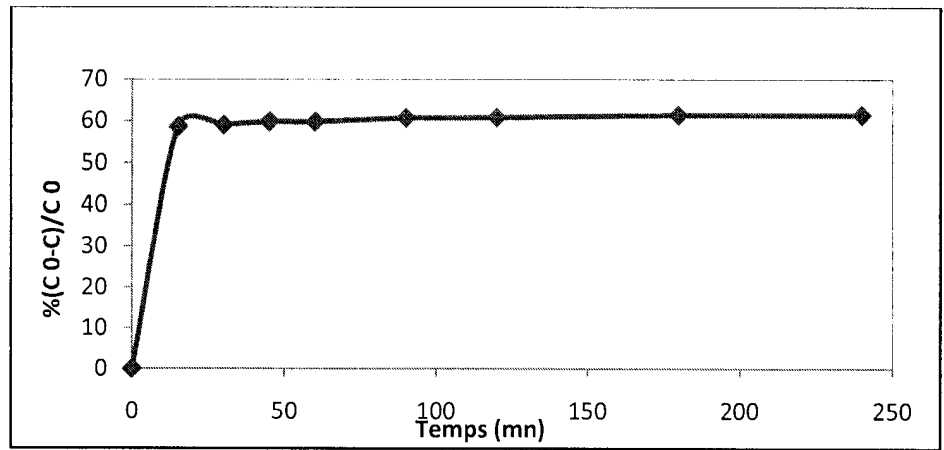


Figure 5 : Cinétique d'adsorption des anions Cr₂O₇²⁻ sur le charbon actif élaboré E₄₀₀