



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 37162 A1** (51) Cl. internationale : **B01J 20/30**

(43) Date de publication :
29.01.2016

(21) N° Dépôt :
37162

(22) Date de Dépôt :
25.06.2014

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

(72) Inventeur(s) :
**SLIMANI Rachid ; EL ANTRI Said ; EL OUAHABI Imane ; RIADI Yassine ; HACHOUNI
Imane ; EL HADDAD Mohammdine ; LAZAR said**

(74) Mandataire :
HANANE NAHID

(54) Titre : **La farine des coquillages conques calcinés : Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées et sa nouvelle application comme support catalytique en synthèse organique hétérogène.**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la valorisation des déchets coquillages conques comme support nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées industrielles, en l'occurrence celles résultant des eaux usées de textile et son application comme support catalytique hétérogène solide-liquide en synthèse organique. L'application à l'adsorption des colorants anioniques (ex : Jaune Réactif 145) L'application à l'adsorption des colorants cationiques (ex : Jaune Basique 28) L'application à des réactions de condensations type Claisen-Schmidt L'application à des réactions d'addition d'Aza-Michael Le traitement thermique du support (Catalytique / Adsorbant) La régénération du support (Catalytique/Adsorbant)

La farine des coquillages conques calcinée: Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées et sa nouvelle application comme support catalytique en synthèse organique hétérogène

29 JAN 2016

Auteurs :

**I. EL OUAHABI^a, R. SLIMANI^a, Y. RIADI^a, I. HACHOUMI^a, M. EL HADDAD^b,
S. EL ANTRI^a, S. LAZAR^a**

^aLaboratoire de Biochimie, Environnement & Agroalimentaire URAC 36, FSTM, Université Hassan II, BP 146, 20800 Mohammedia-Casablanca, Morocco

^bEquipe de Chimie Analytique & Environnement, Faculté Poly-Disciplinaire, Université Cadi Ayyad, BP 4162, 46000 Safi, Morocco

Abrégé

La présente invention concerne la valorisation des déchets coquillages conques comme support nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées industrielles, en l'occurrence celles résultants des eaux usées de textile et son application comme support catalytique hétérogène solide-liquide en synthèse organique.

L'application à l'adsorption des colorants anioniques (ex : Jaune Réactif 145)

L'application à l'adsorption des colorants cationiques (ex : Jaune Basique 28)

L'application à des réactions de condensations type Claisen schmidt

L'application à des réactions d'addition d'Aza-Michael

Le traitement thermique du support (Catalytique / Adsorbant)

La régénération du support (Catalytique/Adsorbant)

Mots clés : Coquillages conques, Adsorbant solide, Régénérable, Jaune réactif 145, Jaune basique 28, Catalyse hétérogène, Condensation de Claisen schmidt et l'Addition d'Aza-Michael.

Description de l'invention

Dans cette présente innovation, nous utilisons la farine des coquillages conques comme nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées et nous avons évalué ses potentialités d'adsorption *vis-à-vis* du jaune réactif 145 (JR 145) comme colorant anionique (Figure 1) et du jaune basique 28 (JB 28) comme colorant cationique (Figure 2).

Ce matériel est utilisé comme nouveau support catalytique solide en synthèse organique hétérogène solide-liquide. Pour tester l'efficacité catalytique de notre catalyseur, on a choisi comme modèle réactionnel la condensation Claisen schmidt (Figure 3) et l'addition d'Aza-Michael (Figure 4).

Les coquillages conques sont lavés plusieurs fois avec de l'eau du robinet, laissés à l'air libre pendant plusieurs jours et séchés à l'étuve à 80°C. Les coquillages conques ont été broyés en petites particules de tailles micro-millimétrique jusqu'à 250 µm. Le matériau obtenu est calciné dans une gamme de température de 400 à 800°C pendant une durée variable qui peut atteindre jusqu'à 2 h. Le matériau obtenu a été broyé et relavé encore une fois avec de l'eau puis séché à l'étuve dans une température allant de 60 à 80°C, ensuite le matériau a été calciné dans un four à une vitesse de chauffage variable de 1 à 4°C/min à 400°C et maintenu à cette température pendant une durée allant de 2 h à 5 h. Le matériau obtenu est nommé calcined conch meal (CCM) c'est-à-dire la Farine des coquillages conques calcines.

La caractérisation de ce matériau a été réalisé par l'analyse élémentaire chimique, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

- Composition chimique de CCM

La composition chimique est déterminée par fluorescence X. Cette méthode d'analyse consiste à prélever une quantité précise du matériau puis de sécher l'échantillon à l'étuve à 110°C. Celle-ci est chauffée à 1000°C pour transformer les constituants du matériau en oxydes dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques.

L'analyse élémentaire de CCM montre une présence abondante de calcium (55,9%) et de l'oxygène (37%) accompagnée de faibles quantités d'autres éléments comme le carbone (5,12%), le sodium (0,505%), le magnésium (0,469%), le strontium (0,251%), le cuivre (0,212%), Silicium (0,165%), l'aluminium (0,098%), le soufre (0,0785%), le chlore (0,0548%) le zinc (0,0347%), le phosphore (0,033%) et l'iode (0,0261%).

- Spectroscopie infrarouge de CCM.

La figure 5 illustre le spectre d'absorption infrarouge de l'CCM. les données

l'ion carbonate est identifié par des pics caractéristique autour de $\sigma_3 = 1458,9 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_2 = 874,7 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma_4 = 771,4 \text{ cm}^{-1}$, La bande autour de $\sigma_2 = 3641,4 \text{ cm}^{-1}$ est due au groupement OH.

Diffraction des rayons X de CCM.

Le diffractogramme DRX de l'échantillon CCM est présenté sur la figure 6. L'intensité des pics de diffraction principalement observés dans l'intervalle $2\theta = 30 - 40^\circ$ sont $17,998^\circ$, $29,377^\circ$, $34,097^\circ$, $37,349^\circ$, $47,477^\circ$, $50,808^\circ$, $54,357^\circ$, $62,628^\circ$, $64,569^\circ$, $71,870^\circ$ et $84,757$. Ces derniers correspondant à ceux de la structure calcite et portlandite.

Caractérisation morphologique (MEB)

Les morphologies des échantillons des adsorbants ont été observées avec un microscope électronique à Balayage de type environnemental (ESEM) de Marque FEI Quanta 200 (CNRST-MAROC).

Les *clichés* obtenus par la microscopie électronique à balayage des adsorbants sont présentés sur la figure 7. Celle-ci montre que le matériau préparé à partir de des coquillages conques présente une large distribution des grains de taille différente.

La farine des coquillages conques comme nouveau support d'adsorption solide

L'étude de l'adsorption du JR 145 et JB 28 par ce nouveau matériau est réalisée dans un réacteur en mode discontinu (Batch). De ce fait, les expériences ont été menées en utilisant 100 mL de la solution des colorants à 25 mg/L, aux quelles différentes quantités d'adsorbant ont été ajoutées dans le rang [0,5-9 g/L] à température ambiante, pH de la solution et 300 min de temps de contact. Les solutions sont préparées à l'aide d'une verrerie, trempée au préalable dans une solution diluée d'acide nitrique afin de minimiser l'adsorption du JR 145 et JB 28 sur la paroi. Les solutions préparées sont fermées d'une manière hermétique et agitées pendant 2 heures à une vitesse de 300 tr/min. Après chaque 10 min de contact, la suspension est filtrée. Les concentrations du JR 145 et JB 28 dans le surnageant sont mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde maximale de 421 et 438 nm respectivement.

On constate que l'accumulation des colorants croît avec la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à des dose pour les quelles le pourcentage d'adsorption est presque stable. En plus que, le maximum de la capacité d'adsorption de JR28 et plus grande que le JR 145. Cette différence est due à la nature des interactions de l'adsorbant avec les molécules des colorants.

L'analyse des résultats d'adsorption montre que notre matériau est un bon adsorbant *vis-à-vis* de la solution du JR 145 et JB 28 (Figure 1 et 2). Ce qui nous encourage d'utiliser ce matériau dans une future étude pour l'épuration d'autre rejet liquide.

La farine des coquillages conques comme support catalytique solide en synthèse organique hétérogène solide-liquide.

L'utilisation de ce nouveau support pour catalyser la condensation de Claisen schmidt et l'addition d'Aza-Michael a permis l'obtention des produits avec des bons rendements ce qui montre que notre support est un support catalytique solide à caractère basique efficace (Figure 3 et 4). Après chaque utilisation de notre support catalytique, la régénération de celui-ci se fait par une simple calcination.

Revendications

1- Le procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages conques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a- Lavage et séchage ;
- b- Broyage des coquillages en petites particules de tailles micro-millimétriques ;
- c- Calcination ;
- d- Broyage, lavage et séchage ;
- e- Activation ;
- f- Régénération après utilisation

2- Procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 1, caractérisé en ce que le calcination de l'étape **b** se fait dans une gamme de température de 400 à 800°C pendant une durée de 2 h

3- Procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 2, caractérisé en ce que le broyage, lavage et séchage de l'étape **d** se fait par mortier d'agate puis séparation mécanique par tamisage et lavage par l'eau distillée alors que le séchage se fait dans un étuve d'une température allant de 60 à 80°C.

4- Procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'activation de l'étape **e** se fait dans un four à une vitesse de chauffage variable de 2 à 4°C/min à 400°C et maintenu à cette température pendant une durée allant de 2 à 5 h.

5- Procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 1 caractérisé en ce que la régénération de l'étape **f** se fait par calcination.

6- Utilisation d'un matériau à base des coquillages conques préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 5 comme support d'adsorption.

7- Utilisation d'un matériau à base des coquillages conques préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 5 comme support catalytique.

8 - Utilisation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 6 comme support de décoloration des rejets issues de l'industrie de textile (le jaune réactif 145 et jaune basique 28.).

9 - Utilisation d'un matériau à base des coquillages conques selon la revendication 7 comme support catalytique solide à caractère basique des réactions catalytiques dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, parachimiques et agroalimentaires (la condensation de Claisen Schmidt et l'addition d'Aza-Michael.).

Annexe

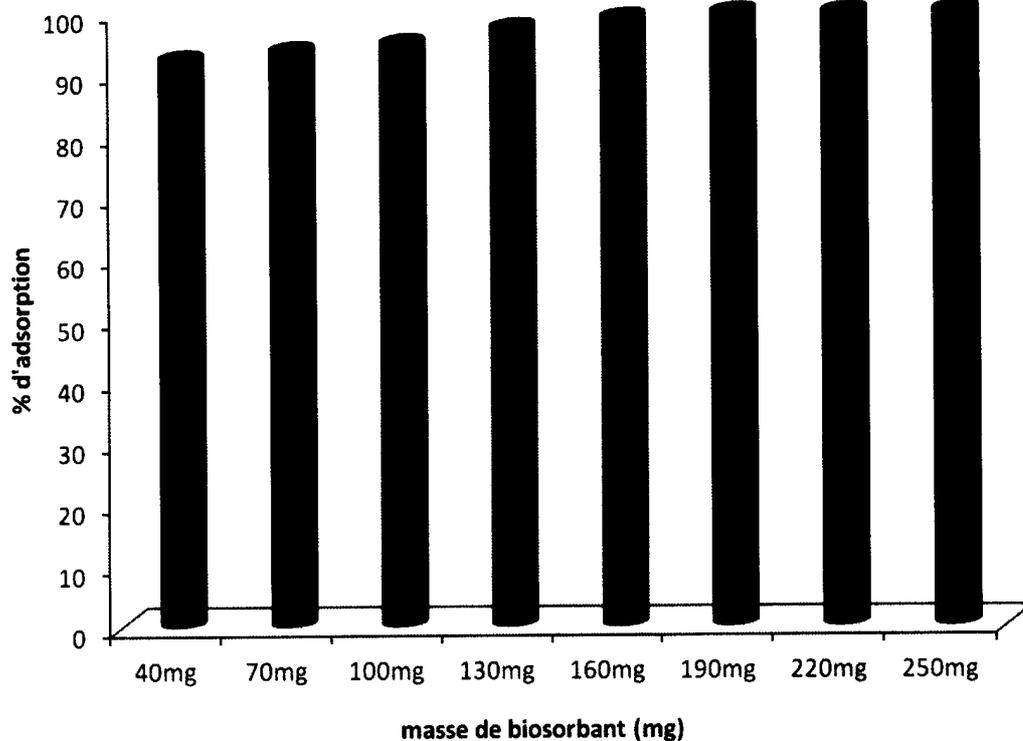


Figure 1 : Effet de la masse de l'adsorbant CCM sur l'adsorption de JR145

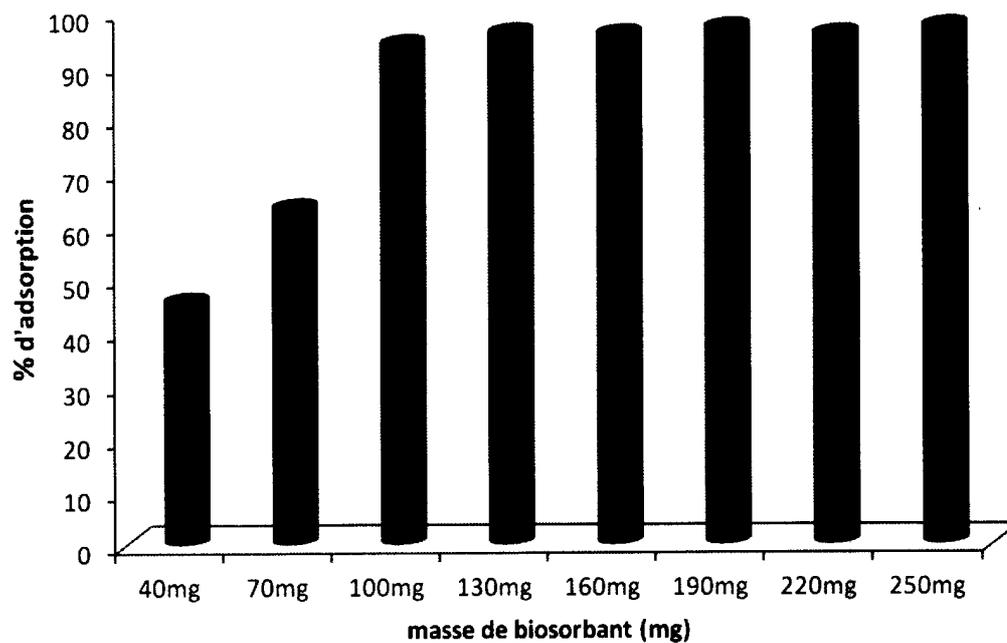


Figure 2 : Effet de la masse de l'adsorbant CCM sur l'adsorption de JB 28

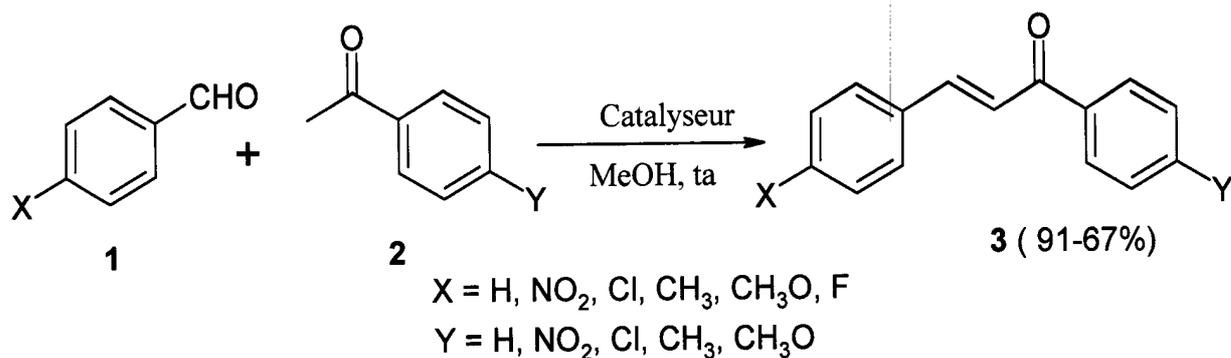


Figure 3 : Condensation Claisen schmidt catalysée par CCM

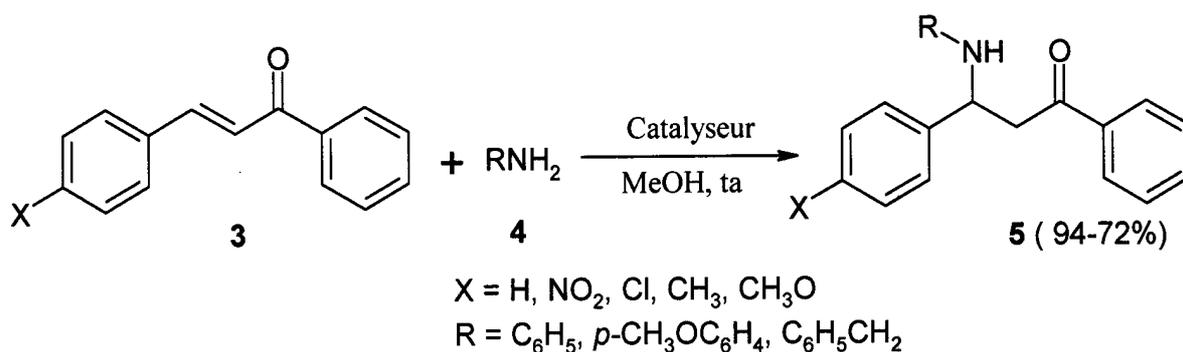
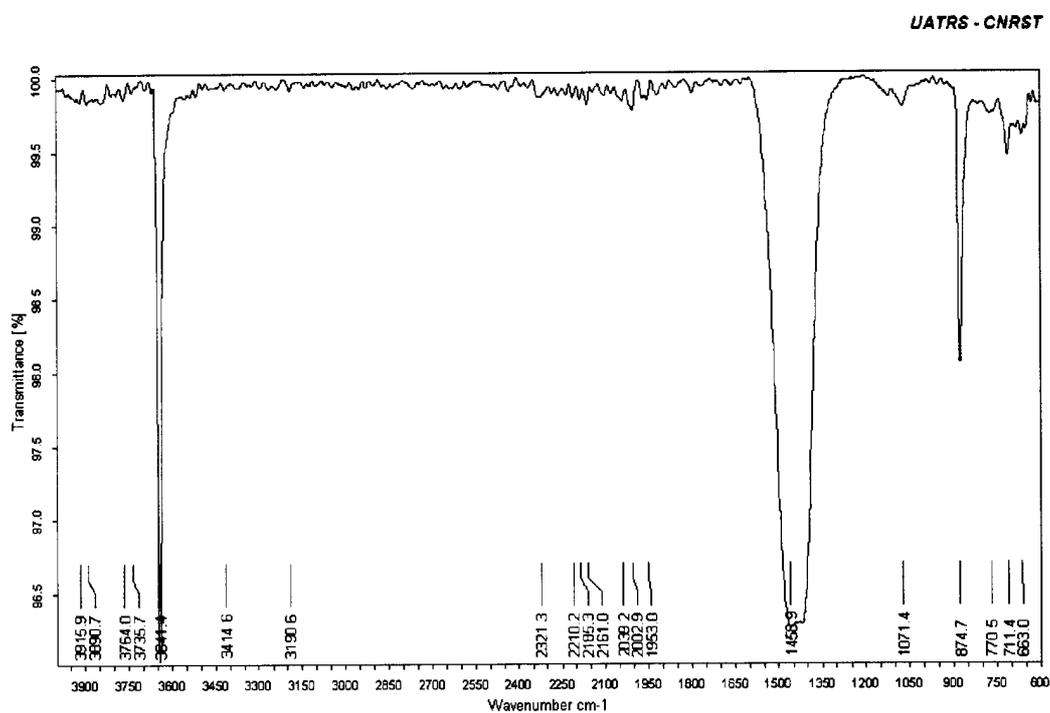


Figure 4 : Addition d'Aza -Michael catalysée par CCM



Echantillon : 111UATRS14 IR 4	Spectre : 111UATRS14IR.4.0 (dans D:\spectres\2014-03)
mesuré le 24/03/2014 sur VERTEX 70	Technique : ATR MIRACLE DIAMANT
résolution : 4 cm ⁻¹ (16 scans)	Opérateur : ZRIOUEL

LABORATOIRE INFRA-ROUGE/RAMAN

K. ANNOUR

Figure 5 : Spectre infrarouge de CCM.

ROYAUME DU MAROC

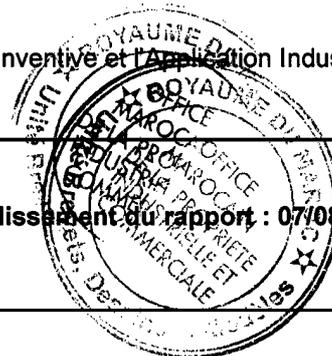
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للصناعة والتجارة

**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37162	Date de dépôt : 25/06/2014
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II- MOHAMMEDIA	
Intitulé de l'invention : La farine des coquillages conques calcinés : Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées et sa nouvelle application comme support catalytique en synthèse organique hétérogène.	
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 cités par l'examinateur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
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 clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examinateur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 07/08/2015
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	
Email : elkadiri@ompic.ma	



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
4 Pages
- Revendications
9
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J20/30

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	MA33622, UNIV HASSAN II MOHAMMEDIA, 2012-10-01	1-9
Y	Shamik Chowdhury et al, "Mechanistic, Kinetic, and Thermodynamic Evaluation of Adsorption of Hazardous Malachite Green onto Conch Shell Powder", Departement of Biotechnology, National Institute of technology-Durgapur, 03 Oct 2011.	1-9

***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 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 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 : MA33622, UNIV HASSAN II MOHAMMEDIA, 2012-10-01

D2 : Shamik Chowdhury et al, "Mechanistic, Kinetic, and Thermodynamic Evaluation of Adsorption of Hazardous Malachite Green onto Conch Shell Powder", Departement of Biotechnology, National Institute of technology-Durgapur, 03 Oct 2011.

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D2 ne décrit les mêmes caractéristiques techniques contenus dans la revendication 1, par conséquent l'objet de la revendication 1 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles aux exigences de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (voir le document D1 : Revendications 1-11) un procédé de préparation d'un support d'adsorption à base de coquilles de patelles comportant les étapes :

- Lavage et séchage
- Broyage des coquilles en petites particules de tailles micro-millimétriques
- Calcination
- Broyage, lavage et séchage
- Activation
- Régénération après utilisation

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que le support d'adsorption est à la base de coquillages conques. Aucun effet supplémentaire ne peut être associé à cette différence. Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme l'élaboration d'un nouveau support d'adsorption. La solution de ce problème proposée dans la présente demande n'est pas considérée comme impliquant une activité inventive, au sens de l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13, et ce pour les raisons suivantes :

Le document D2 (voir abrégé) divulgue un adsorbant à base de coquillages conques utilisé pour l'élimination du vert de malachite dans les solutions aqueuses.

Les revendications dépendantes 2-9 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle se réfèrent, définit un objet qui satisfasse aux exigences de brevetabilité en ce qui concerne l'activité inventive (voir le Document D1 : Revendications 1-11).

Donc, la présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 22 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13, l'objet des revendications 1-9, n'impliquant pas une activité inventive telle que définie par l'article 28 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

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.