

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38048 A1** (51) Cl. internationale : **B01J 20/30; C02F 1/28**

(43) Date de publication :  
**30.11.2016**

---

(21) N° Dépôt :  
**38048**

(22) Date de Dépôt :  
**28.04.2015**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA, UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA-  
PRESIDENCE, 19 RUE TARIK BNOU ZIAD CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**LAZAR SAID ; HACHOUMI IMANE ; EL OUAHABI IMANE ; SLIMANI RACHID ; RIADI  
YASSIN ; EL HADDAD MOHAMMADINE ; EL ANTRI SAID**

(74) Mandataire :  
**Zaroual Zaina**

---

(54) Titre : **LA FARINE DES COQUILLAGES ENSIS SILIQUA CALCINEE: NOUVEAU  
BIOMASSE RICHE EN CaCO3 ET SON UTILISATION COMME SUPPORTS  
D'ADSORPTION SOLIDE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES ET  
CATALYTIQUE EN SYNTHESE ORGANIQUE HETEROGENE**

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

Auteurs :

**I. HACHOUMI<sup>a</sup>, I. EL OUAHABI<sup>a</sup>, R. SLIMANI<sup>a</sup>, Y. RIADI<sup>a</sup>, M. EL HADDAD<sup>b</sup>,  
S. EL ANTRI<sup>a</sup>, S. LAZAR<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Laboratoire de Biochimie, Environnement & Agroalimentaire, URAC 36, Faculté des Sciences et Techniques -Mohammedia, Université Hassan II Université- Casablanca, BP 146, 20650 Mohammedia, Morocco*

*<sup>b</sup>Equipe de Chimie Analytique & Environnement, Faculté Poly-Disciplinaire, Université Cadi Ayyad, BP 4162, 46000 Safi, Morocco*

**Abrégé du contenu de l'invention**

La présente invention concerne la valorisation des déchets de coquillages de l'*Ensis siliqua* comme un 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 Dispersés (ex : Rouge Dispersé 60)

L'application à l'adsorption des colorants Directs (ex : Bleu Direct 71)

L'application à des réactions de synthèse d'arylsulfanylpyridines

L'application à des réactions de synthèse des cyanopyridines

Le traitement thermique du support (Catalytique / Adsorbant)

La régénération du support (Catalytique/Adsorbant)

Mots clés : Coquillages de *Ensis siliqua*, Adsorbant solide, Régénérable, Rouge Dispersé 60, Bleu Direct 71, Catalyse hétérogène, Synthèse d'arylsulfanylpyridines, Synthèse des cyanopyridines.

## Description de l'invention

Dans cette présente innovation, nous utilisons la farine des coquillages d'*Ensis siliqua* (Figure 1) comme un nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées et nous évaluons ses potentialités d'adsorption vis-à-vis de deux types de colorants ; le Rouge Dispersé 60 (RD 60) de la famille de colorants dispersés (Figure 2) et le Bleu Direct 71 (BD 71) de la famille de colorants directs (Figure 3).

Ce matériel est utilisé également 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 synthèse d'arylsulfanylpypyridines (Figure 4) et synthèse des cyanopyridines (Figure 5).

Les coquillages d'*Ensis siliqua* 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 de l'*Ensis siliqua* sont broyés en petites particules de tailles micro-millimétriques jusqu'à 250 µm. Le matériau obtenu est calciné dans un four à une vitesse de chauffage variable de 1 à 4°C/min à 400°C ensuite maintenu à cette température pendant 2h. Le matériau obtenu est nommé calcined *Ensis siliqua* meal (CESM) (c'est-à-dire : la farine des coquillages d'*Ensis siliqua* calcinés).

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

### - Composition chimique de CESM

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

Nom du Composé	Ca	O	C	Mg	Al	Sr	Si	S	P	Fe	Na	Cl	I	Ni
Conc%	49,5	41,4	7,79	0,39	0,16	0,15	0,13	0,11	0,9	0,07	0,06	0,05	0,02	0,02

L'analyse élémentaire de CESM montre une présence abondante de calcium (49,5%) et de l'oxygène (41,5%) accompagnée de faibles quantités d'autres éléments comme le carbone (7,79%), le magnésium (0,39%), l'aluminium et le strontium (0,15%) en plus des traces d'éléments : Silicium, Soufre, Phosphore, Fer, Sodium, Chlore, Iode et Nickel.

### - Spectroscopie infrarouge de CESM

La Figure 6 illustre le spectre d'absorption infrarouge de CESM, ainsi les données spectrales indiquent que l'ion carbonate est présent dans notre matériau.

La substitution de l'ion carbonate est identifiée par des pics caractéristiques autour de  $\sigma_3 = 14429 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma_2 = 874 \text{ cm}^{-1}$ , La bande autour de  $\sigma_2 = 3643 \text{ cm}^{-1}$  est due au groupement OH.

#### - Diffraction des rayons X de CESM

Le diffractogramme DRX de l'échantillon CESM est présenté sur la Figure 7. L'intensité des pics de diffraction principalement observés dans l'intervalle  $2\theta = 30 - 40^\circ$  sont  $18,0244^\circ$ ,  $28,6411^\circ$ ,  $29,3582^\circ$ ,  $34,0721^\circ$ ,  $47,1196^\circ$ ,  $50,7757^\circ$ ,  $54,3227^\circ$ ,  $62,550^\circ$  et  $64,2523^\circ$ . Ces derniers correspondent à ceux de la structure calcite et portlandite.

#### **La farine des coquillages d'*Ensis siliqua* comme nouveau support d'adsorption solide**

L'étude de l'adsorption du RD 60 et BD 71 par ce nouveau matériau est réalisée dans un réacteur en mode discontinu (système Batch). De ce fait, les expériences de l'étude cinétique ont été réalisées en mélangeant des volumes de 100 mL de solutions de colorant à des concentrations de 25 à 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , avec des masses de 60 mg de l'adsorbant CESM dans des béchers de 250 mL à  $25^\circ\text{C}$  à pH normal de la solution (sans correction). L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de  $350 \text{ tr.min}^{-1}$ . Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie.

Les concentrations résiduelles du colorant RD 60 et BD 71 sont déterminées par la spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de  $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$  et de  $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$  respectivement.

Les Figures 2 et 3 montrent l'effet de la concentration initiale en colorant sur le taux de rétention à différents temps de contact. Pour les six concentrations utilisées, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première pente est rapide et se situe dans les 30 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. Les quantités fixées à l'équilibre ( $q_e$ ) pour le colorant RD 60 sont de l'ordre de 385,926 ; 458,148 ; 530,370 ; 613,704 ; 691,481 et 763,704  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour les concentrations de 25, 30, 35, 40, 45 et 50  $\text{mg.L}^{-1}$  tandis que pour le colorant BD 71 on trouve des valeurs de l'ordre de 350,641 ; 435,577 ; 522,917 ; 623,077 ; 712,821 ; 797,756  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement pour les concentrations de 25, 30, 35, 40, 45 et 50  $\text{mg.L}^{-1}$ .

L'analyse des résultats d'adsorption montre que notre matériau est un bon adsorbant vis-à-vis la solution des deux colorants RD 60 et BD 71 (Figures 2 et 3). Ce qui nous encourage d'utiliser ce matériau dans une future étude pour l'épuration d'autres rejets liquides.

**La farine des coquillages d'*Ensis siliqua* comme support catalytique solide en synthèse organique hétérogène solide-liquide.**

L'utilisation de ce nouveau support pour catalyser les réactions de synthèse d'arylsulfanylpyridines et des cyanopyridines a permis l'obtention des produits finaux avec de bons rendements ce qui montre que notre support est un support catalytique solide à caractère basique efficace (Figures 4 et 5). 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 d'Ensis siliqua, caractérisé comprend les étapes suivantes :

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

2- Le procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 1, caractérisé en ce que le lavage , le séchage et le broyage de l'étape **b** se fait par mortier d'agate puis par une séparation mécanique par tamisage et un lavage à l'eau distillée alors que le séchage se fait dans une étuve à une température allant de 60 à 80°C.

3- Le procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 2, caractérisé en ce que la calcination de l'étape **c** se fait dans un four à une vitesse de chauffage variable de 1 à 4°C/min à 400°C et ceci est maintenue à cette température pendant une durée de 2 h.

4- Le procédé de préparation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 1, caractérisé en ce que la régénération de l'étape **d** se fait par calcination.

5- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 4 comme support d'adsorption.

6- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 4 comme support catalytique.

7- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 5 comme support de décoloration des rejets issus de l'industrie de textile (Rouge Dispersé 60 et Bleu Direct 71).

8- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 6 comme support catalytique solide à caractère basique des réactions catalytiques dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, parachimiques et agroalimentaires (exemples : synthèse des arylsulfanylpypyridines et des cyanopyridines.).

# Annexes



Figure 1 : Coquillages d'Ensis siliqua

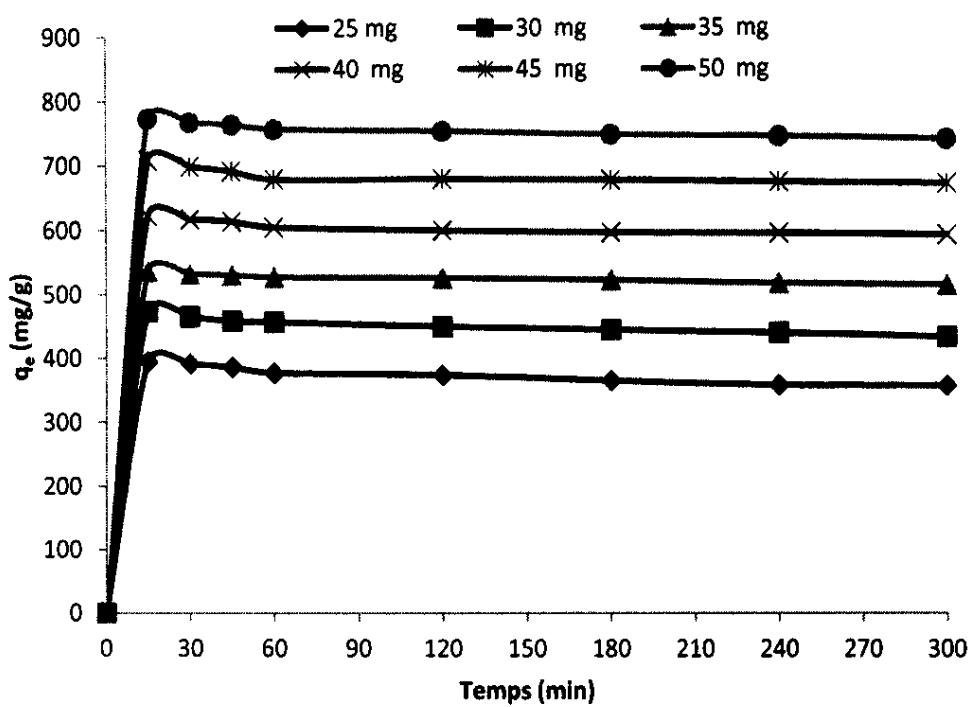


Figure 2 : Effet cinétique de l'adsorption de RD 60 sur CESM

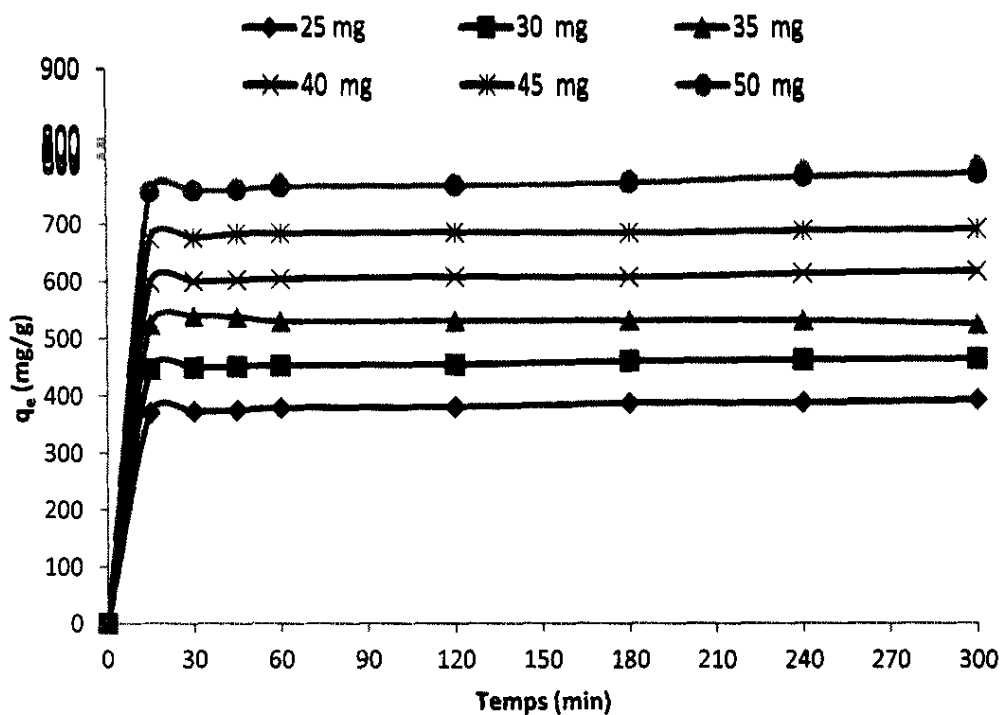


Figure 3 : Effet cinétique de l'adsorption de BD 71 sur CESM

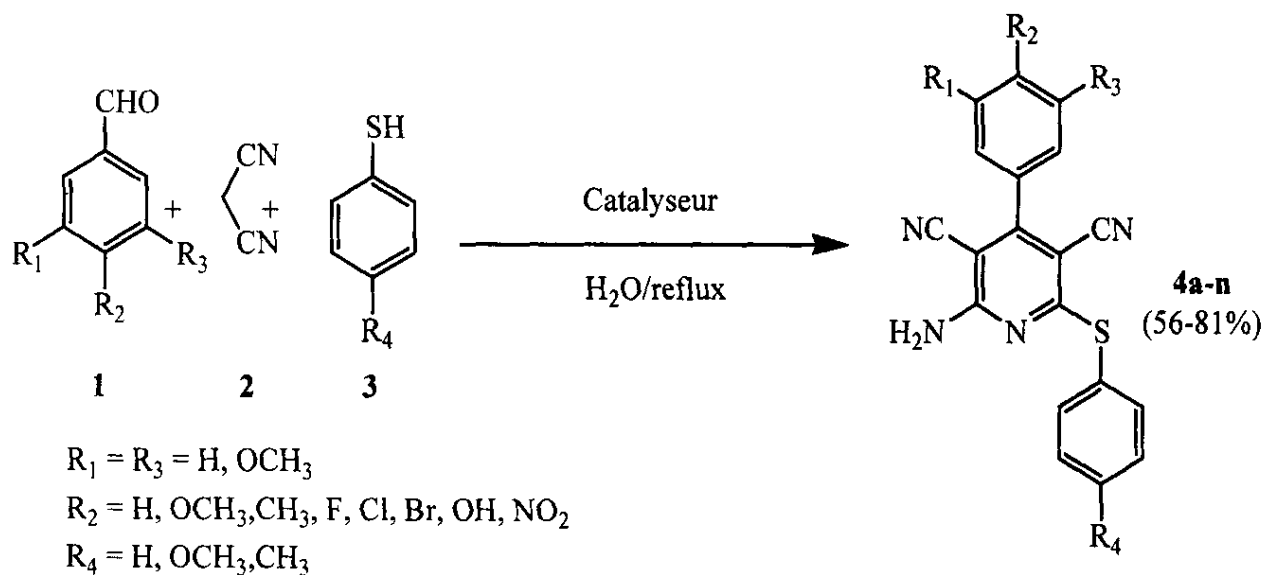


Figure 4 : Synthèse d'arylsulfanylpyridines catalysée par CESM

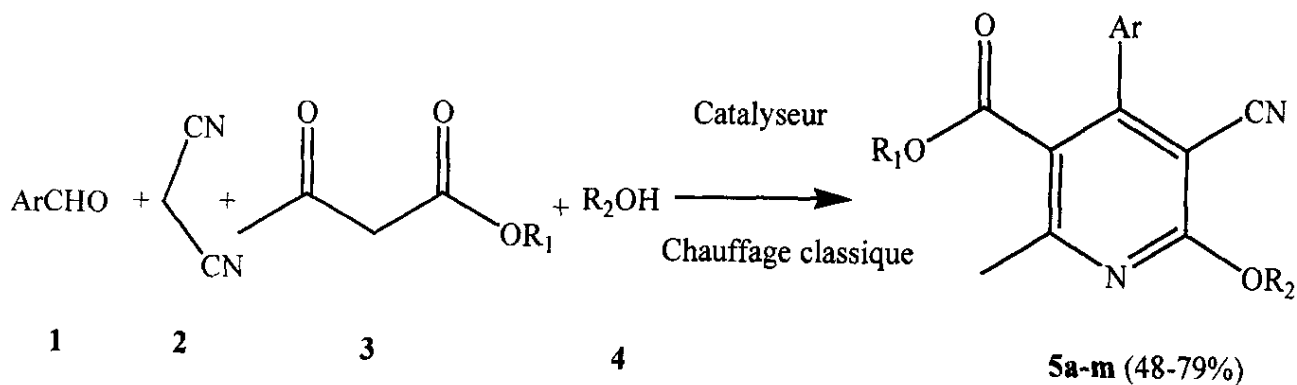


Figure 5 : Synthèse des cyanopyridines catalysée par CESM



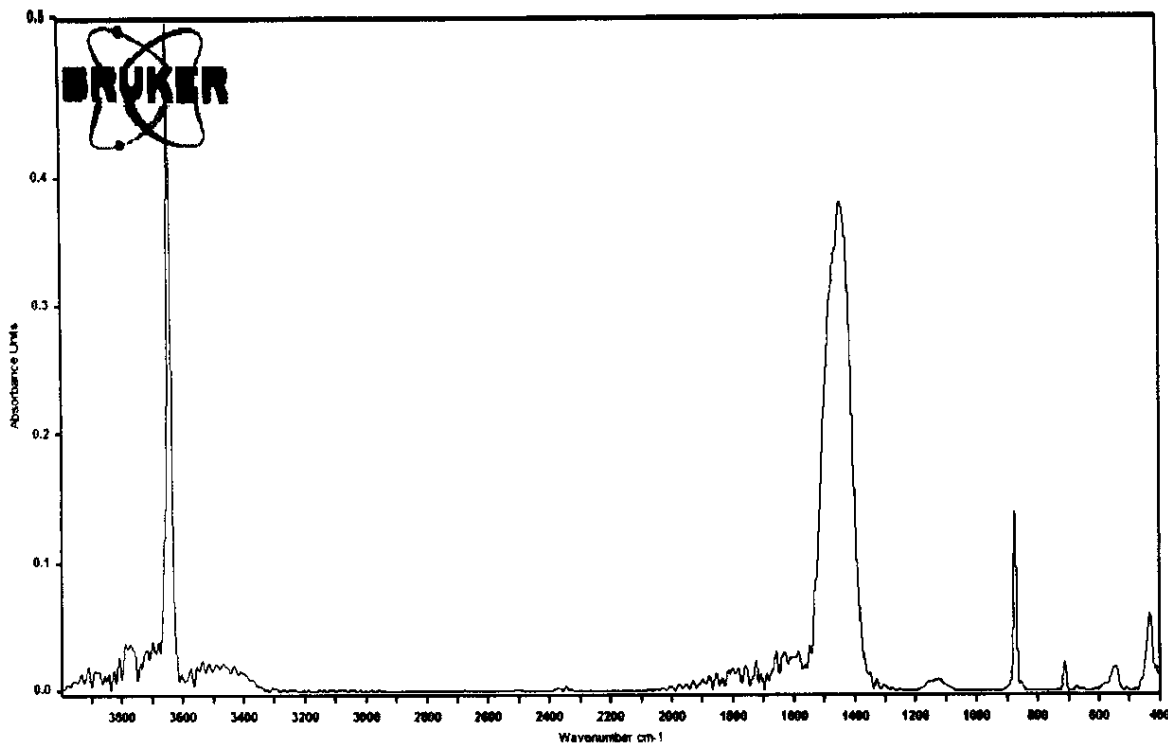


Figure 6 : Spectre infrarouge de CESM

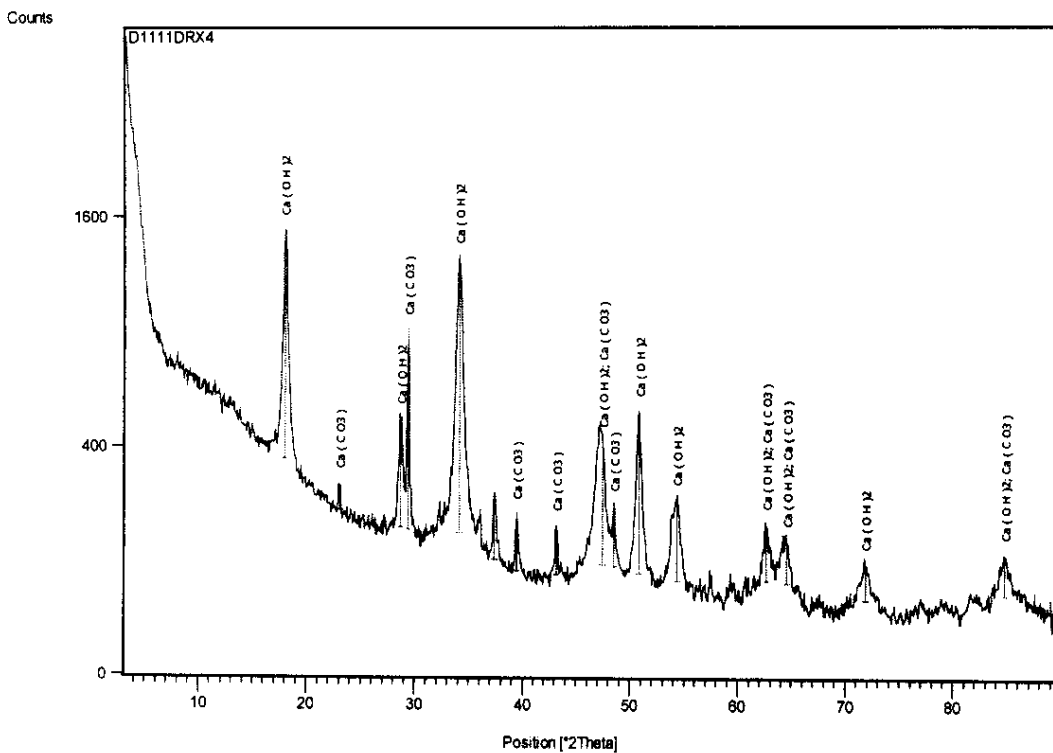


Figure 7 : Diffraction des rayons X de CESM

ROYAUME DU MAROC

\*\*\*\*\*

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

\*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
المكتب المغربي  
للملكة الصناعية والتجارية

**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 : 38048

Date de dépôt : 28/04/2015

Déposant : UNIVERSITE HASSAN II CASABLANCA

Intitulé de l'invention : LA FARINE DES COQUILLAGES ENSIS SILIQUA CALCINEE: NOUVEAU BIOMASSE  
D'ADSORPTION SOLIDE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES ET SA NOUVELLE APPLICATION  
COMME SUPPORT CATALYTIQUE EN SYNTHESE ORGANIQUE HETEROGENE

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

- Cadre 1 : Base du présent rapport  
 Cadre 2 : Priorité  
 Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de clarté  
 Cadre 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle  
 Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être  
effectuée  
 Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention

Examineur: A. ELKADIRI

Date d'établissement du rapport : 29/04/2015

Téléphone: 212 5 22 58 64 14

**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  
1-8
- Planches de dessin  
3 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : B01J20/30, C02F1/28

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

**EPOQUE, Espacenet, Orbit**

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	Sara Castilho et al « Sorbents for CO2 capture from biogenesis calcium wastes » Elsevier, Chemical Engineering Journal 226 (2013) 146-153 Abrégé, 2.1. Preparation of the sorbents materials	1-8
X	Yang Du et al « Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells » Elsevier, Environmental Pollution 159 (2011) 1763e1768 abrégé	1-8
X	EP2246318, 03-11-2010, BIONATUR BIOTECHNOLOGIES S L abrégé	1-8
X	MA33622, UNIV HASSAN II MOHAMMEDIA, 2012-10-01 Revendications	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 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-8	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-8	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-8 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 : Sara Castilho et al « Sorbents for CO2 capture from biogenesis calcium wastes » Elsevier, Chemical Engineering Journal 226 (2013) 146–153  
 D2 : Yang Du et al « Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells » Elsevier, Environmental Pollution 159 (2011) 1763e1768  
 D3 : EP2246318, 03-11-2010, BIONATUR BIOTECHNOLOGIES S L  
 D4 : MA33622, UNIV HASSAN II MOHAMMEDIA, 2012-10-01

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 divulgue une méthode de préparation d'un adsorbant à partir de coquillages de mollusques riches en CaCO<sub>3</sub> comprenant les étapes : lavage, séchage, broyage dans un mortier en porcelaine, et calcination dans un four à moufle à 900°C.

Le fait de choisir les coquillages d'ensis siliqua pour préparer l'adsorbant est une invention de sélection d'une liste unique connue, et ne confère pas le caractère de nouveauté à la revendication 1.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau, conformément à l'article 26 de la loi 17/97 complétée et modifiée par la loi 23/13.

**2. Activité inventive (AI) :**

En plus du manque de nouveauté, l'objet de la revendication 1 ne présente pas un potentiel d'activité inventive. L'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17/97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Le procédé de préparation du matériau revendiqué dans la revendication 1 ne constitue qu'une procédure de développement ordinaire que l'homme de métier pourrait y parvenir sans faire preuve d'esprit inventif.

Le problème technique soulevé par l'invention semble être déjà résolu dans l'art antérieur mentionné ci-dessus. Ainsi la solution proposée dans la revendication 1 ne peut pas être considérée comme impliquant une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17/97, telle que modifiée et complétée par la loi 23/13.

Les revendications dépendantes 2-8 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 la nouveauté et/ou l'activité inventive. Conformément aux articles 26 (nouveauté) et 28 (activité inventive) de la loi 17/97 complétée et modifiée 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.