



(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38048 B1** (51) Cl. internationale : **B01J 20/30; C02F 1/28**
- (43) Date de publication : **29.09.2017**

-
- (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 : **HANANE NAHID**

-
- (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**
- (57) Abrégé : **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^a, I. EL OUAHABI^a, R. SLIMANI^a, Y. RIADI^a, M. EL HADDAD^b,
S. EL ANTRI^a, S. LAZAR^a**

^aLaboratoire de Biochimie, Environnement & Agroalimentaire, URAC 36, Faculté des Sciences et Techniques -Mohammedia, Université Hassan II Université- Casablanca, BP 146, 20650 Mohammedia. Morocco

^bEquipe 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'arylsulfanylpyridines (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 mg.L^{-1} , avec des masses de 60 mg de l'adsorbant CESM dans des béchers de 250 mL à 25°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 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 mg.g^{-1} respectivement pour les concentrations de 25, 30, 35, 40, 45 et 50 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 mg.g^{-1} respectivement pour les concentrations de 25, 30, 35, 40, 45 et 50 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- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua préparé à partir d'un procédé comme un nouveau matériau riche en CaCO_3 et son application comme un support d'adsorption.

2- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua préparé à partir d'un procédé comme un nouveau matériau riche en CaCO_3 et son application comme un support catalytique.

3- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 1 comme support de décoloration des rejets issus de l'industrie de textile (Rouge Dispersé 60 et Bleu Direct 71).

4- L'utilisation d'un matériau à base des coquillages d'Ensis siliqua selon la revendication 2 comme support catalytique solide à caractère basique des réactions catalytiques dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, parachimiques et agroalimentaires (exemples : synthèse des arylsulfanylpyridines et des cyanopyridines.).

Annexes



Figure 1 : Coquillages d'Ensis siliqua

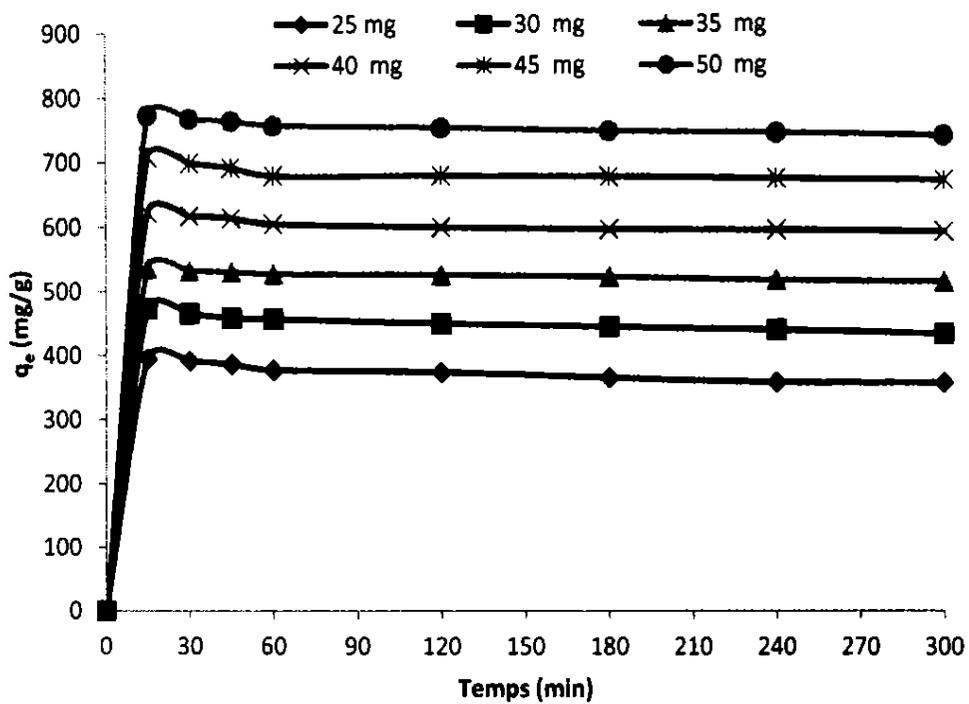


Figure 2 : Effet cinétique de l'adsorption de RD 60 sur CEM

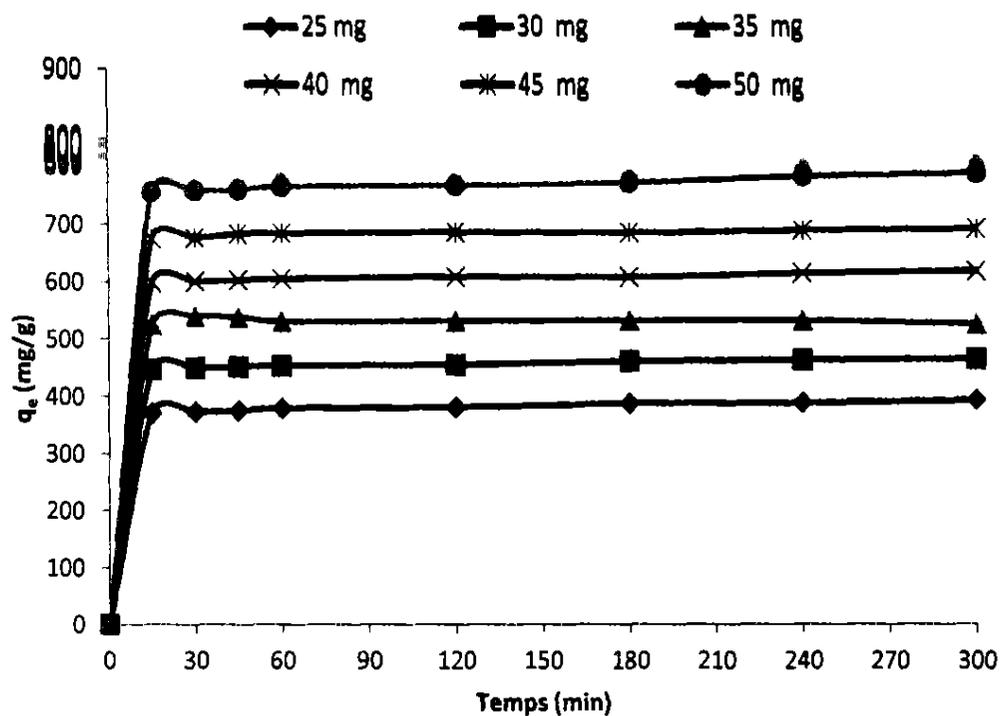


Figure 3 : Effet cinétique de l'adsorption de BD 71 sur CEM

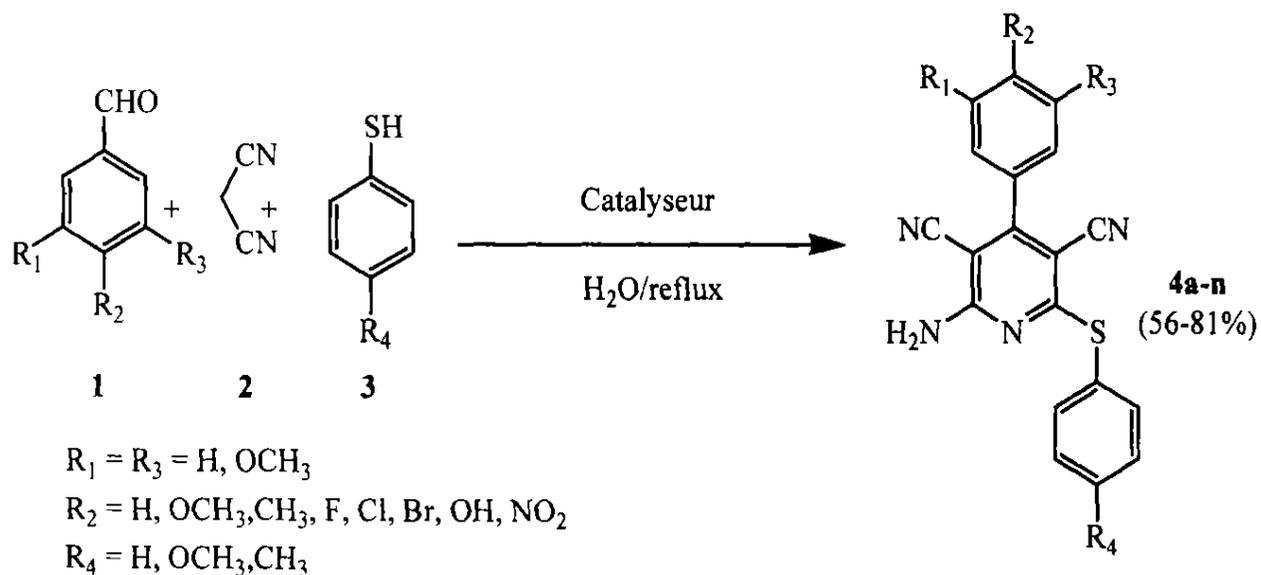


Figure 4 : Synthèse d'arylsulfanylpiperidines catalysée par CEM

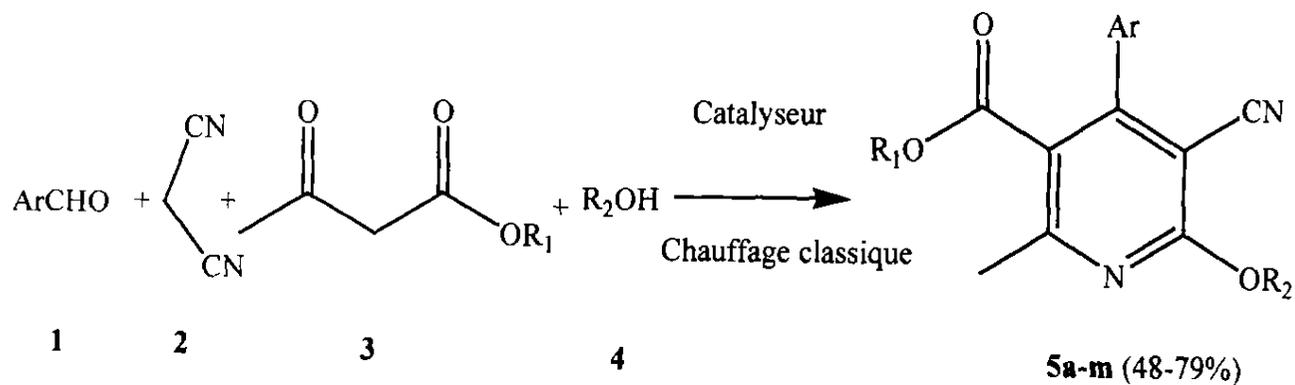


Figure 5 : Synthèse des cyanopyridines catalysée par CEM

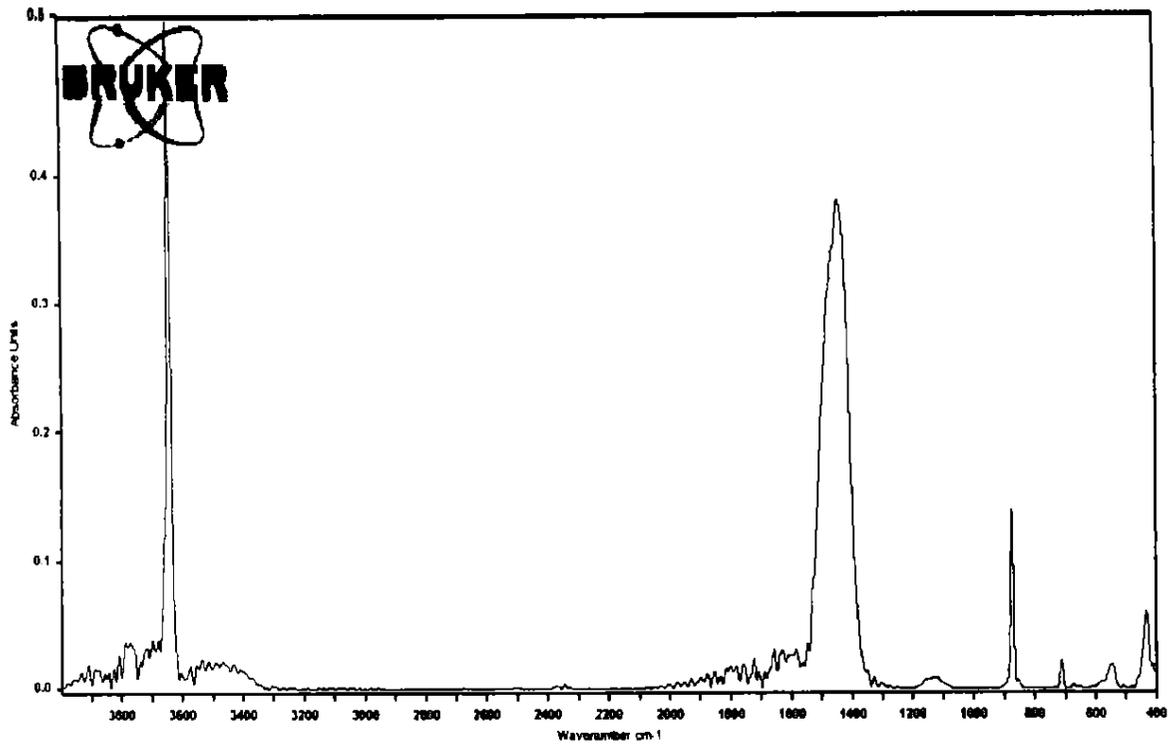


Figure 6 : Spectre infrarouge de CSM

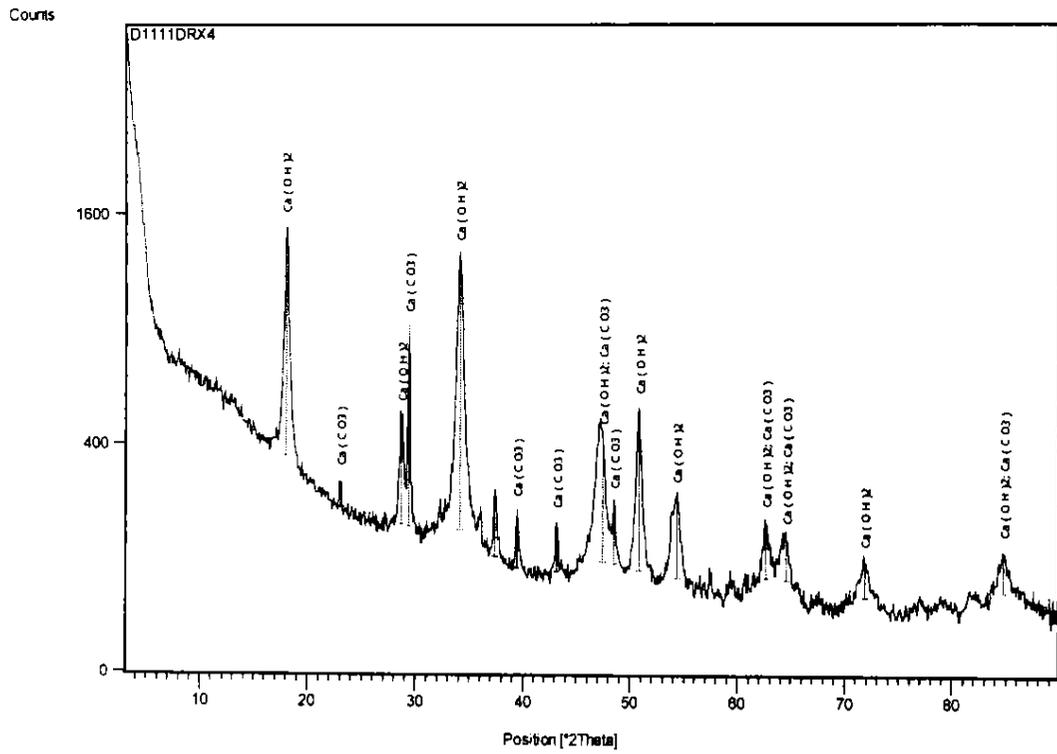


Figure 7 : Diffraction des rayons X de CSM

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 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	Date d'entrée en phase nationale : 28/04/2015
	Date de priorité:
Intitulé de l'invention : 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	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB :	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 28/09/2017
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
4
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrent les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité		
Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle		
Nouveauté (N)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
<p>D1 : Sara Castilho et al « Sorbents for CO2 capture from biogenesis calcium wastes » Elsevier, Chemical Engineering Journal 226 (2013) 146–153</p> <p>D2 : Yang Du et al « Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells » Elsevier, Environmental Pollution 159 (2011) 1763e1768</p> <p>D3 : EP2246318, 03-11-2010, BIONATUR BIOTECHNOLOGIES S L</p> <p>D4 : MA33622, UNIV HASSAN II MOHAMMEDIA, 2012-10-01</p> <p>1. Nouveauté (N) :</p> <p>Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-4, par conséquent, l'objet des revendications 1-4 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>2. Activité inventive (AI) :</p> <p>Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue une méthode de préparation d'un adsorbant à partir de coquillages de mollusques riches en CaCO₃ comprenant les étapes : lavage, séchage, broyage dans un mortier en porcelaine, et calcination dans un four à moufle à 900°C.</p> <p>L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que les coquillages de mollusques sont les coquillages d'ensis siliqua.</p> <p>Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'une matière première alternative pour l'élaboration de l'adsorbant.</p> <p>L'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art cité D1-D4 pour utiliser les coquillages d'ensis siliqua pour élaborer l'adsorbant.</p> <p>Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p> <p>3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :</p> <p>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.</p>		