

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 39680 A1

(51) Cl. internationale :
C01B 32/30; C01B 32/312

(43) Date de publication :
28.09.2018

(21) N° Dépôt :
39680

(22) Date de Dépôt :
09.01.2017

(71) Demandeur(s) :
**UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT, COMPLEXE UNIVERSITAIRE, BP 539 KM3
ROUTE DE CASABLANCA CP 26000 SETTAT (MA)**

(72) Inventeur(s) :
**MOUNIR BELBAHLOUL ; BEAKOU BUSCOTIN HORAX ; ABDELLAH
ANOUAR ; KAOUTAR EL HASSANI ; MOHAMED AMINE HOUSSAINI**

(74) Mandataire :
SANAA FAHMI

(54) Titre : **CARBON ACTIF ISSU DE LA BIOMASSE DE MANIOC POUR LE TRAITEMENT
DES EAUX USEES NOTAMMENT COLOREES PAR ADSORPTION**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de charbon actif pour traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption. ce charbon actif est préparé à partir de la biomasse de manioc, la température de calcination est de l'ordre de 120°C et la surface spécifique BET du charbon actif obtenu est de 2,382 m2.g-1.

Abrégé :

L'invention concerne un procédé de préparation de charbon actif pour traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption. ce charbon actif est préparé à partir de la biomasse de manioc, la température de calcination est de l'ordre de 120°C et la surface spécifique BET du charbon actif obtenu est de 2,382 m².g⁻¹.

Charbon actif issu de la biomasse de manioc pour le traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption

Description

L'invention concerne les paramètres optimaux de la préparation d'un nouveau charbon actif pour son usage dans un procédé de traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption.

Le traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif consiste à faire passer les micropolluants de la phase aqueuse à la surface du solide. L'adsorption permet l'élimination entre autres des colorants, des métaux en trace et de la matière organique. Les études sur différents précurseurs de charbon actif d'origine naturelle ont donné d'excellents résultats comparables aux charbons actifs sur le marché. Outre l'intérêt financier évident de par l'utilisation de la biomasse quasi gratuite, l'adsorption sur les biomatériaux revêt un caractère environnemental majeur. Différentes méthodes pour éliminer les colorants existent tels que l'adsorption sur différents adsorbants, la décomposition chimique par oxydation, la photo dégradation et décoloration microbiologique utilisant des boues activées, des cultures pures et consortiums de microbes. Tous ont des avantages et des inconvénients. En raison des problèmes de coûts élevés d'élimination, beaucoup de ces méthodes classiques pour le traitement des eaux usées colorées n'ont pas été largement appliquée à grande échelle dans les industries du textile et du papier.

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine de faibles concentrations.

Les bio-adsorbants sont pressentis pour jouer le rôle de substitut ou complément aux charbons actifs commerciaux. Cependant, la biomasse doit être activée pour atteindre de grandes performances. Malgré sa simplicité, l'activation physique génère des quantités plus élevées de matière volatile et nécessite plus d'énergie. D'autre part, l'activation chimique utilise des réactions de déshydrogénation qui inhibent la formation de goudron et réduisent les substances volatiles générées. Néanmoins, l'activation chimique nécessite une étape supplémentaire et l'utilisation de réactifs. Parmi les divers réactifs chimiques, l'acide phosphorique et le chlorure de zinc ont été largement utilisés pour les précurseurs de la biomasse tandis que l'hydroxyde de potassium est préféré pour les précurseurs à base de charbon. De plus, l'acide phosphorique est préféré au chlorure de zinc en raison de son caractère non polluant. Les adsorbants issus de la biomasse donnent un avantage compétitif à l'adsorption faisant d'elle la meilleure solution pour le traitement des eaux usées colorées. La recherche du meilleur bio-adsorbant est donc la clé pour l'optimisation de cette technique simple et performante.

C'est le dessein des recherches qui ont conduit à la présente invention. La biomasse utilisée est la partie supérieure de la pelure de manioc.

L'objet principal de la présente invention est de montrer le pouvoir épuratoire du charbon actif issu de la biomasse de manioc. La figure 1 montre la capacité d'adsorption d'une molécule de colorant modèle, le bleu de méthylène dans les conditions suivantes : $T=25$ °C, agitation 300 RPM, $pH=10$, 25 mg d'adsorbant dans 50 ml de solution de différentes concentrations donnant une capacité d'adsorption maximale de $565.127 \text{ mg.g}^{-1}$ selon le modèle de Langmuir.

Il est encore un autre objet de la présente invention que de réduire la consommation énergétique par l'adoption d'une température de travail faible pour l'activation tout en conservant une capacité dépolluante forte. Ce choix se justifie aussi par l'évitement d'une grande perte de masse de la biomasse durant l'activation. La figure 2 montre deux types de perte de masse dues, la première à la déshydratation du matériau et la seconde à la disparition de la cellulose et d'une partie de la lignine respectivement à 100°C et 300°C ;

Il est enfin un autre objet de la présente invention que de traiter de façon efficace relativement aux méthodes actuelles les eaux usées de concentrations industrielles. Sur la figure 3, de gauche à droite, nous avons l'eau usée industrielle textile sans traitement, l'eau usée industrielle traitée par coagulation/floculation avec des produits industriels et l'eau usée industrielle traitée par adsorption avec notre charbon actif issue de la biomasse (turbidités respectives : 370,66 ; 280,53 et 125,04 NTU).

La biomasse et le charbon actif résultant ont été caractérisés. La disparition des pics infrarouge $665, 819, 1030, 1099, 1732 \text{ cm}^{-1}$ et l'apparition des pics $980, 1050, 3236, 3585 \text{ cm}^{-1}$ spécifiques à la lignine et à la cellulose, de la figure 4 et à la figure 5, prouvent la transformation de la surface de la biomasse pour permettre la fixation des polluants. Par ailleurs la surface spécifique méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) du charbon actif est de $2,382 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montre la surface des matériaux brute et activé aux figures 6 et 7 respectivement.

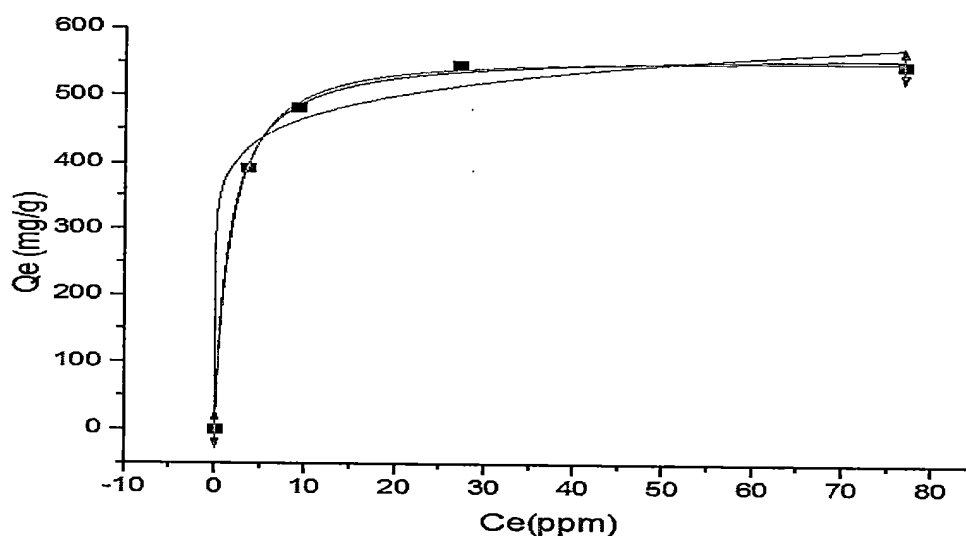


Figure 1 : Isotherme de 25°C de l'adsorption du bleu de méthylène corrélée par les modèles de Freundlich (en rouge), Langmuir (en bleu), et Redlich-Peterson (en vert). R^2 respectifs 0,98715 ; 0,99914 et 0,99944.

Revendications

1. Procédé de préparation de charbon actif pour traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption caractérisé en ce que la préparation se fasse sur la base de la biomasse de manioc
2. Procédé de préparation de charbon actif caractérisé en ce que la température de calcination soit basse (120°C) et la surface spécifique BET du charbon actif obtenu par la méthodologie de synthèse soit de $2,382 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
3. Procédé de préparation de charbon actif caractérisé en ce qu'il comprenne les étapes suivantes :
 1. On lave vigoureusement le tubercule de manioc à l'eau distillée de manière à se débarrasser de tous les détritrus.
 2. On sépare le tubercule de sa pelure via un couteau.
 3. On sépare les deux éléments de la pelure manuellement et on garde la fine couche brune superficielle (ceci constitue notre biomasse).
 4. On sèche le matériau au soleil jusqu'à assèchement total.
 5. On broie la biomasse sèche obtenue et le stock dans des boites en inox hermétiquement fermés
 6. On fait passer au vibrotamis la poudre de biomasse broyant systématiquement les refus pour obtenir le maximum de produit dont la granulométrie est comprise entre $63 \mu\text{m}$ et $90 \mu\text{m}$
 7. On réalise un mélange de 10 g de produit de la granulométrie désirée avec 10g d'acide ortho phosphorique que l'on laisse 30 min pour imprégnation
 8. On porte la mixture à l'étuve à une température de 120 °C pendant 14H
 9. Une fois sortie de l'étuve le charbon est broyé et stocké dans une solution basique (200 ml de NaOH 1M) pendant 24H.
 10. On lave à l'eau distillée le charbon, le sèche 6H à 105 °C le broie et le tamise pour obtenir une granulométrie comprise entre $40 \mu\text{m}$ et $63 \mu\text{m}$.

Abrégé

L'invention concerne la synthèse d'un nouveau charbon actif issu des pelures de manioc utilisé dans le procédé de traitement des eaux usées notamment colorées par adsorption. L'activation se fait par voie chimique avec de l'acide ortho phosphorique. La surface spécifique BET du charbon actif obtenu est de $2,382 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène est de $565.127 \text{ mg.g}^{-1}$ à 25°C.

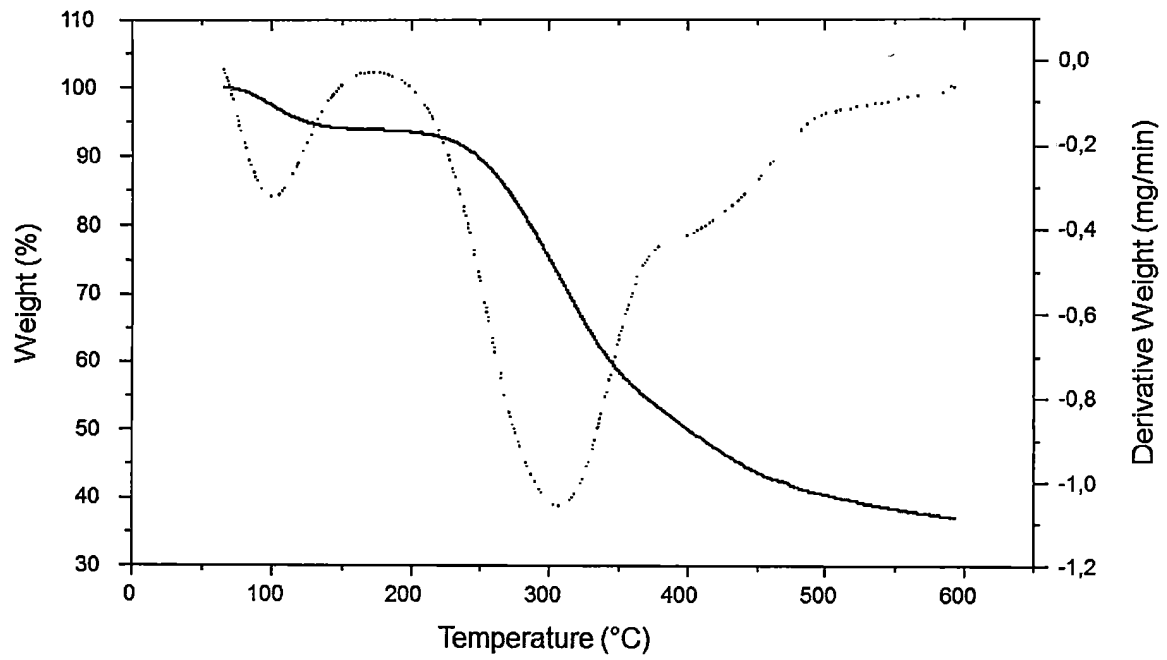


Figure 2 :Analyse thermique gravimétrique (trait plein) et différentielle (pointillé) de la biomasse.



Figure 3: Etude comparative de notre traitement et d'un procédé industriel sur une eau usée industrielle.

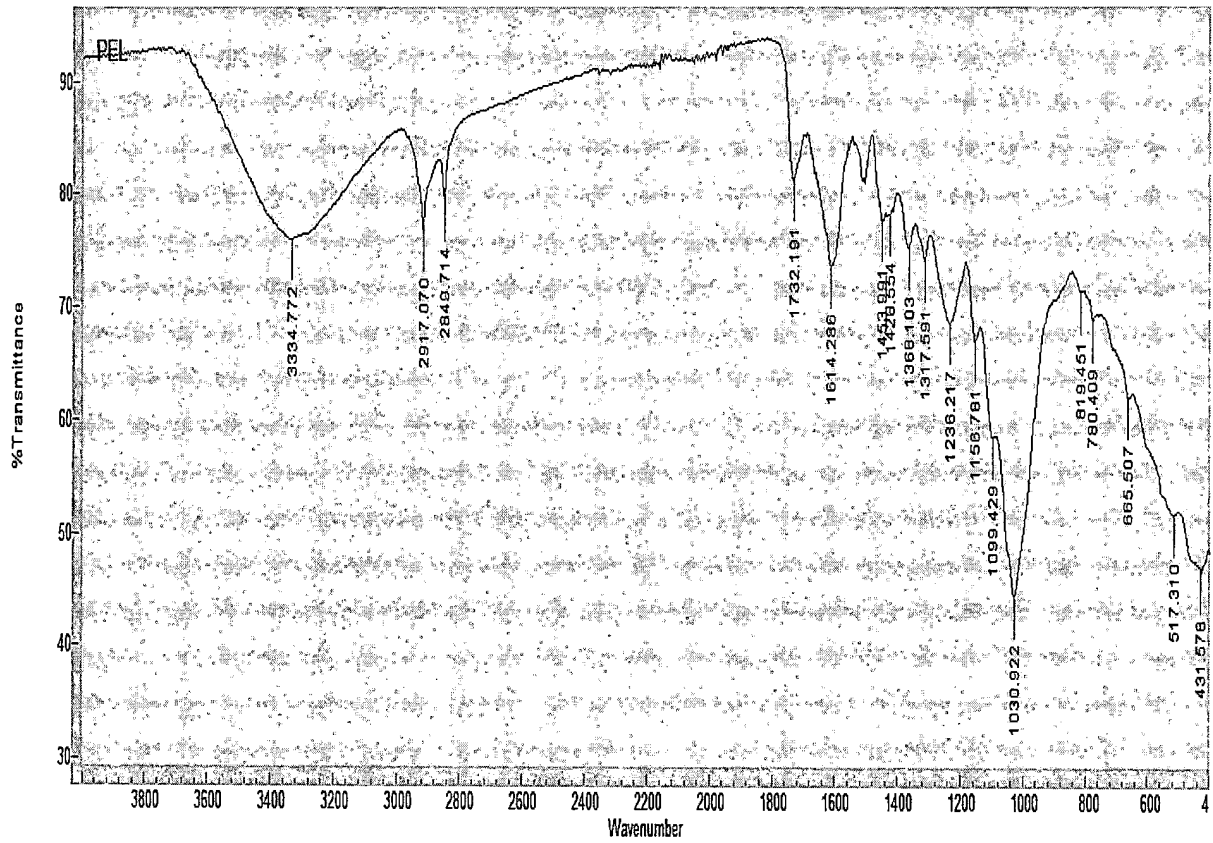


Figure 4 : Spectre Infra Rouge à Transformée de Fournier en mode de Réflectance Totale Atténuée de la biomasse.

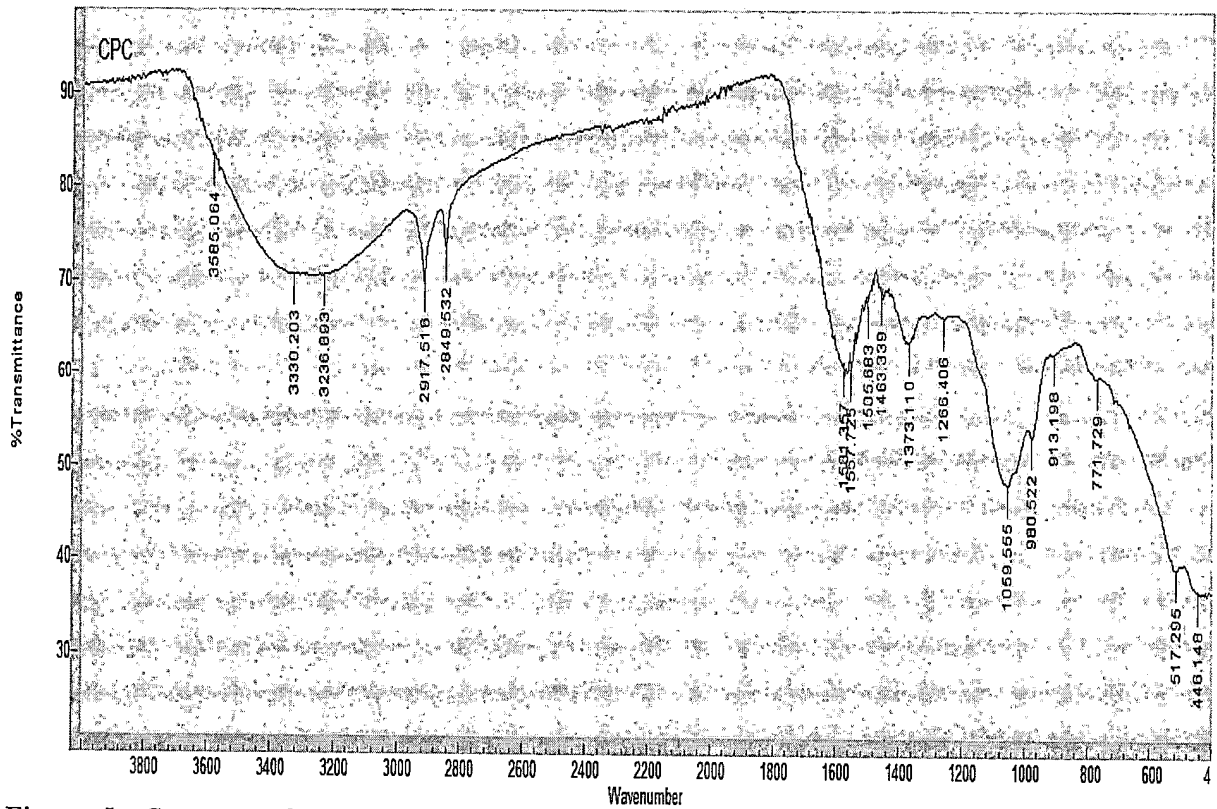


Figure 5 : Spectre Infra Rouge à Transformée de Fournier en mode de Réflectance Totale Atténuée du charbon actif.

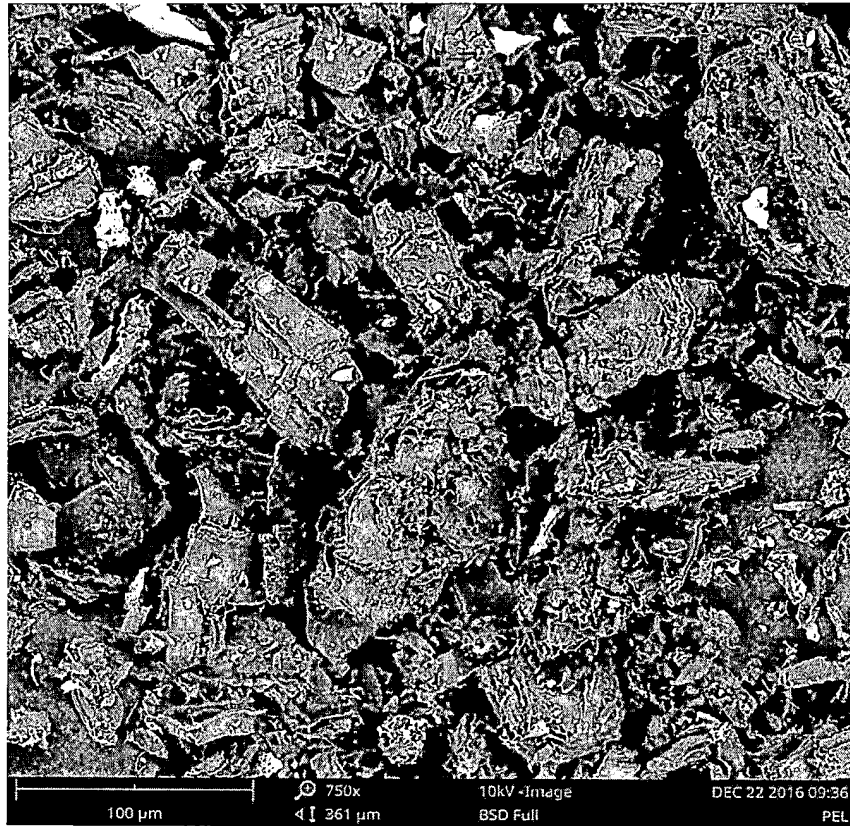


Figure 6 : Microscopie Electronique à Balayage de la biomasse.

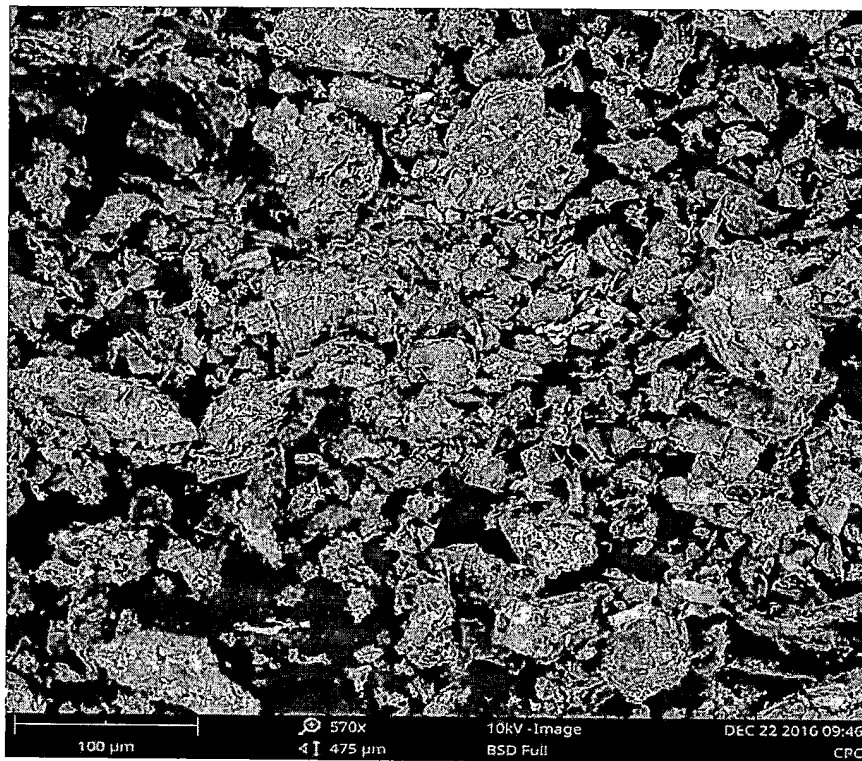


Figure 7 : Microscopie Electronique à Balayage du charbon actif.



**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 : 39680 | Date de dépôt : 09/01/2017 |
| Déposant : UNIVERSITE HASSAN 1ER SETTAT | |
| Intitulé de l'invention : CARBON ACTIF ISSU DE LA BIOMASSE DE MANIOC POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USEES NOTAMMENT COLOREES PAR ADSORPTION | |
| 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 | |
| <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 quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle | |
| <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée | |
| <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention | |
| Examineur: A EL KADIRI | Date d'établissement du rapport : 14/11/2017 |
| Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00 | |



| | | |
|--|---|-------------------------------------|
| 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 : | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 5 Pages • <u>Revendications</u> 3 | | |
| Partie 2 : Rapport de recherche | | |
| Classement de l'objet de la demande : | | |
| CIB : C01B32/30, C01B32/312, C01B32/318 | | |
| 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 |
| X | "High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation", Y. Sudaryanto et AL, Bioresource Technology 97 (2006) 734-739, Department of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan 37, Surabaya 60114, Indonesia, Available online 15 June 2005 | 1-3 |
| X | "Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid", V. Fierro et AL, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 126-133, Available online 24 March 2007 | 1-3 |
| *Catégories spéciales de documents cités : | | |
| <p>-« 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</p> <p>-« 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</p> <p>-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>-« 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</p> <p>-« 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</p> | | |

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

| | | |
|--|---|------------|
| Nouveauté (N) | Revendications 2-3 Revendications 1 | Oui Non |
| Activité inventive (AI) | Revendications aucune Revendications 1-3 | Oui Non |
| Possibilité d'application Industrielle (PAI) | Revendications 1-3 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 : "High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation"

D2 : "Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid"

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 divulgue la préparation du charbon actif à partir de la biomasse de manioc (cassava). Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun document de l'état de l'art cité D1-D2 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 2-3. Par conséquent, l'objet des revendications 2-3 est nouveau 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 l'art le plus proche de l'objet des revendications 2-3 divulgue la préparation du charbon actif à partir de la biomasse de manioc (cassava).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le charbon actif a une température de calcination de 120°C et une surface spécifique de 2382 m².g⁻¹ et que l'activation se fait par voie chimique avec de l'acide ortho phosphorique.

Malgré le fait que les documents D1-D2 ne mentionne pas ces caractéristiques distinctives, l'homme du métier peut arriver au même charbon actif moyennant le même matériau de départ (la biomasse de manioc) et un procédé classique de préparation du charbon actif comprenant une activation par voie chimique avec de l'acide ortho phosphorique (voir D2).

Par conséquent, l'objet des revendications 2-3 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que 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.