

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



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

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 39680 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 32/30; C01B 32/312**

(43) Date de publication :  
**31.10.2018**

---

(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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

**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 absorption. 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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène est de 565.127 mg.g<sup>-1</sup> à 25°C.

## **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  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  ;

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.

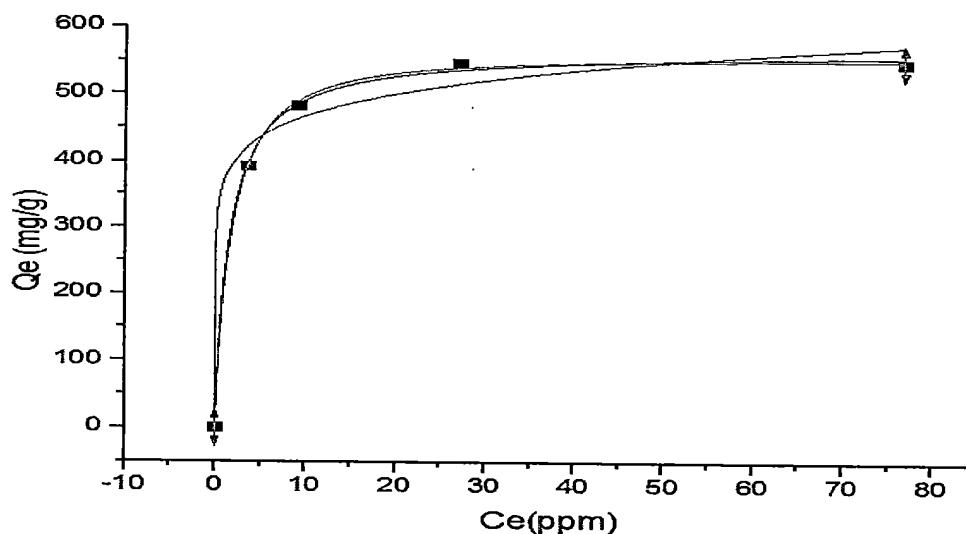


Figure 1 : Isotherme de  $25^\circ\text{C}$  de l'adsorption du bleu de méthylène corrélée par les modèles de Freundlich (en rouge), Langmuir (en bleu), et Redlich-Peterson (en vert).  $R^2$  respectifs 0,98715 ; 0,99914 et 0,99944.

## 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 en particulier la partie extérieure de la pelure (matériau jamais utilisé).
2. Procédé de préparation de charbon actif à partir de la partie extérieure de la pelure 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 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.
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 µm et 90 µm
  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 µm et 63 µm.

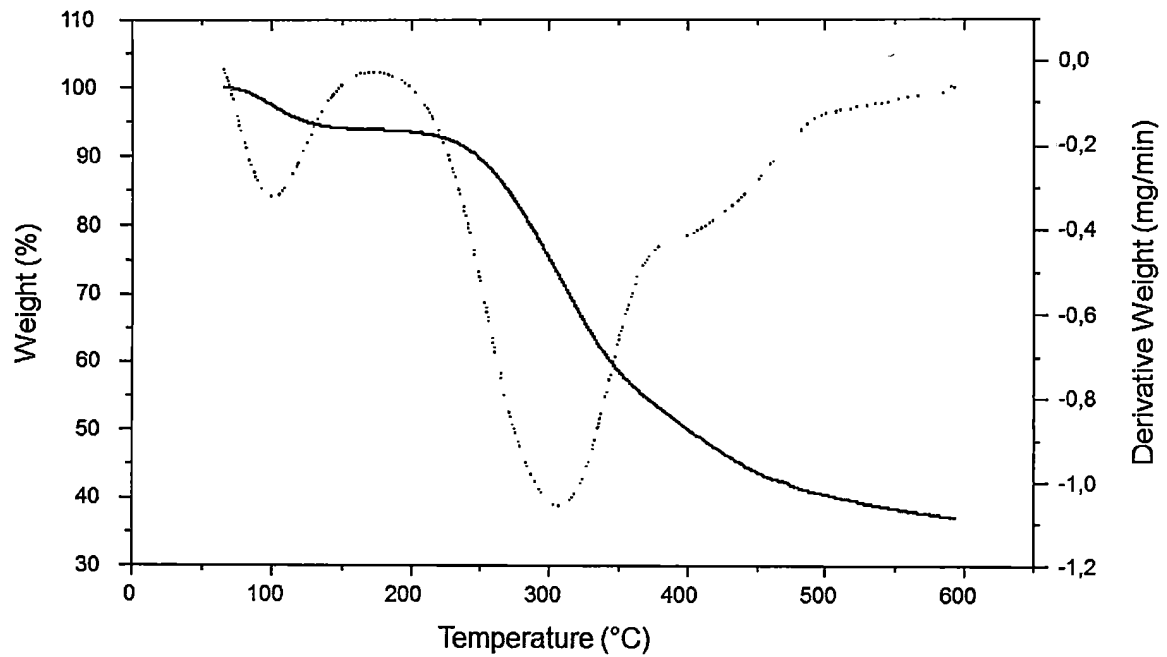


Figure 2 :Analyse thermique gravimétrique (trait plein) et différentielle (pointillé) de la biomasse.



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

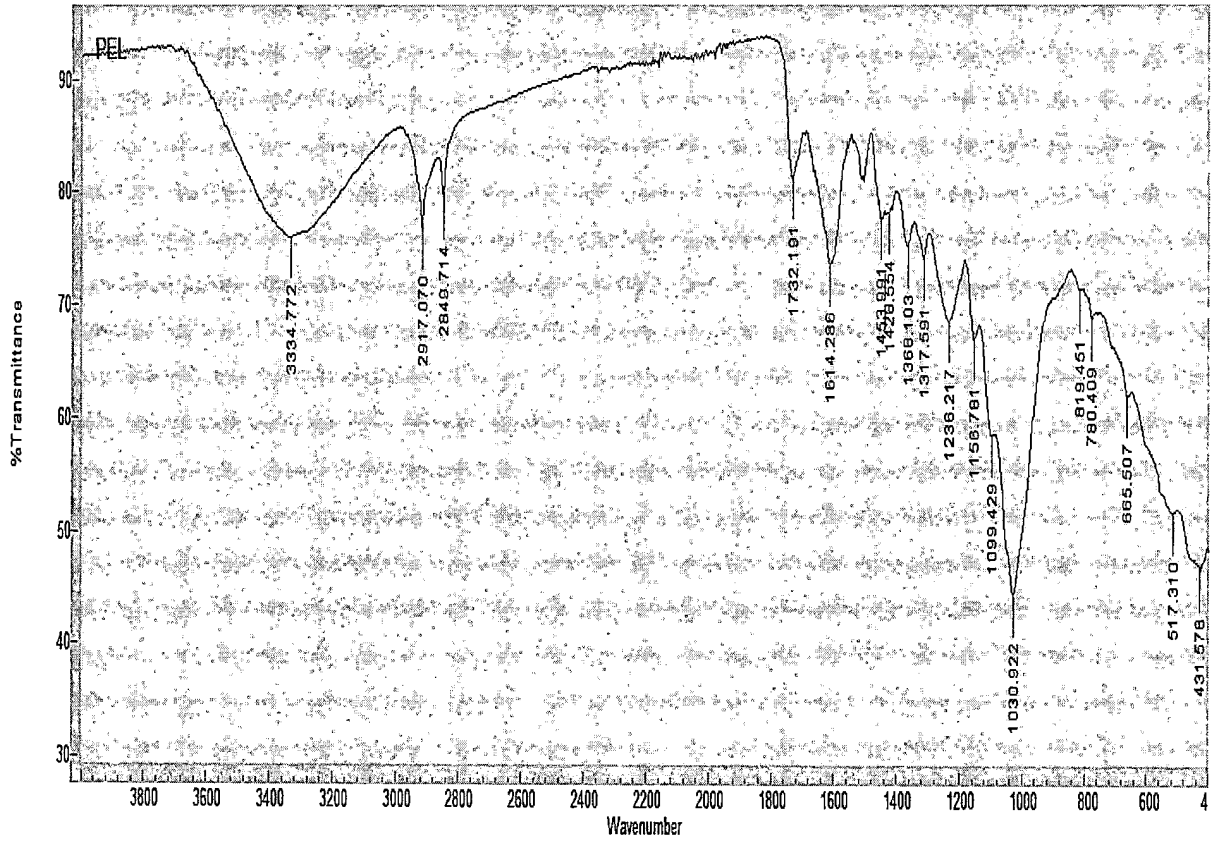


Figure 4 : Spectre Infra Rouge à Transformée de Fournier en mode de Réflectance Totale Atténuée de la biomasse.

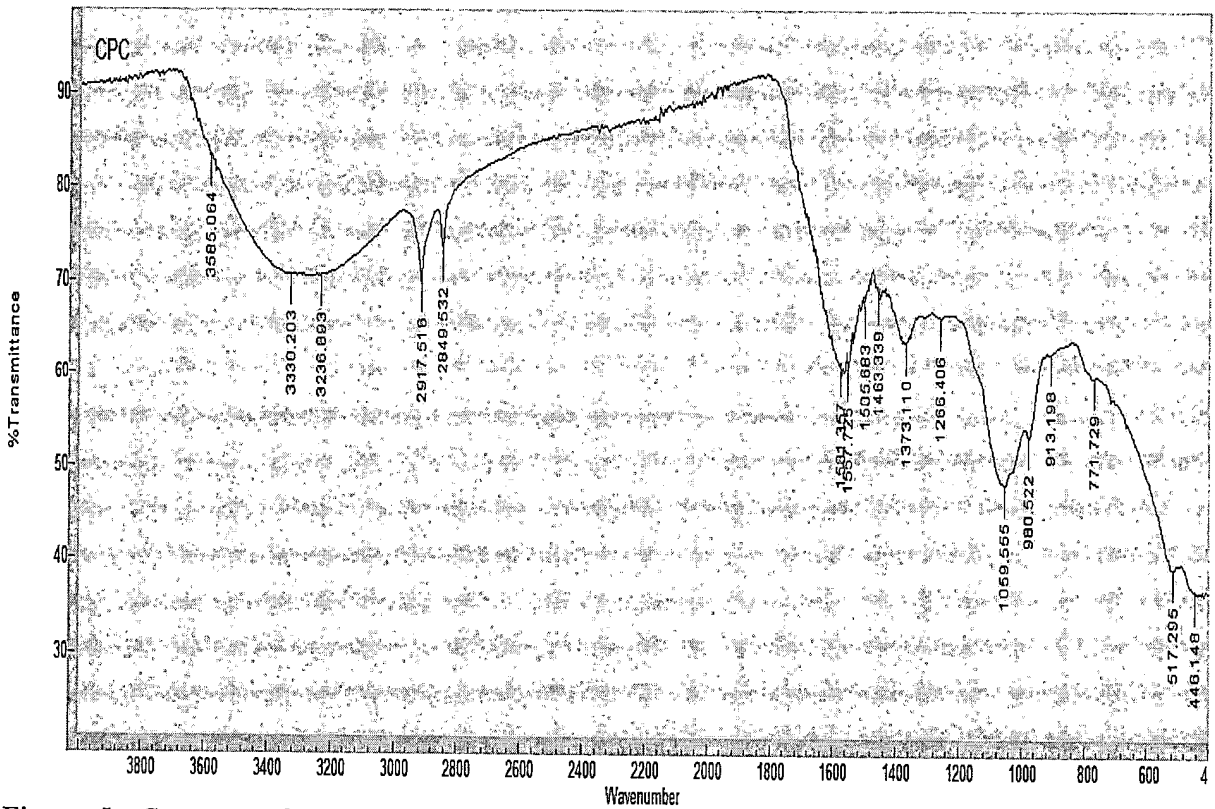


Figure 5 : Spectre Infra Rouge à Transformée de Fournier en mode de Réflectance Totale Atténuée du charbon actif.

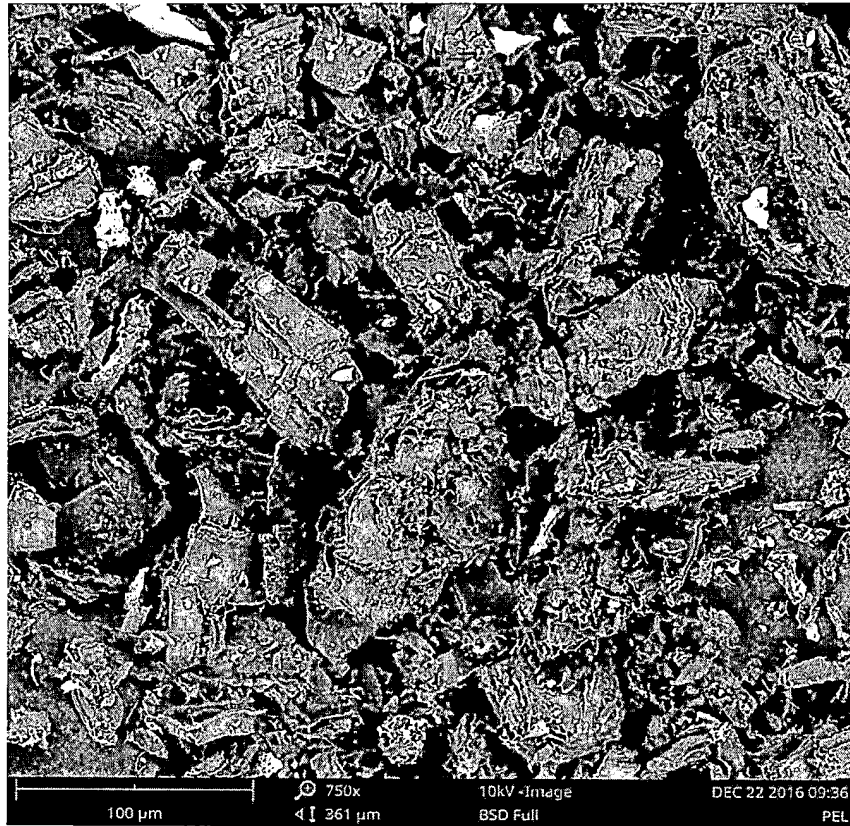


Figure 6 : Microscopie Electronique à Balayage de la biomasse.

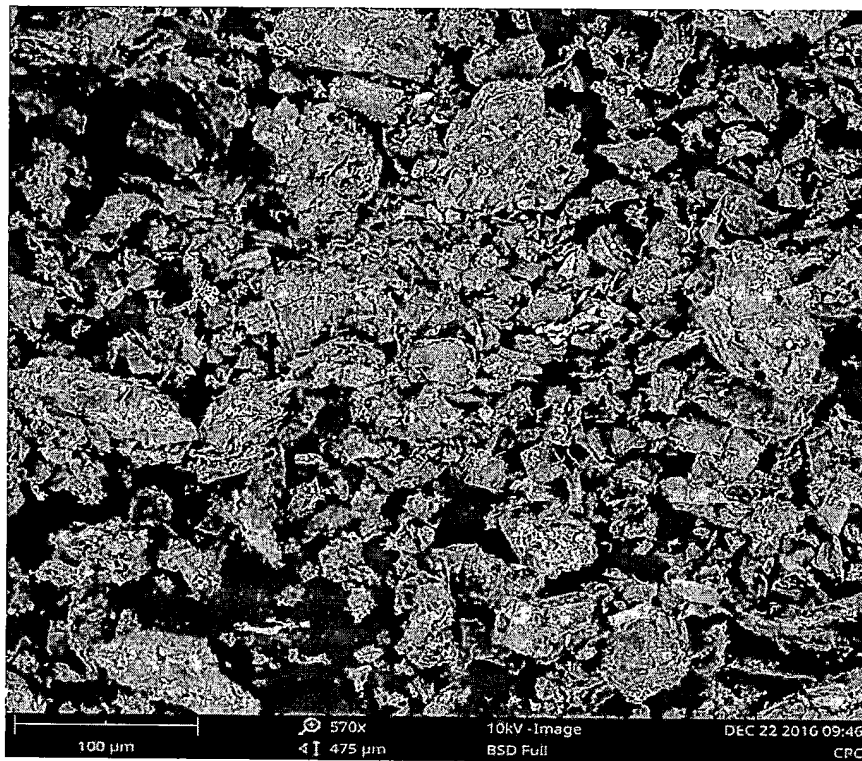


Figure 7 : Microscopie Electronique à Balayage du charbon actif.





**RAPPORT DE RECHERCHE 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*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
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	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C01B 32/00, C01B32/30	
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 : 12/09/2018
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  
3
- 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 (Couvrant 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)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

## Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

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

Nouveauté (N)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non

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) :

Aucun document de l'état de l'art cité D1-D2 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-3. Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 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 de la revendication 1 divulgue un procédé de préparation du charbon actif à partir de la biomasse de manioc (pelure de manioc) (cassava peels).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la présente demande utilise uniquement et spécifiquement la partie extérieure de la pelure de Manioc pour l'élaboration du charbon actif.

Le problème à résoudre par la présente demande peut être considéré comme la fourniture d'un charbon actif amélioré.

Le document D1 est silencieux quant à l'utilisation de la partie extérieure de la pelure et utilise la pelure de Manioc. Par conséquent, la solution proposée par la présente demande peut être considérée comme inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Vu que le fait d'utiliser la partie extérieure de la pelure de Manioc n'est pas divulgué explicitement dans D1 et/ou D2, et que la surface spécifique BET du charbon actif selon la présente demande est de  $2382 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  alors que la même surface selon D1 est de l'ordre de  $1100 \text{ à } 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ce qui prouve que l'utilisation de la partie extérieure de la pelure de Manioc uniquement a effectivement un effet supplémentaire.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 implique 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.