

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 44368 B1

(51) Cl. internationale :
C02F 1/28

(43) Date de publication :
28.10.2020

(21) N° Dépôt :
44368

(22) Date de Dépôt :
26.12.2018

(71) Demandeur(s) :
**UNIVERSITE HASSAN II, 19, RUE TARIK BNOU ZIAD, MERS SULTAN, BP 9167,
CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) :
**El Antri Said ; Hiyane Hasnaa ; Benkadour Saida ; Slimani Rachid ; Ouahabi Imane ; El
Haddad Mohammadine ; Kartah Badr Eddine ; Hmyene Abdelaziz ; Lazar Said**

(74) Mandataire :
NAHID HANANE

(54) Titre : **Cuir de vache : Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des
eaux usées**

(57) Abrégé : La présente invention s'intéresse à la valorisation des déchets des abattoirs
précisément le cuir de vache comme nouveau support solide d'adsorption pour le traitement
des eaux usées chargées en polluants inorganiques issues d'industrie d'exploitation
minière, traitement de surface, raffineries de minerai, tanneries, production de piles et de
métallisation ...

Cuir de vache : Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées

Hasnaa Hiyane^a, Saida Benkadour^a, Rachid Slimani^{a,b}, Imane Ouahabi^a,
Mohammadine El Haddad^c, Badr Eddine Kartah^d, Abdelaziz Hmyene^a, Said El
Antri^a, Said Lazar^a

^aLaboratoire de Biochimie, Environnement et Agroalimentaire, URAC 36, Université Hassan II-Casablanca, BP 146, 20650 Mohammedia, Maroc.

^bLaboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux et Environnement, ^dLaboratoire de Chimie des Plantes et de Synthèse Organique et Bioorganique, URAC 23, Université Mohamed V, BP 1014, Rabat, Maroc.

^cEquipe de Chimie Analytique et Environnement, Université Cadi Ayyad, BP 4162, 46000 Safi, Maroc.

Abrégé du contenu de l'invention

La présente invention s'intéresse à la valorisation des déchets des abattoirs précisément le cuir de vache comme nouveau support solide d'adsorption pour le traitement des eaux usées chargées en polluants inorganiques issues d'industrie d'exploitation minière, traitement de surface, raffineries de minerai, tanneries, production de piles et de métallisation ...

- L'application à l'adsorption des métaux lourds (Cuivre, Zinc, Nickel, ...)
- Régénération du support.

Mots clés : Cuir de vache, Activation, Métaux lourds, Adsorption, Régénération.

Description de l'invention

Dans ce présent brevet, nous valorisons le cuir de vache comme un nouveau support solide d'adsorption pour le traitement des eaux usées ainsi que nous évaluons sa capacité de rétention vis-à-vis aux polluants inorganiques (métaux lourds) issues d'industrie d'exploitation minière, traitement de surface, raffineries de minerai, tanneries, production de piles et de métallisation.

Le cuir de vache a été nettoyé du sang et d'autres saletés, salé immédiatement avec du sel marin, afin d'éviter les processus de dégradation et le développement de micro-organismes. Laisser sécher à l'air libre pendant plusieurs jours en éliminant partiellement l'eau. Après cette opération, le cuir de vache est séché dans un four à 70°C jusqu'à ce qu'il atteigne un poids constant. Après broyage, les petites particules obtenues sont calcinées pendant 4 heures à 525°C.

Le matériau est broyé de nouveau en une poudre fine de taille micro-millimétriques jusqu'à 250 µm et rincé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne 7 et ensuite séché pendant 24 heures à 105°C. Le matériau final est conservé dans un récipient en plastique et conservé dans un dessiccateur pour une utilisation ultérieure et est nommé Calcined Cow Leather (CCL) (c'est-à-dire le cuir de vache calciné).

La caractérisation de ce matériau a été réalisée par : analyse élémentaire chimique, spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse de la surface spécifique.

▪ Composition chimique de CCL

La composition chimique est déterminée par fluorescence X. Cette méthode d'analyse consiste à prélever une quantité précise du matériau puis 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 CCL montre une présence abondante de l'oxygène (65,5%) et du Carbone (21,5%) accompagnée de faibles quantités d'autres éléments comme le Calcium (2,71%), le Sodium (2,59%), le Phosphore (2,01), le chlore (1,71), le magnésium (1,32%), le Silicium (1,08%), le Soufre (0,728%), l'Aluminium (0,302%), le Fer (0,252%), le Potassium (0,142%), le Zinc (0,029%), le Strontium (0,019%), le Titanium (0,015%), l'Iode (0,009%), le Brome (0,005%) et le Cuivre (0,004%).

▪ Spectroscopie infrarouge de CCL

La figure 1 illustre le spectre d'absorption infrarouge de CCL, ainsi les données spectrales indiquent que l'ion de carbonate est identifié par la présence des pics autour de 2850 cm⁻¹ et 2300 cm⁻¹. La bande autour de 1030 cm⁻¹ est due à la présence de la silice.

- Diffraction des rayons X de CCL

Le diffractogramme DRX de l'échantillon CCL est présenté sur la figure 2. L'intensité des pics de diffraction principalement observés dans l'intervalle $2\theta = 30 - 40^\circ$ sont $20,8673^\circ$, $26,6418^\circ$, $27,4364^\circ$, $29,4410^\circ$, $31,5664^\circ$, $39,4772^\circ$, $45,3652^\circ$, $47,5004^\circ$, $48,5601^\circ$, $59,8923^\circ$ et $83,8580^\circ$. Ces derniers correspondent à ceux de la structure calcite et quartz.

- Caractérisation morphologique de CCL par microscope électronique à balayage

La morphologie d'échantillon adsorbant CCL a été observée 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 de l'adsorbant sont présentés sur la figure 3. Celle-ci montre que le matériau préparé à partir du cuir de vache présente une large distribution des grains de taille différente.

- Détermination de la surface spécifique de CCL par la méthode BET

Vu l'importance de la texture dans la réactivité d'un catalyseur, nous avons étudié la structure de celui-ci par adsorption de l'azote 77k selon la méthode de BET «Brunauer, Emmet, Teller». La mesure de la surface spécifique de notre adsorbant par cette méthode donne une valeur égale à $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pour ce faire, les expériences de biosorption en mode batch ont été réalisées dans des béchers de 250 mL contenant des volumes connus de solution Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} (100 mL) et de concentration fixe en métal (5 mg/L) en ajoutant à chaque bécher des quantités connues du CCL (50-250 mg) pour étudier l'effet biosorbant. Les solutions résultantes ont ensuite été agitées avec un agitateur magnétique à 600 tr/min avec un temps et une température appropriés, puis filtrées en utilisant un papier filtre Fioroni. Les filtrats résiduels de l'étape finale sont analysés par la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES).

L'effet du temps de contact entre l'adsorbant et les solutions a été observé en faisant varier la plage de temps de 0 à 240 min à un pH optimal et une concentration initiales en ions métalliques des solutions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} égale à 5 mg/L,

Les analyses des résultats d'adsorption sur les figures 4 et 5 montrent que notre matériau est un bon adsorbant vis-à-vis les métaux lourds étudiés. Ce qui nous emmène vers la valorisation de ce matériau en étudiant d'autres espèces chimiques par notre équipe de recherche pour l'épuration d'autres rejets liquides.

Revendications

- 1- Le procédé de préparation d'un matériau à base de cuir de vache, caractérisé par les étapes suivantes :
 - a- Nettoyage et séchage ;
 - b- Découpage de cuir en petits morceaux ;
 - c- Calcination ;
 - d- Broyage, lavage et séchage ;
 - e- Régénération après utilisation.

- 2- Procédé de fabrication d'un matériau à base de cuir de vache selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nettoyage, le séchage et le découpage de l'étape b se fait par sécateur après qu'il est nettoyer et saler pour arrêter la dégradation de la matière par les micro-organismes alors que le séchage se fait dans une étuve à une température de 70°C.

- 3- Le procédé de préparation d'un matériau à base de cuir de vache selon la revendication 2, caractérisé en ce que la calcination de l'étape c se fait dans un four à moufle à température de 525°C et ceci est maintenue à cette température pendant une durée de 4h.

- 4- Le procédé de préparation d'un matériau à base de cuir de vache selon la revendication 1, caractérisé en ce que la régénération de l'étape e se fait par calcination.

- 5- L'utilisation d'un matériau à base de cuir de vache préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 4 comme support naturel d'adsorption.

- 6- L'utilisation d'un matériau à base de cuir de vache préparé à partir d'un procédé selon les revendications 1 à 4 comme support d'épuration des rejets chargés par des métaux lourds (Cu, Zn, Ni) issus de l'industrie (tannerie, agricole, minière, raffinage du pétrole, plastiques, textiles, traitement de surface).

Annexes

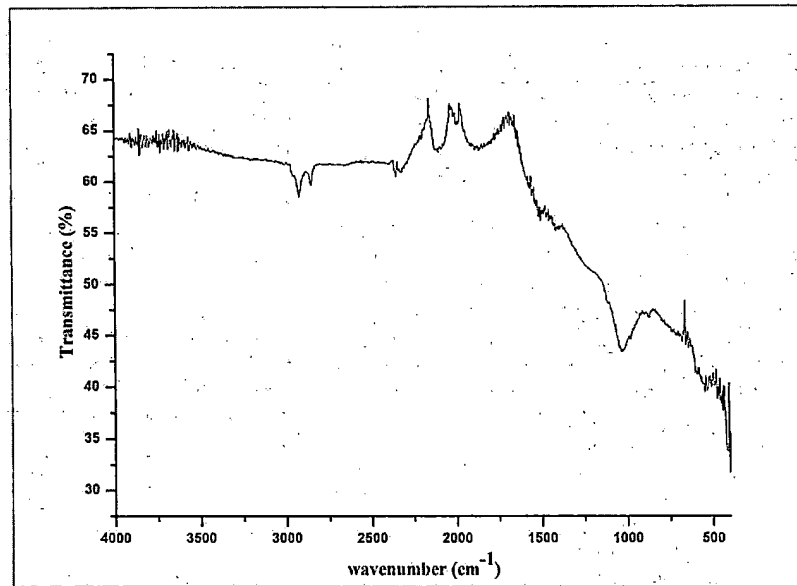


Figure 1 : Spectre infrarouge de CCL

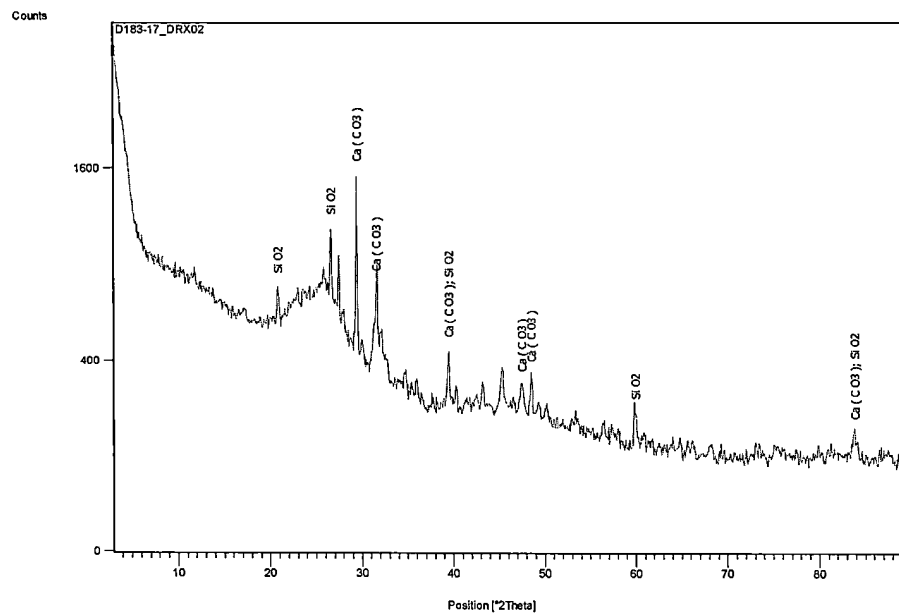


Figure 2 : Diffraction des rayons X de CCL

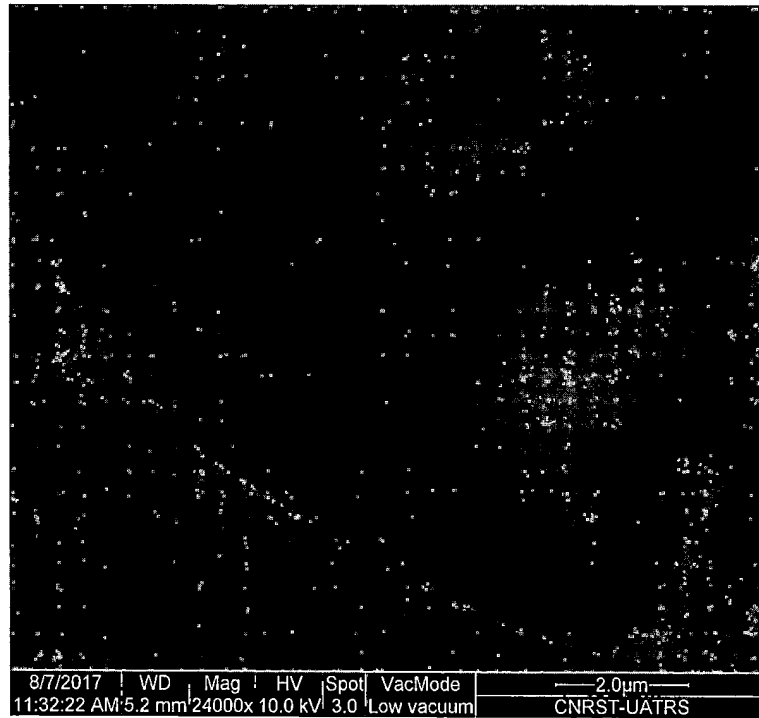


Figure 3 : Cliché MEB de CCL

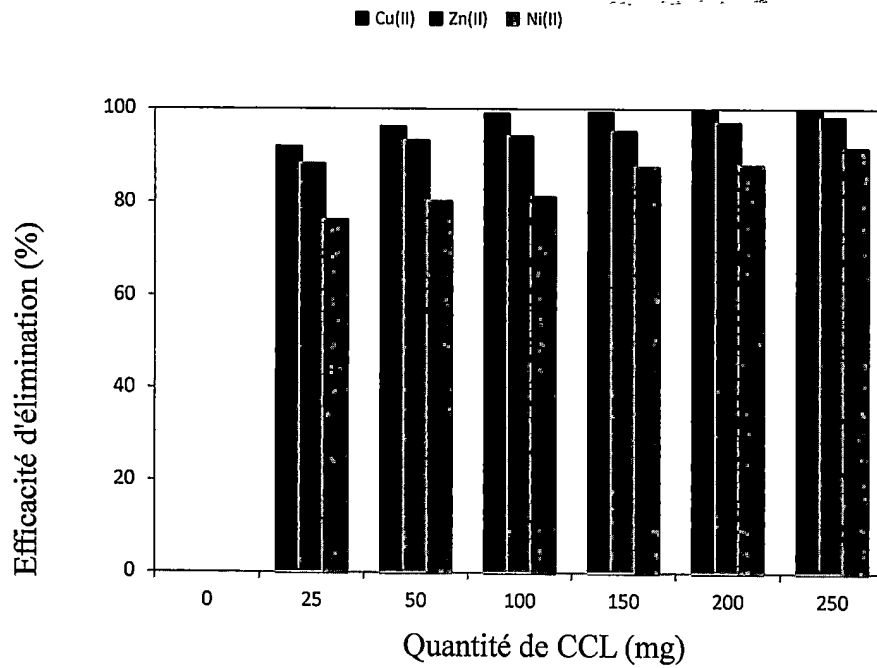


Figure 4 : Effet de la masse de l'adsorbant CCL sur l'adsorption de Cu, Zn, Ni

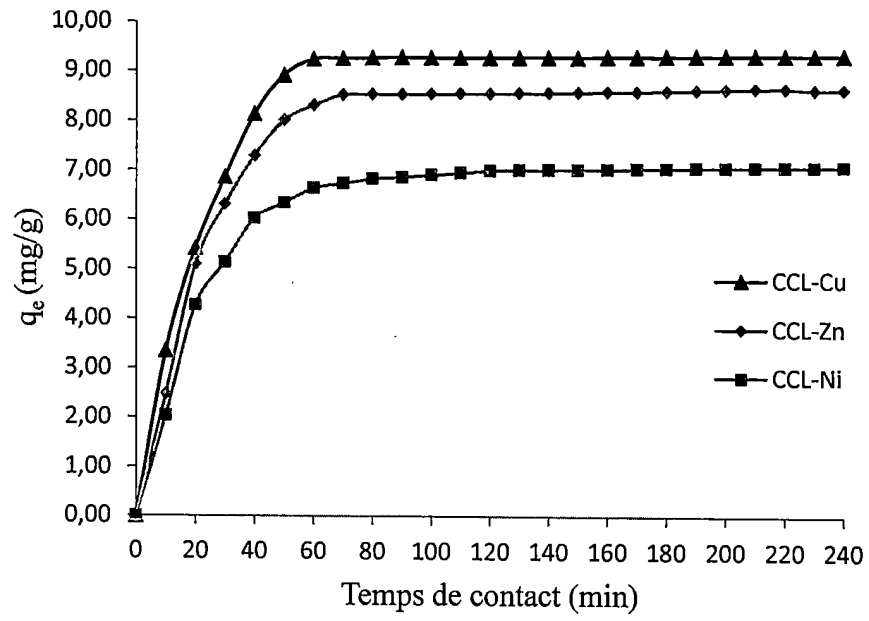


Figure 5 : Effet du temps de contact sur la quantité des métaux lourds adsorbée



**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 : 44368	Date de dépôt : 26/12/2018
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II	
Intitulé de l'invention : Nouveau support d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées	
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 forme et de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	 Date d'établissement du rapport : 28/02/2019
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 :

- Description
2 Pages
- Revendications
6
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J20/20, B01J20/30, C02F1/28, C01B32/324

CPC : B01J20/20, B01J20/30, C02F1/28, C01B32/324

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN108658071(A) ; HUANG YAQIN et al [CN] ; 2018-10-16 Document en entier	1-6
A	CN103145126(A) ; SHANDONG UNIVERSITY [CN] ; 2013-06-12 Document en entier	1-6
A	CN107138138(A) ; ZHANG YONGDE et al [CN] ; 2017-09-08 Document en entier	1-6
A	Luiz C.A. Oliveira et al "Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium" Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 344–347	1-6
A	Ismail Cem Kantarli et al "Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials" Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 348–356	1-6
A	Jiaojiao Kong, Qinyan Yue et al "Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation" Chemical Engineering Journal 221 (2013) 62–71	1-6

***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 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	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 : CN108658071 (A)

D2 : CN103145126 (A)

D3 : CN107138138 (A)

D4 : Luiz C.A. Oliveira et al "Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium". Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 344–347

D5 : Ismail Cem Kantarli et al "Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials". Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 348–356

D6 : Jiaojiao Kong, Qinyan Yue et al "Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation" Chemical Engineering Journal 221 (2013) 62–71

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-6, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé pour la préparation du charbon actif à partir des déchets de tannerie riche en chrome et en collagène. Ledit procédé comprend les étapes suivantes : 1) séchage et pulvérisation de la peau résiduelle riche en chrome (peau chromée), chauffage et élimination de l'huile, 2) carbonisation du produit obtenu dans l'étape 1), 3) activation du produit obtenu dans l'étape de carbonisation, 4) lavage à l'eau puis le séchage pour obtenir du carbone poreux à base de chrome.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le procédé comprend l'utilisation du cuir naturel et que le procédé ne comprend pas d'étape d'activation.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un adsorbant à base de cuir à l'état brute.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Partant des documents de l'art antérieur, l'homme du métier ne trouve aucune incitation lui permettant d'utiliser le cuir à l'état brut pour la préparation d'un adsorbant pour l'épuration des rejets chargés en métaux lourds tel que décrit dans la présente demande.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication indépendante 5 concerne l'utilisation du produit adsorbant préparé selon le procédé de la revendication 1. Par la suite, l'objet de la revendication 5 implique 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 2-4 et 6 satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

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.