

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 53059 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01J 20/00; B01J 20/24; B01J 20/00; B01J 20/24**
- (43) Date de publication : **30.12.2022**
- 
- (21) N° Dépôt : **53059**
- (22) Date de Dépôt : **21.04.2021**
- (71) Demandeur(s) : **Université Ibn Zohr, Quartier Riad Salam - BP : 32/S, Agadir, 80000 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Abdelhamid BAKKA ; Rachid MAMOUNI ; Khalid AZIZ ; Nabil SAFFAJ ; Aziza ROUDANI ; Ahmed AZRRAR ; Bouthayna KJIDAA**
- (74) Mandataire : **TOUALI Najat**
- 
- (54) Titre : **Les coquilles de Charonia lampas : Nouveau nano-support catalytique en synthèse organique hétérogène et sa nouvelle application comme biosorbant des pesticides et des colorants de textiles.**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne la valorisation des déchets à base des coquilles de Charonia lampas comme nano-support catalytique en synthèse organique hétérogène solideliquide et son application comme nouveau Bio-support d'adsorption pour le traitement des eaux usées industrielles et agricoles, en l'occurrence celles résultant de l'activité textile ainsi les eaux provenant des activités agricoles chargées en pesticides. L'application à des réactions de condensations type Cross-aldol L'application à des réactions d'addition de Michael L'application à des réactions du Knoevenagel L'application à l'adsorption des pesticides L'application à l'adsorption du jaune réactif 125 Le traitement thermique et/ou chimique des supports (Catalytiques / Adsorbants) La régénération des supports (Catalytiques/Adsorbants)

## Abrégé

La présente invention concerne la valorisation des déchets à base des coquilles de *Charonia lampas* comme nano-support catalytique en synthèse organique hétérogène solide-liquide et son application comme nouveau Bio-support d'adsorption pour le traitement des eaux usées industrielles et agricoles, en l'occurrence celles résultant de l'activité textile ainsi les eaux provenant des activités agricoles chargées en pesticides.

L'application à des réactions de condensations type Cross-aldol

L'application à des réactions d'addition de Michael

L'application à des réactions du Knoevenagel

L'application à l'adsorption des pesticides

L'application à l'adsorption du jaune réactif 125

Le traitement thermique et/ou chimique des supports (Catalytiques / Adsorbants)

La régénération des supports (Catalytiques/Adsorbants)

## **Les coquilles de Charonia lampas : Nouveau nano-support catalytique en synthèse organique hétérogène et sa nouvelle application comme biosorbant des pesticides et des colorants de textiles.**

### Description de l'invention

Les déchets de coquilles de Charonia lampas sont des sous-produits solides principaux de l'industrie de transformation de fruits de mer. La présence des déchets de ces coquilles au long des régions littorales présente également un problème majeur au niveau des stations balnéaires et peuvent être une source de nuisance aux vacanciers.

L'utilisation des coquilles de Charonia lampas pour la production des Bio-suppôts (catalyseurs/adsorbants) peut réduire la quantité de déchets à éliminer et réduire les coûts de l'obligation d'utiliser des réactifs coûteux de haute pureté.

Dans cette présente innovation, nous utilisons les coquilles de Charonia lampas comme nouveaux Bio-suppôts catalytiques solide en synthèse organique hétérogène solide-liquide. Et pour tester l'efficacité catalytique de nos catalyseurs, nous avons choisi comme modèle réactionnel; la réaction de Knoevenagel (Figure 3), la condensation Cross-aldol (Figure 4) et l'addition de Michael (Figure 5).

Ces Bio-matériaux sont utilisés aussi comme nouveaux Bio-suppôts d'adsorption solide pour le traitement des eaux usées chargées en pesticides et en colorants de textile.

Les coquilles de Charonia lampas ont été recueillies auprès du marché local de fruits de mer et auprès des unités industrielles de transformation des fruits de mer à la ville d'Agadir. La collecte de ces coquilles a été effectuée aussi au niveau de la zone côtière Cap Ghir à côté de cette ville.

Ces coquilles ont été lavées plusieurs fois avec l'eau de robinet puis traitées par une solution d'HCl 0,1 M, afin d'éliminer les impuretés et les dépôts de calcaire, et ensuite elles ont été rincées et séchées à l'étuve à 80°C pendant 24h. Les coquilles ont été par la suite broyées et divisées en trois parties ; la première partie a été calcinée, la deuxième a été traitée chimiquement et la troisième a subi un traitement chimique puis thermique.

La première partie du broyat a été traitée thermiquement à 900°C pendant 4h.

La deuxième partie a été traitée par une solution basique de NaOH 5% (w/v) à 70 °C pendant 5h. La température a été augmentée jusqu'à 100°C et maintenue pendant 1h. La nanopoudre obtenue a été rincée avec l'eau distillée jusqu'à pH 7 puis séchée à 60°C pendant 24h.

La troisième partie a subi un traitement combiné des deux traitements précédemment cités, en commençant par le traitement chimique suivi par le traitement thermique.

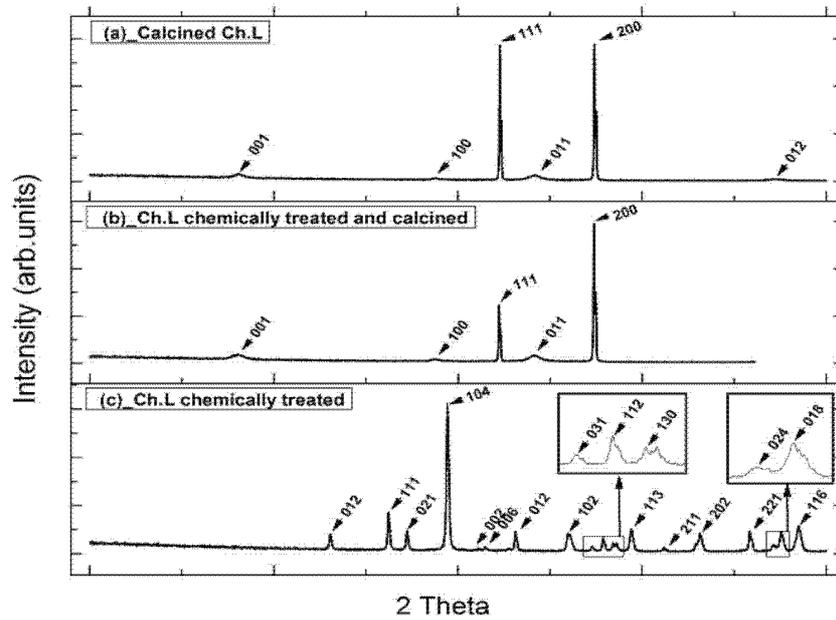
La caractérisation de ce bio-support a été faite par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (MEB/EDS). La figure 1 représente 3 spectres DRX correspondants aux 3 biomatériaux élaborés à partir des coquilles de charonia lampas. Le spectre du bio-matériau élaboré à base des coquilles calcinées « (a) » montre la présence d'une seule phase qui est la lime avec la formule chimique CaO représentée par deux pics majeurs situés à  $2\theta=32,28^\circ$  et  $37,45^\circ$ , respectivement. La base de données du programme HighScore plus a permis l'identification de cette phase en comparant les données expérimentales avec les données de la norme JCPDS N° 01-075-0264. Les paramètres cristallographiques montrent que le système cristallin est cubique (groupe d'espace : Fm-3m/N°225) avec des indices de Miller 111 et 200 respectivement pour les deux pics. Le dépouillement du spectre DRX de l'échantillon qui correspond aux coquilles de charonia lampas traitées chimiquement puis calcinées « (b) » révèle la présence d'un bio-matériau avec les mêmes caractéristiques du celui préparé par calcination. En effet, le spectre montre qu'il est constitué d'une seule phase dite lime (CaO) avec deux pics majeurs situés à  $2\theta=32,22^\circ$  et  $37,38^\circ$ , respectivement. La comparaison des données expérimentales avec les données de la norme JCPDS N° 01-070-4068 indique qu'il s'agit également d'un système cubique (Fm-3m/N°225) avec des indices de Miller 111 et 200, respectivement. Le diffractogramme de notre nanomatériau préparé par traitement chimique des coquilles de charonia lampas « (c) » illustre un spectre présentant une seule phase qui est la calcite (CaCO<sub>3</sub>) avec un pic majeur situé à  $2\theta=29,41^\circ$ . L'identification de cette phase est obtenue en comparant les résultats expérimentaux avec les données de la norme JCPDS N° 01-083-0577. Cette base de données montre que le système cristallin met en place est rhomboédrique avec un groupe d'espace de R-3c (N° 167) et des indices de Miller de 104. La figure 2 présente l'analyse MEB couplée à l'EDS des biomatériaux à base des coquilles de charonia lampas. L'analyse par spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie indique la présence de trois éléments majeurs qui sont le Ca, O et C pour les trois biomatériaux. Nous notons également la détection des quelques traces de Na et S pour le biomatériau élaboré par traitement chimique et aussi un pourcentage plus élevé de carbone. Ces résultats confirment les conclusions tirées par l'analyse DRX. L'imagerie MEB montre la présence d'une surface granulaire hétérogène contenant des mésopores de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre ce qui étend la surface spécifique des biomatériaux et augmente leurs rendements lorsqu'ils soient utilisés comme support catalytique ou d'adsorption.

## Revendications

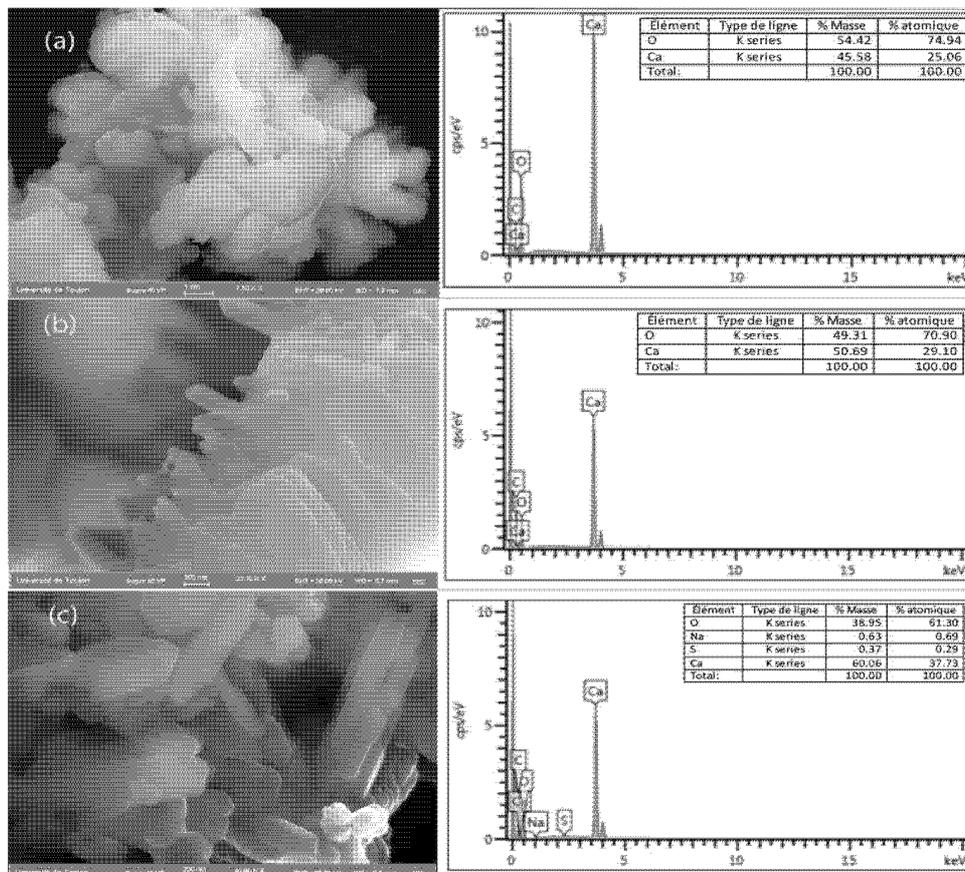
1. Le procédé de préparation de ces nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas caractérisé en ce qu'il s'effectue selon les étapes suivantes :
  - A. 1<sup>er</sup> support : Traitement thermique
    - a- Lavage pour éliminer les dépôts ;
    - b- Séchage et broyage ;
    - c- Traitement thermique à 900°C ;
    - d- Régénération après utilisation ;
  - B. 2<sup>ème</sup> support : Traitement chimique
    - a- Lavage pour éliminer les dépôts ;
    - b- Séchage et broyage ;
    - c- Traitement thermochimique ;
    - d- Lavage et séchage ;
    - e- Régénération après utilisation ;
  - C. 3<sup>ème</sup> support : Traitement chimique puis thermique
    - a- La revendication B ;
    - b- Traitement thermique à 900°C ;
    - c- Régénération après utilisation ;
2. Procédé de préparation d'un nanomatériau à base des coquilles de Charonia lampas selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination des dépôts à l'étape a pour les trois supports se fait en présence d'HCl (0,1M) suivi par un lavage avec l'eau distillée.
3. Procédé de préparation d'un nanomatériau à base des coquilles de Charonia lampas selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermochimique de l'étape B.c se fait en présence d'une solution alcaline de NaOH 5(w/v) à 70°C pendant 5 h, la température serait augmentée jusqu'à 100°C et maintenue pendant 1h. Le précipité blanc ainsi obtenu est lavé avec l'eau distillée puis séché dans une étuve à une température allant de 60 à 80°C.

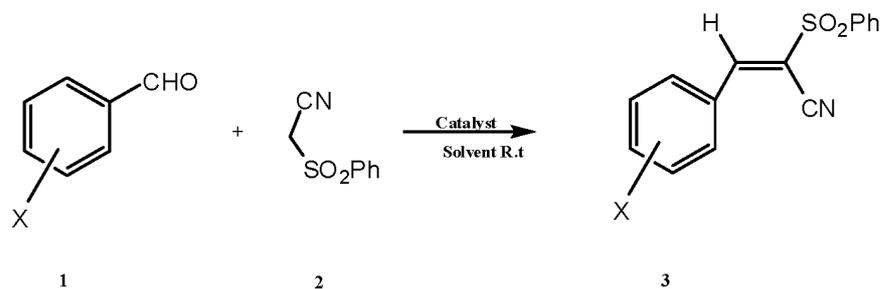
4. Procédé de préparation d'un nanomatériau à base des coquilles de Charonia lampas selon la revendication 1, caractérisé en ce que le lavage de l'étape **B.d** se fait par l'eau distillée jusqu'à neutralisation des eaux de lavage.
5. Procédé de préparation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas selon la revendication 1 caractérisé en ce que la régénération des étapes **A.d, B.e, C.c** se fait par lavage à l'éthanol suivi par calcination à 400°C pendant 1h.
6. Utilisation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas, selon les revendications 1 jusqu'à 5, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des procédés comme Bio-soutports catalytiques.
7. Utilisation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas, selon les revendications 1 jusqu'à 5, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des procédés comme soutports d'adsorption.
8. Utilisation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas, selon la revendication 6, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des procédés comme Bio-soutports catalytiques solide à caractère basique pour être utilisés dans des réactions catalytiques dans les domaines pharmaceutique, cosmétique, parachimique et agroalimentaire.
9. Utilisation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas, selon la revendication 8, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des procédés comme soutports catalytiques solide à caractère basique dans la réaction de Knoevenagel, la condensation de Cross-aldol et l'addition de Michael.
10. Utilisation des nanomatériaux à base des coquilles de Charonia lampas, selon la revendication 7, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des procédés comme Bio-soutports pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie de textile et de l'agriculture chargées en pesticides.

**Figure 1:** Diffraction des rayons X des bio-matériaux à base des coquilles de Charonia lampas (Ch.L = Charonia lampas)

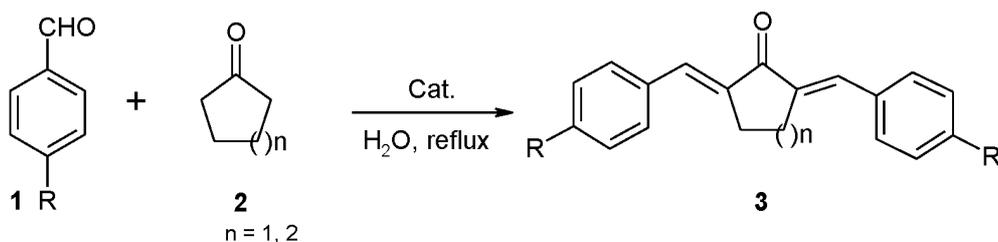


**Figure 2:** Analyse MEB couplée à l'EDS des bio-matériaux à base des coquilles de Charonia lampas : (a) Ch.L calciné, (b) Ch.L traité chimiquement puis calciné et (c) Ch.L traité chimiquement

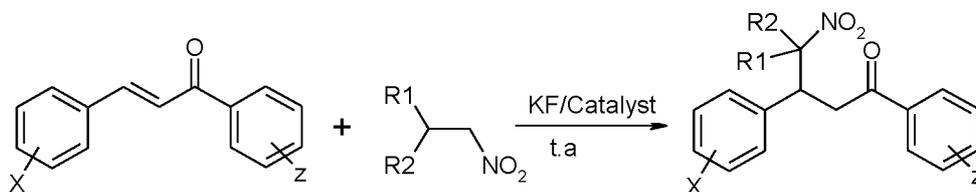


**Figure 3.** Réaction de Knoevenagel catalysée par les coquilles de *Charonia lampas* traitées.

X: NO<sub>2</sub>, OMe, Me, OH, Cl, F  
Rdt 96-70 % (2-5 min)

**Figure 4.** Condensation de Cross-aldol catalysée par les coquilles de *Charonia lampas* traitées

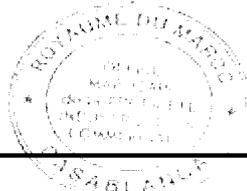
R = H, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl  
Rdt 99-90 % (1-5 min)

**Figure 5.** Addition de Michael catalysée par des coquilles de *Charonia lampas* traitées.

X= H, 3-NO<sub>2</sub>, 4-Cl, 4-Me, 4-MeO  
Z= H, 3-NO<sub>2</sub>, 4-Cl, 4-Me, 4-MeO  
R1=H, Me  
R2=H, Me

Rdt 98-65 % (10min-30min)

**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)

|   |  |
|---|--|
| <b>Renseignements relatifs à la demande</b>   |  |
| N° de la demande : 53059  | Date de dépôt : 21/04/2021   |
| Déposant : Université Ibn Zohr  |  |
| Intitulé de l'invention : Les coquilles de Charonia lampas : Nouveau nano-support catalytique en synthèse organique hétérogène et sa nouvelle application comme biosorbant des pesticides et des colorants de textiles.   |  |
| 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 <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , 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: Abdelfettah EL KADIRI  | Date d'établissement du rapport : 01/10/2021   |
| 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  
3 Pages
- Revendications  
1-10
- Planches de dessin  
2 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J20/00, B01J20/24

CPC : B01J20/00, B01J20/24

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

| Catégorie* | Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | N° des revendications visées |
|------------|--|------------------------------|
| A          | RU2013120C1 • 1994-05-30 • UK G AKTSIONERNYJ KONSORTSIUM [UA]              | 1-10                         |
| A          | CA2488981A1 (C) • 2005-06-15 • ROHM & HAAS [US]                            | 1-10                         |
| A          | JP2006314924A • 2006-11-24 • AMAKO KOGYO KK                                | 1-10                         |
| A          | CN1311050A • 2001-09-05 • REN QINGYUN [CN]                                 | 1-10                         |

**\*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 4 : Remarques de forme et de clarté***- Remarques de clarté*

L'objet des revendications 1-10 n'est pas conforme à l'Article 35 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13. En effet l'objet des revendications 1-10 n'est pas clair. Les étapes du procédé ne sont pas clairement définies, on se pose la question s'il s'agit d'un seul support/et son procédé d'obtention ou trois supports/procédés. S'il s'agit de trois supports différents, cela peut conduire à un problème d'unité d'invention.

Les revendications 6-10 se rapportent dans leurs formes à des revendications d'utilisation alors que l'objet revendiqué se rapporte à un procédé.

Ainsi, le demandeur est invité à clarifier et remédier à ces irrégularités pour mieux protéger son invention.

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

|                          |  |            |
|--------------------------|--|------------|
| Nouveauté                | Revendications 1-10<br>Revendications aucune | Oui<br>Non |
| Activité inventive       | Revendications 1-10<br>Revendications aucune | Oui<br>Non |
| Application Industrielle | Revendications 1-10<br>Revendications aucune | Oui<br>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 : RU2013120C1  
 D2 : CA2488981A1 (C)  
 D3 : JP2006314924A  
 D4 : CN1311050A

**1. Nouveauté**

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-10, par conséquent, l'objet des revendications 1-10 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**

Le document D1, divulgue un procédé de préparation d'un adsorbant comprenant la carbonisation d'une coque imprégnée de noyaux de fruits et de noix à une température élevée et l'activation du carbonisat à la vapeur, caractérisé en ce que les carbonisations sont soumises à une coque imprégnée de chlorure de sodium (traitement chimique) et la carbonisation (traitement thermique) est réalisée avec une élévation continue de la température dans la plage de 300 à 600 °.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le nanomatériau est préparé à la base de la coquille de charonia lampas.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'une méthode alternative de préparation d'un support d'adsorption.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que l'homme de métier ne trouve aucune incitation des documents D1-D4, seuls ou combinés, lui permettant d'utiliser les coquilles de charonia lampas pour la préparation d'un support d'adsorption telle que revendiqué par la demande.

L'objet de la revendication 1 (sous réserve des remarques de clarté : Cadre 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.

L'objet des revendications dépendantes 2-10 (sous réserve des remarques de clarté : Cadre 4) implique également une 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.