

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 53767 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01J 27/00; B01J 27/04; B01J 27/02**
- (43) Date de publication : **28.04.2023**
-
- (21) N° Dépôt : **53767**
- (22) Date de Dépôt : **13.07.2021**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE CHOUAÏB DOUKKALI, Bv. JABRANE KHALIL JABRANE. BP: 299 ELJADIDA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **BAKASSE Mina ; HATIMI Badreddine ; NASRELLAH Hamid ; JOUDI Meryeme ; MOULDAR Jihan ; HAFDI Houyem**
- (74) Mandataire : **SAHABI MOHAMED**
-
- (54) Titre : **Matériau composite à base des cendres de pyrrhotite pour le traitement des rejets textiles par photodégradation**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un nouveau matériau photocatalyseur synthétisé à partir du dopage des cendres de pyrrhotite par l'argent, servant comme matériau photocatalyseur dans l'élimination d'un mélange de quatre colorants textiles, notamment le Bleu de Méthylène, l'Indigo Carmine, le Réactive Red 141 et le Disperse Bleu 79 ainsi que le traitement des rejets textiles.

Titre de l'invention

Matériau composite à base des cendres de pyrrhotite pour le traitement des rejets textiles par photodégradation

Abrégé/ Résumé

La présente invention concerne un nouveau matériau photocatalyseur synthétisé à partir du dopage des cendres de pyrrhotite par l'argent, servant comme matériau photocatalyseur dans l'élimination d'un mélange de quatre colorants textiles, notamment le Bleu de Méthylène, l'Indigo Carmine, le Réactive Red 141 et le Disperse Bleu 79 ainsi que le traitement des rejets textiles.

Description de l'invention

Domaine technique

La présente invention concerne le domaine de traitement des eaux usées. Plus particulièrement, l'épuration des eaux usées textiles comprenant un ou plusieurs colorants textiles.

Etat d'art (contexte)

L'industrie textile est considérée comme l'un des secteurs les plus polluants en termes de composition des effluents et de volume des rejets générés. Les colorants émergent progressivement comme une classe de substances organiques anthropiques qui constituent une menace sérieuse pour l'environnement. Le rejet des eaux colorées dans les eaux réceptrices peut être toxique pour la vie aquatique. D'autre part, ils peuvent être mutagènes et cancérigènes et peuvent causer de graves dommages aux êtres humains, comme un dysfonctionnement d'organes comme les reins. Même la présence de très faibles concentrations de colorants (moins de 1 mg / L) dans l'effluent est considérée comme indésirable et doit être éliminée avant que les eaux usées puissent être rejetées dans l'environnement.

Le procédé de photodégradation est l'une des méthodes les plus efficaces et largement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux usées industrielles car elle est efficace et simple. La photocatalyse hétérogène est en train de devenir une technique utilisée à grande échelle afin d'atténuer la pollution de l'environnement due aux effluents industriels. Parmi les divers photocatalyseurs largement utilisés pour le traitement des eaux usées, le dioxyde de titane (TiO_2) et le dioxyde de zinc (ZnO) en raison de leurs capacités oxydantes élevées, de leurs stabilités chimiques et de leur disponibilité. Cependant, les photocatalyseurs à un seul composant peuvent limiter la réponse aux rayons UV. Les nanocomposites hybrides, basés sur la combinaison de plusieurs matériaux semi-conducteurs, ont été largement appliqués à la photodégradation des polluants organiques. Puisque l'utilisation des nanocomposites hybrides favorise la production et la séparation de paires de porteurs de charge, et par conséquent les propriétés de photocatalyse peuvent être potentiellement améliorées.

D'autre part, les organisations du monde entier demandent que la gestion des déchets soit transformée en une gestion durable des matériaux qui intègre les principes de l'économie

circulaire. Transformer les déchets en un matériau utile peut être l'une des clés d'une économie circulaire, ce qui représente la nouveauté de notre matériau, valoriser un déchet de l'industrie du phosphate, et le réutiliser comme base pour notre photocatalyseur dédié à l'élimination des colorants, ce qui est prometteur en termes de générer des applications à valeur ajoutée pour les cendres de pyrrhotite.

Nous décrivons une méthode simple de synthèse d'argent dopé sur les cendres de pyrrhotite qui sera utilisé comme catalyseur pour l'élimination des colorants.

Description détaillée de l'invention :

Le but de la présente invention est de préparer un matériau catalyseur à base des cendres de Pyrrhotite et l'argent permettant d'éliminer les colorants textiles anioniques, cationiques et disperses dans une solution aqueuse, ainsi la méthode de synthèse du dit matériau et son mode d'utilisation.

Mode de réalisation 1

La synthèse de matériau photocatalyseur se déroule comme suit :

- Préparation du Mélange 1 (M_1) : Dissoudre une quantité des cendres de pyrrhotite (CP) dans une solution contenant 50% en volume d'AgNO₃ (0,05 M) et 50% en volume l'éthanol (Pure) tel que le rapport massique CP:AgNO₃ entre 943:1 et 3:1 puis agiter le mélange pendant 1 h.
- Préparation du Mélange 2 (M_2) : dissoudre l'acide ascorbique C₆H₈O₆ dans de l'eau distillée avec un rapport massique acide ascorbique:eau entre 1:22 et 1:228 est agitée jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
- Préparation du Mélange 3 (M_3) : ajouter goutte à goutte M_2 à M_1 sous agité, les volumes de M_2 et M_1 sont choisis de tel façon que le rapport massique AgNO₃:C₆H₈O₆ soit entre 1 :1.9 puis agiter le mélange pendant 1 h.
- Préparation de matériau photocatalyser : Récupérer le précipité solide en suspension présent dans M_3 par centrifugation ou filtration puis laver le précipité avec de l'eau déminéralisée, puis sécher à 60 ° C pendant 1h.

Mode de réalisation 2

Le matériau photocatalyseur est caractérisé par plusieurs techniques :

Le modèle de diffraction des rayons X obtenu pour les cendres de pyrrhotite dopé par l'argent (Figure 1) montre l'existence des pics à 38.14° et 44.31° caractéristique de l'Ag, ce qui confirme la formation d'argent métallique à la surface des cendres de pyrrhotite. Tandis que les réflexions à $33,2^\circ$, $35,3^\circ$, $48,7^\circ$, $54,2^\circ$ représentent les phases de l'Hématite Fe_2O_3 .

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été également utilisée, la figure 2 montre les spectres infrarouges obtenus pour la synthèse chimique de la pyrrhotite catalyseur. Le pic autour de 3500 cm^{-1} est lié à la vibration d'étirement des groupes OH et la bande FTIR à 1500 cm^{-1} pourrait être attribuée à l'interaction entre les particules Ag et les cendres de pyrrhotite.

La figure 3 représente le spectre EDX du photocatalyseur. On observe un signal électrique intense correspondant à l'oxygène avec un pourcentage atomique de 68.06%, des signaux caractéristiques attribués à l'élément fer, soufre, silice, aluminium et du magnésium avec des pourcentages atomiques de 6.44, 2.86, 5.05, 3.73, et 0.71% respectivement. La présence de ces éléments est due à l'Hématite et la kaolinite présente dans les cendres de pyrrhotite. On observe aussi la présence des pics d'argent avec des pourcentages atomiques de 1.78 ce qui prouve le greffage d'argent sur la surface des cendres de pyrrhotite.

Mode de réalisation 3 :

La capacité d'élimination des colorants dans une solution aqueuse par le matériau photocatalyseur a été testée sur un mélange de quatre colorants textiles ; le Bleu de Méthylène, l'Indigo Carmine, le Réactive Red 141 et le Disperse Bleu 79.

Le teste de capacité d'élimination des colorants par le dit matériau a été effectué par un protocole de laboratoire qui simule l'ensemble des étapes du procédé de photocatalyse. Le protocole comprenne les étapes suivantes :

- Préparation de solution A3 : Dissoudre dans l'eau distillée les colorants : le Bleu de Méthylène, l'Indigo Carmine, le Réactive Red 141 et le Disperse Bleu 79 selon les concentrations 10mg/L, 20mg/L, 20mg/L, et 50mg/L respectivement.
- Réalisation de la Mesure B3: Mesurer l'absorbance de la solution A3 par un spectrophotomètre UV-Vis et enregistrer le spectre d'absorbance Figure 6.
- Préparation du mélange C3 : Verser une quantité précise du photocatalyseur dans la solution A3.
- L'adsorption : Maintenir le mélange C sous agitation pendant 1h qui correspond à la

saturation de l'adsorbant pour assurer l'adsorption du maximum des colorants le mélange. Après adsorption le mélange obtenu est noté mélange D3.

- La photodégradation : Introduire le mélange D3 dans le récipient (51) du réacteur photocatalytique (Figure 4), et agité par agitateur magnétique (52) pendant une durée minimale qui correspond à la saturation de catalyseur sous l'effet des radiations UV générées par les lampes (53) Après photodégradation le mélange obtenu est noté mélange F3.
- Réalisation de la Mesure G3 : séparer le liquide et le solide d'un échantillon (~5 ml) du mélange F3 par une méthode de séparation liquide-solide tel que la filtration ou centrifugation, puis mesurer l'absorbance de surnageant (liquide d'échantillon du mélange F3) par un spectrophotomètre UV-Vis et enregistrer le spectre d'absorbance. La figure représente une image de la solution colorant après une photodégradation (mélange F3).

Mode de réalisation 4 :

Comme indiqué dans le mode de réalisation 3, le rendement d'élimination des colorants dans le mélange des colorants par la photodégradation sur les cendres de pyrrhotite dopés par l'argent a été effectué par une mesure d'absorbance des rayons UV-Vis (Figure 6).

Les courbe d'absorbance dans la Figure 6 montre que le traitement par les cendres de pyrrhotite dopés par l'argent a permis d'éliminer les colorants textiles par la photocatalyse avec un taux supérieur à 98%. Les images des échantillons (Figure 6) confirment les résultats mesurés par le spectrophotomètre UV-Vis.

Ces résultats prometteurs indiquent que le photocatalyseur synthétisé (CP/Ag) est capable d'éliminer quatre types de colorants textiles.

Mode de réalisation 5 :

La capacité d'élimination des colorants dans une solution aqueuse par le matériau photocatalyseur a été testée sur un rejet textile réel.

L'efficacité de procédé a été testée sur un rejet textile d'une industrie de fabrication de prêt à porter situé à Casablanca-Maroc. Le protocole de fonctionnement de la photodégradation comprend les étapes suivantes :

- Réalisation de mesure A5 : Mesurer les paramètres physicochimiques initiaux du rejet industriel (figure 7).

- Réalisation de la Mesure B5 : Mesurer l'absorbance de la solution A3 par un spectrophotomètre UV-Vis et enregistrer le spectre d'absorbance Figure 8.
- Préparation du mélange C5 : Verser une quantité précise du photocatalyseur dans la solution A5.
- L'adsorption : Maintenir le mélange C5 sous agitation pendant 1h qui correspond à la saturation de l'adsorbant pour assurer l'adsorption du maximum des colorants le mélange. Après adsorption le mélange obtenu est noté mélange D5.
- La photodégradation : Introduire le mélange D5 dans le récipient (51) du réacteur photocatalytique (Figure5), et agité par agitateur magnétique (52) pendant une durée minimale qui correspond à la saturation de catalyseur sous l'effet des radiations UV générées par les lampes (53) Après photodégradation le mélange obtenu est noté mélange F5.
- Séparation solide-liquide : séparer le liquide et le solide d'un échantillon du mélange F5 par une méthode de séparation liquide-solide tel que la filtration ou centrifugation, puis récupérer le surnageant qui noté G5
- Réalisation de la Mesure H5 : mesurer l'absorbance de surnageant de G5 par un spectrophotomètre UV-Vis et enregistrer le spectre d'absorbance. La figure 6 représente une image de la solution colorant après une photodégradation (mélange F5)
- Réalisation de mesure I5 : Mesurer les paramètres physicochimiques de G5 (figure 7).

Mode de réalisation 6 :

Nous avons testé notre photocatalyseur pour le traitement d'un rejet textile réel. Les paramètres physicochimiques mesurés sont le pH par un pH-mètre, la conductivité par un conductimètre, la turbidité par un turbidimètre, la demande chimique en oxygène (DCO) en suivant le mode opératoire de la norme française NF T90-101, la demande biologique en oxygène (DBO₅) selon le mode opératoire de la norme française NF 5815-1 et l'absorbance par un spectrophotomètre UV-Vis. Le calcul de ces paramètres permet de connaître le rendement d'élimination des colorants ainsi que d'autres éléments présents dans le rejet tel que les ions, surfactants et savons.

Les résultats de traitement du rejet par le procédé de photocatalyse montrent une augmentation du pH de 5.86 à 7.31, la conductivité de 2,7 à 1,6 ms/cm, la turbidité de 89,5 à 1,59 NTK, de la DCO de 2285 à 900 mg O₂/L, de BOD₅ de 12300 à 22 mg O₂/L et une

diminution totale d'absorbance.

En comparant les paramètres physico-chimiques, nous remarquons que tous les paramètres ont été réduits en utilisant notre photocatalyseur. Cela prouve l'efficacité de notre matériau dans l'élimination de différents types de substances présentent dans un rejet textile.

Description des figures

Figure 1 représente un diffractogramme obtenu par la caractérisation du matériau catalyseur à base des cendres de pyrrhotite et l'argent par diffraction des Rayons X (DRX) à différents pourcentages de dopage.

Figure 2 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau catalyseur à base des cendres de pyrrhotite et l'argent par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Figure 3 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau catalyseur à base cendres de pyrrhotite et l'argent par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Figure 4 représente un spectre obtenu par la caractérisation du matériau catalyseur à base cendres de pyrrhotite et l'argent par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Figure 5 représente le schéma du réacteur photocatalytique conçu pour la photodégradation des polluants par lumière UV, Le récipient de solution coloré (51) est positionné au centre du réacteur sur un agitateur magnétique (52) et entouré de trois lampes UVA (53) équidistantes du récipient

Figure 6 représente une image du mélange des colorants à l'état initial, après la photodégradation par le catalyseur synthétisé ainsi que les graphes d'absorbance UV-Vis correspondants.

Figure 7 représente les paramètres physicochimiques du rejet industriel textile à l'état initial, après photodégradation par le catalyseur élaboré.

Figure 8 représente un spectrophotomètre UV-Vis à l'état initial, et après photodégradation par le catalyseur élaboré ainsi les images correspondantes.

Revendications

- 1- Un matériau photocatalyseur comprenant des cendres de pyrrhotite dopé par un métal.
- 2- Le matériau photocatalyseur comme revendiqué dans les revendications 1 caractérisé en le matériau choisis parmi les cendres de pyrrhotite sont dopés par un métal de type argent.
- 3- Une méthode de préparation d'un matériau photocatalyseur dont l'invention consiste en un mélange en solution d'un composé métallique, des cendres de pyrrhotite et une solution acide.
- 4- La méthode de préparation du matériau photocatalyseur comme revendiqué dans la revendication 3 caractérisée en le composé métallique est le nitrate d'argent AgNO_3 , et l'acide est l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- 5- La méthode de préparation de matériau photocatalyseur comme revendiqué dans la revendication 3 ou 4 est caractérisée en un mélange en solution, nitrate d'argent AgNO_3 , de cendres de pyrrhotite et d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ comprennent les fractions massiques cendres de pyrrhotite: AgNO_3 entre 943:1 et 3:1 et la fraction massique $\text{AgNO}_3:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ soit 1:1.9.

Planches et figures

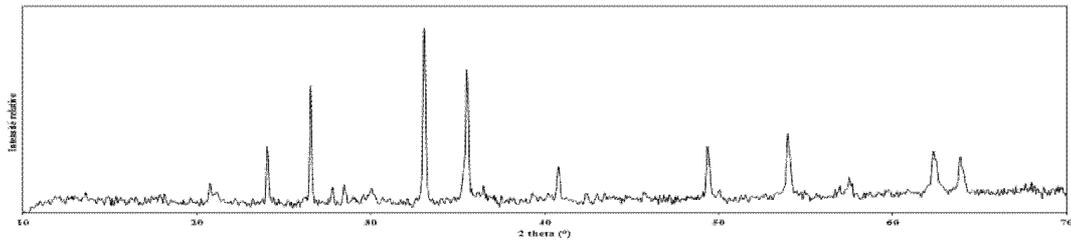


Figure 1

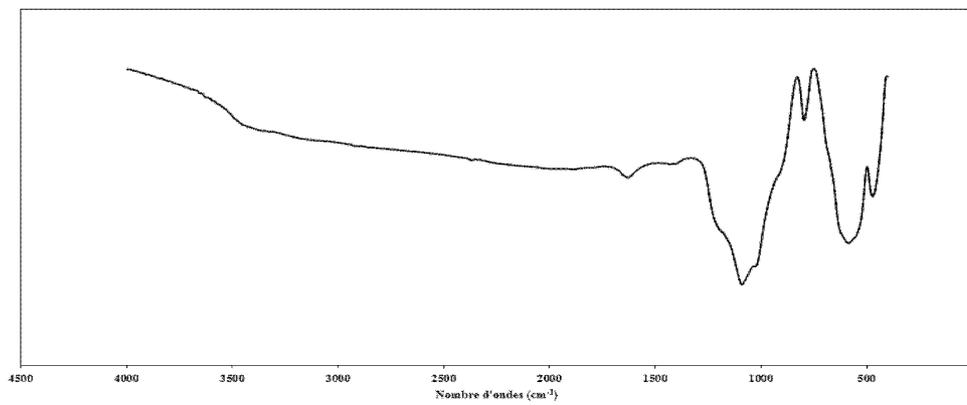


Figure 2

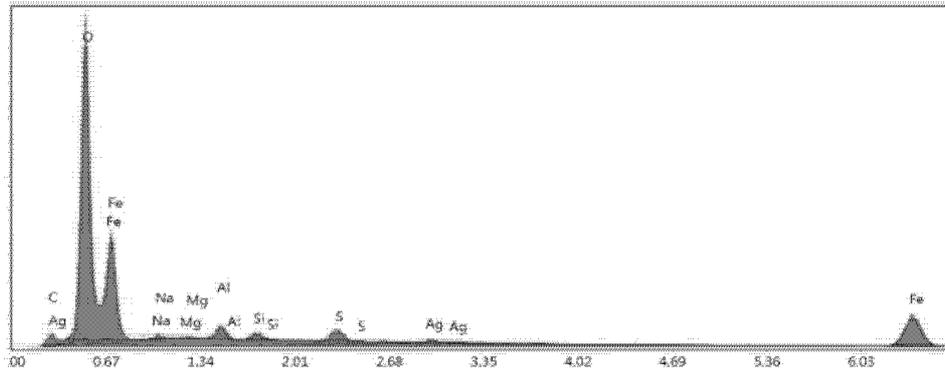


Figure 3

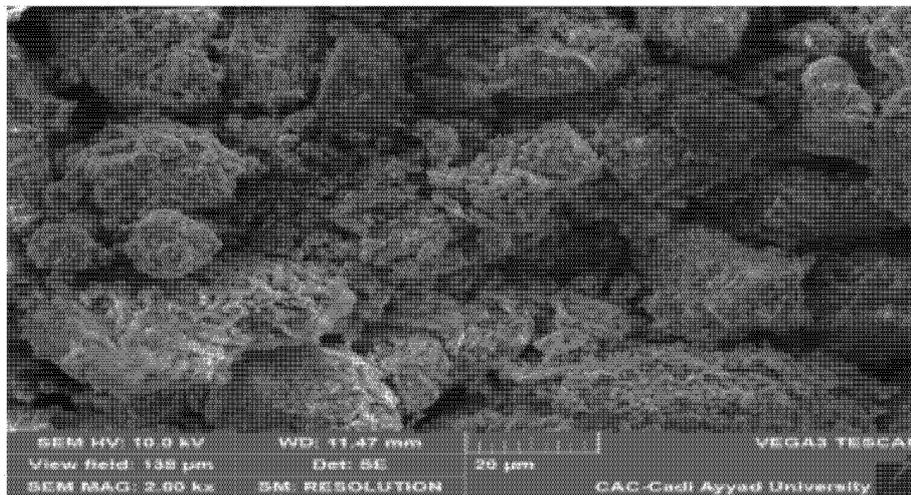


Figure 4

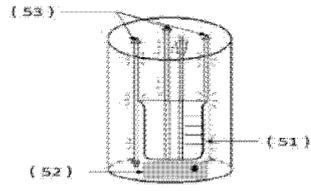


Figure 5

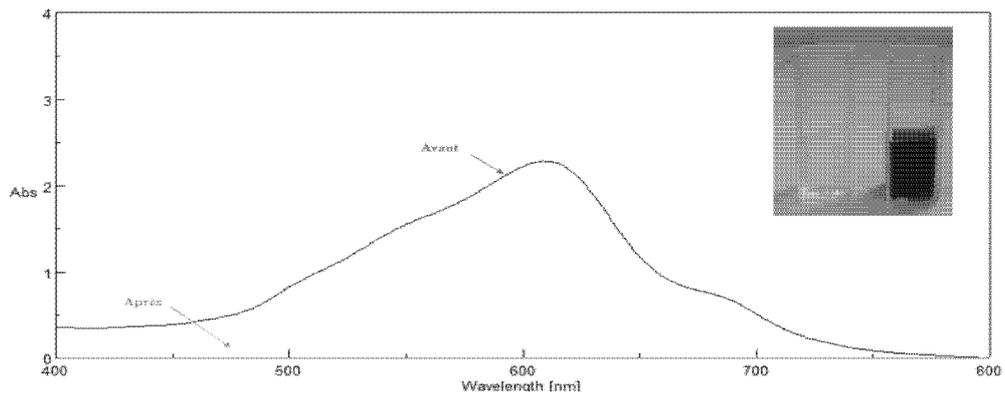


Figure 6

Paramètre / unité	Rejet brut	Rejet traité	Limites standard au Maroc
pH	5,87	7,78	6.5-8.5
Conductivité(ms/cm)	2,86	2,29	2.7
Turbidité NTU	89.5	38,6	---
DCO (mg O ₂ /L)	2285	900	500
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	12300	32	100
Pourcentage d'élimination (%)	---	100%	---

Figure 7

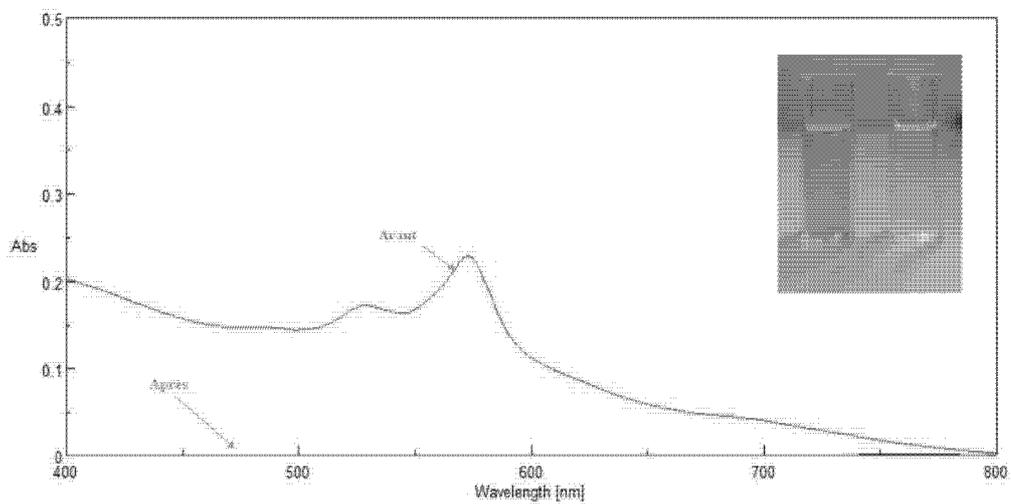
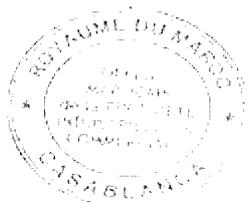


Figure 8

**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 : 53767	Date de dépôt : 13/07/2021
Déposant : UNIVERSITE CHOUAÏB DOUKKALI	
Intitulé de l'invention : Matériau composite à base des cendres de pyrrhotite pour le traitement des rejets textiles par photodégradation	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B 01J27/00, B01J27/02, B01J27/04 CPC : B01J27/043	
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 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 : 31/03/2023
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 :
- 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 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : CN112076764A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-5. Par conséquent, l'objet des revendications 1-5 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, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de préparation d'un catalyseur à base de la pyrrhotite dopé par le nickel (Ni).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le catalyseur est à base de des cendres de la pyrrhotite. Il est à noter que la composition des cendres de pyrrhotite est différente de celle de la pyrrhotite.

En l'absence de tests comparatifs entre un catalyseur à base de cendres de pyrrhotite et celui à base de pyrrhotite, le problème technique objectif peut être considéré comme la fourniture d'un catalyseur alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente demande semble être inventive, étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation dans D1 lui permettant d'utiliser les cendres de la pyrrhotite au lieu de la pyrrhotite dans la préparation du catalyseur pour arriver à l'objet de la revendication 1 sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 1-5 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

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.