



## (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38579 A1** (51) Cl. internationale : **D21C 3/20**

(43) Date de publication :  
**30.06.2017**

---

(21) N° Dépôt :  
**38579**

(22) Date de Dépôt :  
**10.11.2015**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITÉ IBN ZOHR AGADIR, UNIVERSITÉ IBN ZOHR BP 32/S AGADIR (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**RACHID SALGHI ; HAMED OTHMAN ; HU YANG ; NOUREDDINE ABIDI ; SHEHDEH JODEH**

(74) Mandataire :  
**NAJAT TOUALI**

---

(54) Titre : **Cellulose à partir des déchets agricoles d'Argan "tourteaux d'argan"**

(57) Abrégé : Dans ce brevet, nous nous sommes intéressés à la valorisation des déchets agricoles d'argan nommé "tourteau d'argan" pour l'extraction de la cellulose pure. La poudre de la cellulose est un matériau qui a un nombre illimité d'applications. Le défit de ce brevet est la recherche d'un procédé pratique pour la production de la poudre de la cellulose sans la nécessité d'une hydrolyse acide ou traitement enzymatique. Par conséquent, l'objectif principal de la présente invention est de fournir une nouvelle méthode pratique pour extraire la poudre de cellulose de haute pureté à partir d'une source verte (tourteaux d'argan), Cette méthode comprend: • Soumettre les tourteaux d'argan à une extraction avec un solvant organique non miscible à l'eau pour éliminer les huiles résiduelles. • Chauffer les tourteaux d'argan extraites avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium pour produire de la pâte de cellulose. • Soumettre la pâte de cellulose à différentes étapes de blanchiment. En faisant varier les quantités des produits chimiques et les conditions dans lesquelles les tourteaux d'argan ont été extraites, on a obtenu une poudre de cellulose haute pureté.

**ABREGE**

Dans ce brevet, nous nous sommes intéressés à la valorisation des déchets agricoles d'argan nommé "tourteau d'argan" pour l'extraction de la cellulose pure. La poudre de la cellulose est un matériau qui a un nombre illimité d'applications. Le défit de ce brevet est la recherche d'un procédé pratique pour la production de la poudre de la cellulose sans la nécessité d'une hydrolyse acide ou traitement enzymatique. Par conséquent, l'objectif principal de la présente invention est de fournir une nouvelle méthode pratique pour extraire la poudre de cellulose de haute pureté à partir d'une source verte (tourteaux d'argan).

Cette méthode comprend:

- Soumettre les tourteaux d'argan à une extraction avec un solvant organique non miscible à l'eau pour éliminer les huiles résiduelles.
- Chauffer les tourteaux d'argan extraites avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium pour produire de la pâte de cellulose.
- Soumettre la pâte de cellulose à différentes étapes de blanchiment.

En faisant varier les quantités des produits chimiques et les conditions dans lesquelles les tourteaux d'argan ont été extraites, on a obtenu une poudre de cellulose haute pureté.

**DESCRIPTION**

Intitulé du brevet: Cellulose à partir des déchets agricoles d'argan" tourteaux d'argan"

**Domaine de brevet**

Ce brevet concerne un procédé d'extraction de la cellulose sous forme de poudre à partir des déchets agricoles d'argan avec une haute pureté.

**Contexte de l'invention**

Selon la base des données SCOPUS et Thompson Reuters en 2015, il y a trois publications qui sont réaliées jusqu'à maintenant sur les tourteaux d'argan:

- 1) Comparative study of corrosion inhibition on mild steel in HCl medium by three green compounds: Argania spinosa press cake, kernels and hulls extracts. Afia. L., Salghi R., Zarrouk, A., Hammouti, B., Zougagh, M. Transactions of the Indian Institute of Metals, 66 (1), 2013, 43-49.
- 2) Inhibitive action of argan press cake extract on the corrosion of steel in acidic media. Afia, L., Salghi, R., Zarrouk, A., Chakir, A., Bazzi, L. Portugaliae Electrochimica Acta . 30 (4) 2012. 267-279.
- 3) Colorimetric evaluation of phenolic content and GC-MS characterization of phenolic composition of alimentary and cosmetic argan oil and press cake. Rojas, L.B., Quideau, S., Pardon, P., Charrouf, Z. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53(23) 2005. 9122- 9127.

Les travaux (1) et (2), ont été réalisés par mon équipe de recherche, consistent à utiliser ces tourteaux d'argan comme inhibiteur de corrosion vis à vis de l'acier C38 en milieu HCl 1 M. Par contre les travaux de Rojas et al concernent la caractérisation physico-chimique des tourteaux d'argan. A ce jour aucun travail n'a été fait sur le développement d'un procédé pour convertir les déchets " tourteau d'argan" en matériaux utiles et à faible coût avec des valeurs sur marché. Une des principales composantes de ce matériau est la cellulose qui le rend potentiellement intéressante et une source à faible coût de poudre de cellulose. On conclue donc l'originalité du travail.

**Description détaillée**

La présente invention est d'offrir une nouvelle source pour la poudre de cellulose avec un degré élevé de pureté appropriée pour la nourriture, les produits pharmaceutiques et d'autres applications. Un autre but du brevet est de fournir un procédé pour l'extraction de la poudre de cellulose à partir d'un déchet agricole renouvelable appelé tourteau obtenue à partir du procédé d'extraction de l'huile d'argan. Ce

tourteau de couleur brun foncé contient généralement environ 26,6% des glucides et 17,6% de la cellulose. La principale application de ces déchets "tourteau " est l'alimentation pour le bétail.

Le processus d'extraction de la poudre de cellulose offert dans cette invention est simple et peut être étendu dans un processus de plusieurs tonnes. Les étapes du procédé de production de la cellulose sont de 1 à 3:

### 1) Extraction

L'extraction de la cellulose à partir des tourteaux d'Argan consiste à éliminer les lipides en utilisant le procédé d'extraction Soxhlet pendant 3 heures.

### 2) Mise en pâte

La mise en pâte a été menée sur les tourteaux extraits de l'étape extraction en utilisant bleach 12%, NaOH 8% et sulfure de sodium 10 %. La température de réacteur est maintenue à 80°C pendant 90 min. la pâte de cellulose produite a été recueillie par filtration à la trompe.

### 3) Blanchiment

Les différentes étapes de blanchiment de la cellulose extraite à partir des tourteaux d'argan ont été réalisées comme suit selon la séquence HPHEp:

**H-étape:** Pour une pâte de cellulose 100 g ajouter 900 ml de bleach . Le sac en matière plastique et le contenu a été placé dans un bain d'eau à environ 45°C pendant 1 heure. Ensuite, la pâte a été lavée avec beaucoup d'eau et utilisée sans séchage dans l'étape de blanchiment suivante.

**P-étape:** Menée dans un sac plastique scellé pendant 60 minutes à 60 °C. Pour la pâte de cellulose (obtenue à partir de l'étape précédente) dans le sac en plastique on ajoute une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2%, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0,5%) et du NaOH (3% ). Après, la pâte de cellulose est lavée abondamment avec de l'eau et utilisée sans séchage dans l'étape suivante.

**Ep-étape:** Menée dans un sac plastique scellé pendant 90 min à 70°C puis on a ajouté 900 ml de solution de NaOH 1% contenant peroxyde d'hydrogène 0,5 %. La pâte de cellulose est lavée abondamment avec de l'eau et séchée dans une étuve à 60°C et le rendement a été déterminé.

### Analyse de sucre

La pureté de la poudre de la cellulose extraite des tourteaux d'argan selon HPHEp a été déterminée par HPLC (Merck Hitachi), équipé d'un détecteur d'indice de réfraction et une colonne Aminex HPX-87H

(Bio-Rad Labs, Hercules, CA) thermostaté à 45 ° C à un débit de 0,6 mL / min en utilisant une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une concentration 5 mol / l en tant que phase mobile.

#### **Analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR de la cellulose**

Le spectre FT-IR de marque Perkin Elmer équipé d'un Universel réflectance totale atténuée (UATR) de la poudre de cellulose après blanchiment est représenté sur la Figure 1. Il comprend également celui des tourteaux d'argan. La figure 1 montre que les composés présents dans les tourteaux, tels que les protéines et les huiles ont été complètement enlevés après blanchiment. Nous pouvons conclure que la cellulose extraite est sous forme pure. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse de sucre.

#### **Analyse thermogravimétrique (ATG) de la cellulose**

La poudre de la cellulose extraite des tourteaux d'argan a été analysé par ATG en utilisant Pyris1TGA (Perkin Elmer, USA). Les courbes thermo-grammes de TGA des tourteaux et de la poudre de cellulose sont présentées dans les figures 2 et 3. Les températures maximales de décomposition sont présentées dans le tableau 1. En comparaison avec cellulose-APC, les impuretés ont été enlevées. La température de décomposition à 319,2°C est maximale de la poudre de cellulose est similaire à la température de décomposition de cellulose pure. Le taux de l'APC-cellulose dans la plage de décomposition 250-380°C a considérablement augmenté par rapport à l'APC, ce qui suggère que le composant cellulosique a été purifiée.

#### **Analyse par rayons X**

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Rigaku HD 2711N) des tourteaux et de la cellulose en poudre mesuré dans un mode de transmission est signalée sur la figure 4. Le spectre de la poudre de cellulose montre clairement trois pics à environ 15, 18,5 et 22,8 degrés correspondant à des plans dans l'échantillon avec des indices de Miller 10/1, 110, et 200, montrant que le composant cristallin des cellulose- Tourteaux est la cellulose.

## REVENDICATIONS

1) Le procédé d'extraction de poudre de cellulose à partir des déchets agricoles nommé tourteau d'argan comprend trois étapes:

- Soumettre les tourteaux d'argan à une extraction avec un solvant organique non miscible à l'eau pour éliminer les huiles résiduelles.
- Chauffer les tourteaux d'argan avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium pour produire de la pâte de cellulose.
- Soumettre la pâte de cellulose dans le processus de blanchiment en plusieurs étapes.

2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extraction est effectuée en utilisant un solvant organique non miscible à l'eau.

3) Le solvant organique selon la revendication 2, dans lequel le solvant organique comprend du toluène, de l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'hexane et du dichlorométhane et de tout autre solvant non miscible à l'eau qui a un point d'ébullition inférieure de 150° C .

4) La poudre de cellulose selon la revendication 1, contient environ 85% à 95%  $\alpha$ -cellulose.

5) Le Procédé selon la revendication 1, dans lequel, les tourteaux d'argan sont soumise à un traitement avec une solution d'hydroxyde de métal et du sulfure de sodium.

DESSIN

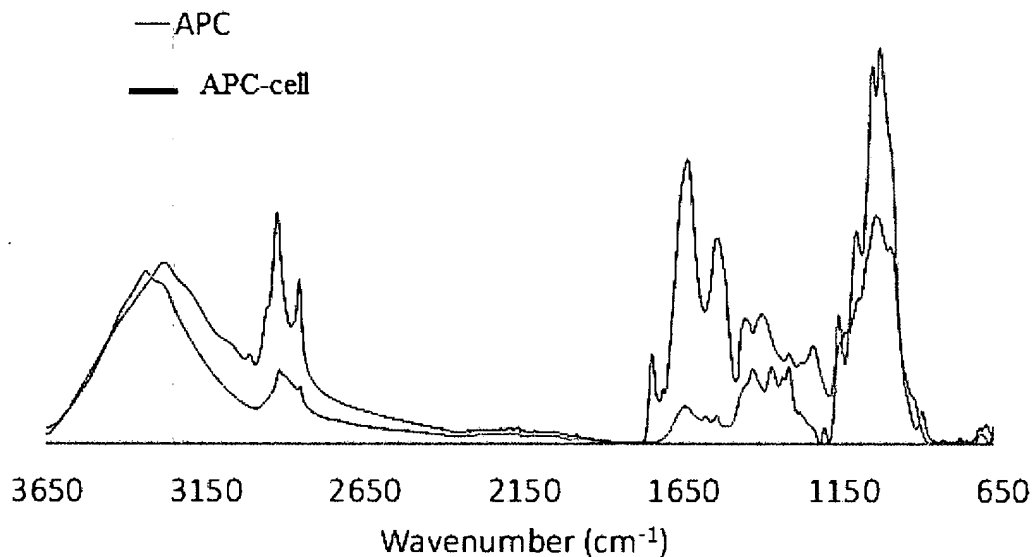


Figure 1: Spectre FTIR des tourteaux d'argan (APC) et la poudre de la cellulose extraite de APC (APC-cell )

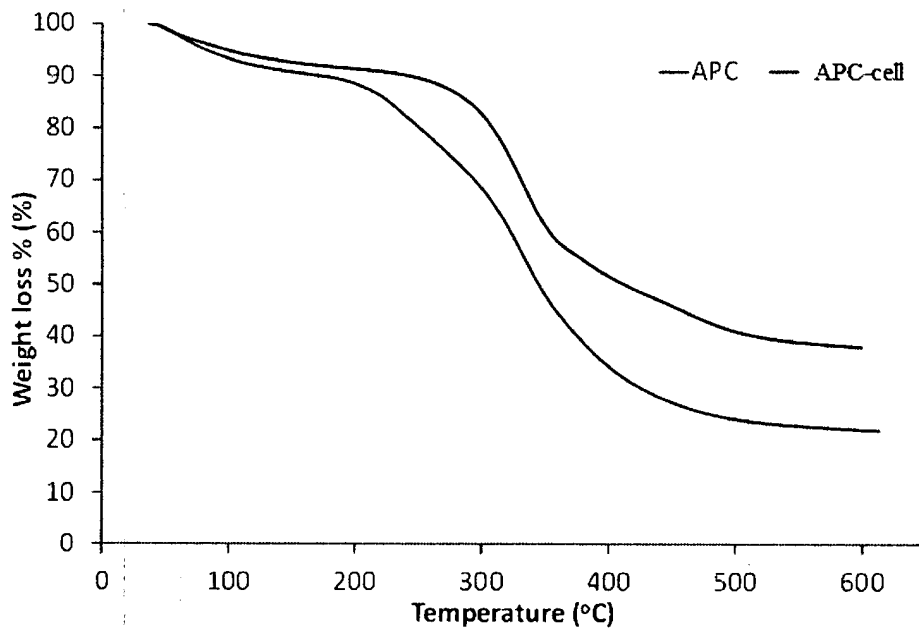


Figure 2. Thermogrammes (ATG) des courbes de perte de masse des tourteaux d'argan (APC) et de la poudre de la cellulose (APC-cell)

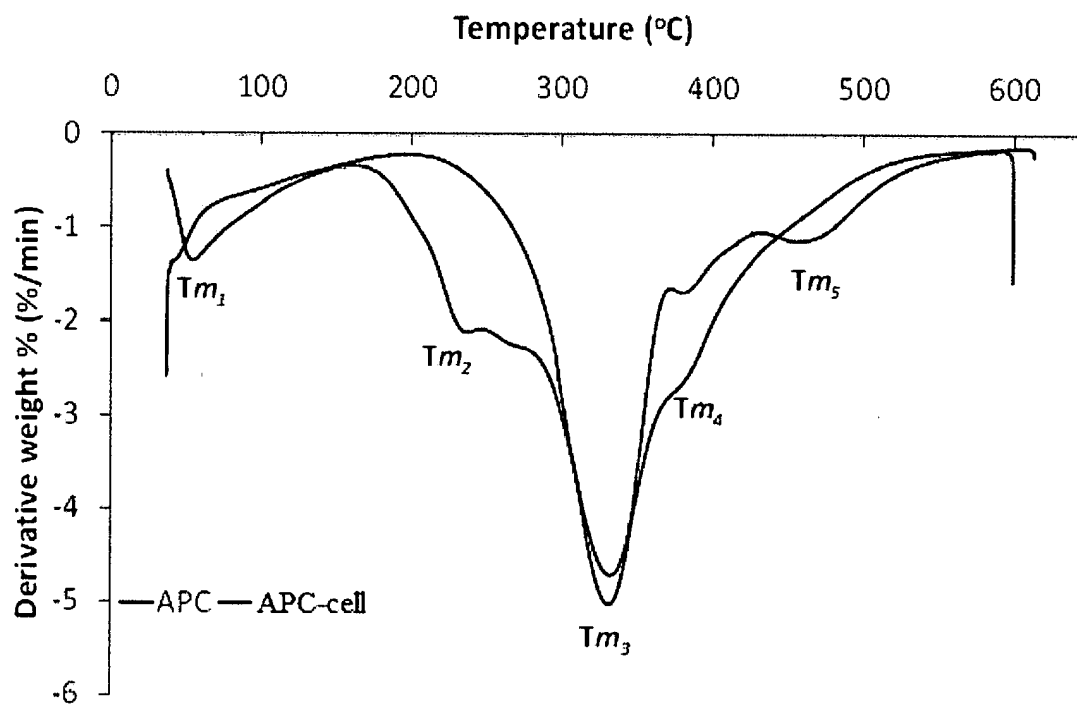


Figure 3. Thermogramme (ATG) et les courbes de dérivé de masse des tourteaux d'argan (APC) et APC-cell.

Tableau 1. Températures de décomposition ( $T_m$ ) des différentes composantes de l'APC et APC-cell.

Echantillons IDs	$T_{m_1}$ (°C)	$T_{m_2}$ (°C)	$T_{m_3}$ (°C)	$T_{m_4}$ (°C)	$T_{m_5}$ (°C)
APC	54.5	238.2	333.1	379.3	N/A
APC-Cell	N/A	N/A	330.8	378.4	449.2



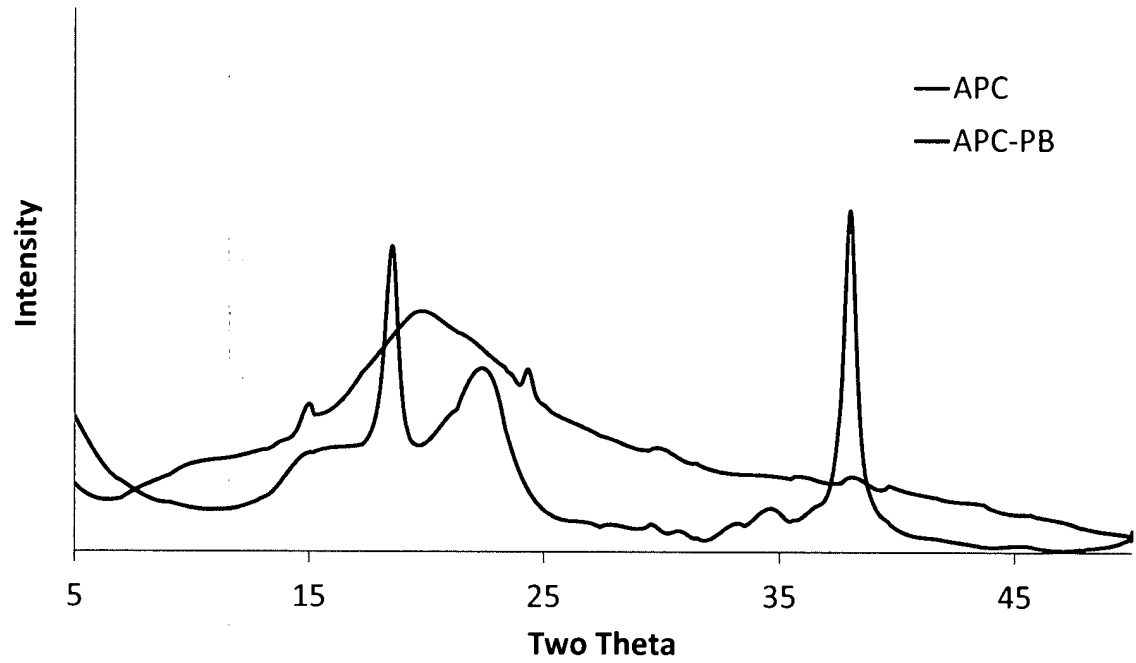


Figure 4. Analyse par Rayon X des tourteaux d'argan (APC) et la poudre de la cellulose (APC-cell)



**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)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 38579	Date de dépôt : 10/11/2015
Déposant : UNIVERSITÉ IBN ZOHR AGADIR	
Intitulé de l'invention : Cellulose à partir des déchets agricoles d'Argan "tourteaux d'argan"	
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 cités par l'examineur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
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 : 19/01/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	
Email : elkadiri@ompic.ma	



**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  
4 Pages
- Revendications  
5
- Planches de dessin  
3 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : D21C3/20

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
A	GB1217573 ; RAYONIER INC [US] ; 31-12-1970 Abrégé	1-5
A	GB1294072 ; OWENS ILLINOIS INC [US] ; 25-10-1972 Abrégé	1-5
A	US3513068 ; RAYONIER INC [US] ; 19-05-1970 Description, page 2, colonne 1, lignes 28-37.	1-5
A	US2014326422 ; CELANESE INT CORP [US]; 06-11-2014 Description, page 1, colonne 1, Paragraphe 4	1-5

**\*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 clarté*

L'objet des revendications 2 et 5 manque de clarté au sens de l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. En effet, les revendications 2 et 5 contiennent des caractéristiques déjà comprises dans la revendication indépendante 1 et sont ainsi considérées comme redondantes.

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

Nouveauté (N)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-5 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 : GB1217573  
D2 : GB1294072  
D3 : US3513068  
D4 : US2014326422

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun des documents de l'art antérieur D1-D4 ne décrit 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 modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé d'extraction de la cellulose à partir de matériau cellulosique qui comprend les étapes :

- Soumettre le matériau lignocellulosique à un solvant organique
- Chauffage en présence de NaOH et Na<sub>2</sub>S.
- Blanchiment de la cellulose.

L'objet de la revendication 1 diffère de ce document en ce que :

- i. le matériau cellulosique est le tourteau d'argan
- ii. le solvant organique utilisé est non miscible à l'eau.

Ces différences n'ont pas un effet synergique.

Aucun effet ne peut être associé à la différence i. L'effet de la différence ii est l'élimination des huiles résiduelles.

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un procédé alternatif adapté à l'extraction de la cellulose à partir des tourteaux d'argan.

La solution à ce problème présentée dans 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 et ce pour la raison suivante : L'art antérieur D1-D4 ne contient aucune incitation à l'homme de métier à utiliser un solvant organique non miscible à l'eau pour extraire la cellulose des tourteaux d'argan.

Par conséquent, 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.

**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.