

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 56279 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01J 2/28; B01J 20/22; B01J 20/30; B01J 31/26**
- (43) Date de publication : **30.09.2024**
-
- (21) N° Dépôt : **56279**
- (22) Date de Dépôt : **29.03.2022**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE, Lot 660, Hay Moulay Rachid Benguerir (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Samir EL HANKARI ; Lahbib MOUTANASSIM**
- (74) Mandataire : **Hicham GOURGUE**
-
- (54) Titre : **PROCEDE DE PRODUCTION DE ZIF-8, DE SON COMPOSITE CHITOSAN@ZIF-8 ET LEUR APPLICATION**
- (57) Abrégé : a présente invention décrit un procédé permettant de réaliser la synthèse du composé ZIF-8 et de son composite chitosan@ZIF-8, notamment sous forme de billes, à partir d'oxyde de zinc et en présence d'acide acétique, ainsi que leur application industrielle. Ce procédé comprend les étapes suivantes : • la dissolution de ZnO en présence d'une faible quantité d'acide acétique • l'addition de 2-méthylimidazole en présence d'eau et/ou de méthanol sous des températures douces et la récupération du ZF-8 à ce stade-ci ; ou • la formation des billes de chitosan@ZIF-8 à partir de chitosan, en utilisant toujours le ZnO comme précurseur métallique de ZIF-8, en présence d'acide acétique.

ABREGÉ DESCRIPTIF

5 La présente invention décrit un procédé permettant de réaliser la synthèse du composé ZIF-8 et de son composite chitosan@ZIF-8, notamment sous forme de billes, à partir d'oxyde de zinc et en présence d'acide acétique, ainsi que leur application industrielle.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 10
- la dissolution de ZnO en présence d'une faible quantité d'acide acétique
 - l'addition de 2-méthylimidazole en présence d'eau et/ou de méthanol sous des températures douces et la récupération du ZF-8 à ce stade-ci ; ou
 - la formation des billes de chitosan@ZIF-8 à partir de chitosan, en utilisant toujours le ZnO comme précurseur métallique de ZIF-8, en présence d'acide
- 15 acétique.

Fig. 1

**PROCEDE DE PRODUCTION DE ZIF-8, DE SON COMPOSITE CHITOSAN@ZIF-8
ET LEUR APPLICATION**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se rapporte au domaine de la chimie, en particulier à des procédés de synthèse du ZIF-8 par conversion d'oxyde de zinc, celle de son composite chitosan@ZIF-8 et à leur application industrielle.

10

ART ANTERIEUR

15

Un des problèmes techniques qui se posent lors de l'utilisation d'un oxyde de zinc comme précurseur métallique dans la synthèse de ZIF-8 est la formation d'un composite ZnO@ZIF-8. Bien qu'utilisant différents solvants, la conversion totale de ZnO en ZIF-8 n'a jamais été reportée dans la littérature.

20

En plus, les MOFs (Metal-Organic-Frameworks) sont le plus souvent synthétisés sous forme de poudre, ce qui limite l'usage de ce type de matériaux dans des domaines technologiques pointus. Ainsi, pour tirer avantage maximum de leurs propriétés, il est toujours souhaitable de développer des objets ou des produits facilement manipulables, permettant ainsi une mise en œuvre facile de ces matériaux.

25

Dans ce contexte, la plupart des brevets¹⁻³ et des publications⁴ traitant de la transformation d'oxyde de zinc en ZIF-8 porte sur le développement de ZnO supporté par des matrices solides, suivi d'une transformation en ZnO@ZIF-8 sous forme de membranes ou de films en présence de 2-méthyl imidazole.

30

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients, en proposant plus particulièrement la production in-situ de ZIF-8 pur à partir de ZnO, respectivement de son composite chitosan@ZIF-8.

35

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de production de ZIF-8 en une seule étape, à partir de ZnO et en présence d'acide acétique.

40

L'invention a également pour objet un procédé de production du composite chitosan@ZIF-8 en une seule étape, à partir de ZnO et en présence d'acide acétique, conduisant notamment à l'obtention dudit composite sous forme de billes.

- 5 L'invention a en outre pour objet l'utilisation des produits susnommés dans le traitement d'effluents industriels, notamment des effluents chargés en produits toxiques ou en phosphates.

10 L'invention sera définie plus avant dans les revendications et d'autres caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

15 Pour la bonne compréhension de l'invention on se reportera aux dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 est une représentation schématique d'une synthèse in-situ de ZIF-8 et de son composite CS@ZIF-8 utilisant ZnO et l'acide acétique, comme additif, ainsi que leur utilisation dans l'adsorption des phosphates
- La figure 2 représente les diffractogrammes des rayons de différents matériaux sous forme de poudre et de billes obtenus dans l'eau et le méthanol (MeOH)
- La figure 3 représente les spectres FT-IR de différents matériaux sous forme de poudre et de billes obtenus dans différentes conditions
- La figure 4 représente les images MEB des matériaux ZIF-8 sous forme de poudre (a et b) et de composite CS@ZIF-8 sous forme de billes (c et d) obtenues dans MeOH.
- La figure 5 présente le taux d'élimination de phosphate par le ZIF-8 et le CS@ZIF-8 (water) et CS@ZIF-8 (méthanol) et la cinétique d'adsorption des phosphates par le composite CS@ZIF-8 sous forme de billes (b).

35

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

En référence à la figure 1, le procédé conforme à l'invention comprend d'abord la synthèse de ZIF-8 sous forme de poudre (voie a) par une conversion complète d'oxyde de zinc (ZnO) en ZIF-8, en présence d'une faible quantité d'acide acétique pour dissocier complètement les ions de zinc (Zn^{2+}) qui se transforment ensuite en ZIF-8, en une seule

40

étape, après l'addition de 2-méthylimidazole en présence d'eau et de méthanol, sous des températures douces.

5 Ensuite, des billes de chitosan@ZIF-8 (voie b) ont été synthétisées à l'aide de chitosan, en utilisant toujours ZnO comme précurseur métallique en présence d'acide acétique, qui joue un double rôle en dissociant à la fois le chitosan et ZnO.

10 Les matériaux obtenus ont été ensuite utilisés dans l'adsorption des phosphates à partir d'une solution aqueuse et la mise en forme en bille a facilité le processus de récupération du matériau, tout en maintenant sa capacité d'adsorption élevée (voie c).

Les exemples ci-dessous illustrent certaines des mises en œuvre de l'invention, sans pour autant la restreindre aux conditions techniques exposées.

15

EXEMPLES

Exemple 1 - Les conditions de synthèse nanoparticules de ZIF-8.

20 Exemple 1a : H₂O en tant que solvant {ZIF-8 eau}

0,004 mole (0,333 g) d'oxyde de zinc (ZnO) ont été dissous dans 0,114 mole (2,05 ml) de H₂O et 0,0085 mole (0,487 ml) d'acide acétique jusqu'à la dissolution totale de ZnO et obtention d'une solution transparente.

25

0,064 mole (5,254 g) de 2-méthylimidazole a été dissoute dans 8,9 ml de la triéthylamine (TEA) et 20 ml H₂O. Ensuite les deux solutions ont été mélangées et agitées durant 30 min à température ambiante. Le solide obtenu est séparé du mélange réactionnel par centrifugeuse, puis lavé 3 fois avec 15 ml de l'eau distillée et séché à 60 °C pendant 12h.

30

Exemple 1b : Méthanol en tant que solvant {ZIF-8 méthanol}

35 0,004 mole (0,333 g) d'oxyde de zinc (ZnO) a été dissoute dans 0,114 mole (2,05 ml) de H₂O et 0,0085 mole (0,487 ml) d'acide acétique jusqu'à la dissolution total de ZnO et obtention d'une solution transparente.

0,016 mole (1,313 g) de 2-méthylimidazole a été dissoute dans 40 ml de méthanol pour générer une autre solution claire. Ensuite, les deux solutions ont été mélangées et agitées pendant 5 min. La solution a été mise en repos à température ambiante pendant 24 heures.
40 Après cela, le solide obtenu est séparé du mélange réactionnel par centrifugeuse, puis lavé 3 fois avec 15 ml du méthanol et séché à 60 °C pendant 12h.

Exemple 2 – Les conditions de préparation de CS@ZIF-8

0,00001 mole (0,6 g) de chitosan a été dissoute dans une solution composée de 0,5 ml d'acide acétique et 24 ml H₂O.

De son côté, 0,004 mole (0,333 g) d'oxyde de zinc (ZnO) a été dissoute dans une solution composée de 0,0087 mole (0,5 ml) d'acide acétique et 2,05 ml de H₂O sous agitation, puis les deux solutions ont été mélangées et maintenues sous agitation pendant encore 30 min pour former une solution homogène.

Ensuite, la solution a été versée goutte à goutte dans NaOH 1 M. Après 20 min, les microsphères de CS/Zn²⁺ ont été retirées et lavées 3 fois avec de l'eau déionisée pour éliminer l'excès de NaOH, puis elles ont été trempées dans 0,0243 mole (2 g) de 2-méthylimidazole dissoute dans 24 ml d'eau pendant 24h à 120 °C pour former le composite chitosane@ZIF-8. Ensuite, les billes composites CS@ZIF-8 obtenues ont été lavées 3 fois avec de l'eau désionisée, puis lyophilisées pendant 2 jours pour obtenir des billes composites CS@ZIF-8.

La même stratégie opérationnelle a été suivie pour la synthèse du composite CS@ZIF-8 dans le méthanol dans les conditions suivantes : 1,32 g (0,0161 mole) de 2-méthylimidazole ; 40 ml de méthanol ; température ambiante ; 24h.

RESULTATS ANALYTIQUES ET OBSERVATIONS Y RELATIVES

Tel que représenté sur la **figure 2**, les diffractogrammes des rayons X (DRX) de différents solides synthétisés : ZIF-8 (water) ; ZIF-8 (méthanol) synthétisés dans l'eau et MeOH respectivement, comprennent les pics caractéristiques du matériau ZIF-8 simulé reporté dans la littérature et absence des pics de ZnO. En effet, les motifs générés par la structure ordonnée des particules de ZIF-8 entre 5° et 40° peuvent être facilement observés. Les intensités relatives des pics proéminents, notamment 011, 002, 112, 022, 013 et 222 correspondent respectivement aux positions de l'angle d'incidence 2 θ 7,3° ; 10,35° ; 12,7° ; 14,8° ; 16,4° ; 18° qui sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Ceci confirme la structure sodalite (SOD), qui est la structure typique du ZIF-8. De plus, les pics intenses des deux matériaux indiquent un haut degré de cristallinité des particules. D'autre part, les pics attribués au ZnO ont totalement disparu, indiquant une conversion complète de l'oxyde de Zinc et la formation d'une phase pure de ZIF-8.

Concernant la synthèse des composites CS@ZIF-8 préparés dans le méthanol et l'eau, les DRX de ces matériaux obtenus comparés avec celui de ZIF-8 simulé montrent la

présence des intensités relatives des pics aux mêmes positions et en bon accord avec celui de ZIF-8 en plus de la disparition des phases de ZnO et qu'aucune impureté n'a été détectée, expliquant ainsi la formation des phases ZIF-8 dans les deux conditions. L'élargissement des pics de ces matériaux peut être due à la dispersion des particules de MOFs dans la matrice du biopolymère.

Dans le mode de fonctionnement des spectres FT-IR de différents matériaux présentés dans la **figure 3**, les spectres {(ZIF-8 (water) ; ZIF-8 (méthanol))} comparés à celui de 2-méthylimidazole (figure 3a) démontrent que tous les modes caractéristiques de la structure chimique d'imidazole de ZIF-8 sont présents. Cela inclut le mode observé à 3133 cm^{-1} (vibration d'élongation du C-H aromatique), 2930 cm^{-1} (vibration d'élongation du C-H aliphatique) et 1568 cm^{-1} (vibration d'élongation du C=N).¹³ En outre, trois vibrations individuelles 1422 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} et 996 cm^{-1} , qui sont tous associées à la vibration d'élongation C-N, ont également été trouvées. En outre, les bandes à 678 et 742 cm^{-1} ont été attribuées au mélange hors du plan des cycles 2-méthylimidazole tandis que les modes spécifiques dans la gamme de 850 cm^{-1} et 996 cm^{-1} et 1302 cm^{-1} dus à la déformation dans le plan d'imidazole.¹⁸ Cependant l'absence d'une bande large et forte dans l'intervalle 2200-3250 cm^{-1} (liaison hydrogène N-H \cdots N) et à 1843 cm^{-1} (résonance entre la déformation hors du plan de N-H \cdots N et la vibration d'élongation de N-H) prouve que l'imidazole est effectivement déprotoné (2-mlm⁻) dans les spectres de ZIF-8. De plus, la vibration d'élongation de la bonde de coordination de Zn-N est apparue à 424 cm^{-1} . Par conséquent, ces résultats impliquent que le Zn²⁺ et le 2-mlm⁻ ont été impliqué dans le réseau des particules de ZIF-8.

Les spectres FT-IR des composites CS@ZIF-8 sont présentés dans la **figure 3b** Concernant les fonctions caractéristiques de CS, les groupes OH⁻ vibrent sur une large bande de 3 433 cm^{-1} qui se superpose à la vibration d'élongation NH⁻, tandis que le mode vibrationnel caractéristique à 1660 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupe NH²⁻.²¹ Autrement, le mode d'absorption à 2 929 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison C-H de 2-méthylimidazole du ZIF-8. Le pic d'absorption à 1584 cm^{-1} appartient aux vibrations C=N, cependant que, les pics à 1146 et 990 cm^{-1} sont associés à la vibration d'élongation C-N. De plus, la vibration d'élongation de la liaison Zn-N est apparue à 424 cm^{-1} . Ces résultats ont prouvé que le réseau Zn-Imidazole dans le composite CS@ZIF-8 est bien formé avec succès.

Les images MEB de la **figure 4 (a et b)**, concernant la morphologie de ZIF-8 préparé en MeOH sous forme de poudre montrent des particules uniformes en dodécaèdre rhombique, typique pour ZIF-8 et une taille moyenne de cristaux de 300 \pm 70 nm. Les images MEB présentées dans la figure 4 (c et d) du composite CS@ZIF-8 synthétisé en MeOH montrent des interactions interfaciales entre le CS pure et le ZIF-8 dans le composite CS@ZIF8 ainsi que la taille des billes sphériques formés qui est de l'ordre de

2mm. La surface du matériau Chitosan pur présente un motif lisse, cependant après l'hybridation avec le ZIF-8 la surface devient rugueuse en raison de la l'attachement de nombreuses nanoparticules de ZIF-8 avec une morphologie dodécaédrique et une structure cristalline de type SOD de ZIF-8 qui sont clairement visibles à la surface et dans les fissures créés lors de la formation du composite.

APPLICATION INDUSTRIELLE

Le dispositif selon l'invention est particulièrement destiné à un traitement des effluents industriels tel que l'adsorption des phosphates et d'autres éléments nutritionnels ou toxiques.

Ainsi, des tests préliminaires ont été effectués sur l'adsorption de phosphate avec différents matériaux. Les conditions suivantes ont été appliquées : 5 ml de solution contenant 1 mg/l de phosphore est mise en contact avec les adsorbants (20 mg pour les composites CS@ZIF-8 et 5 mg pour le ZIF-8 poudre) à température ambiante pendant 6h. Les résultats illustrés dans le graphe de la figure 5a, montrent que le ZIF-8 poudre ainsi que les composites CS@ZIF-8 (water) et CS@ZIF-8 (méthanol) sous forme de billes présentent une meilleure capacité d'adsorption, avec un taux d'élimination de phosphore qui atteint 96,05 %, 95,7 % et 94,98 respectivement.

Par la suite, nous avons réalisé l'étude cinétique d'adsorption des phosphates par CS@ZIF-8. Comme le montre la figure 5b qui représente l'évolution d'adsorption en fonction du temps de contact dans la solution de phosphate contenant 1mg/l en P, il y a une évolution rapide de la courbe pendant les premières minutes, qui peut être expliquée par le fait qu'au début de l'adsorption il y a plus de sites actifs d'adsorption sur la phase solide, qui se saturent de plus en plus pendant les premières 100 minutes, avec un maximum d'extraction après un temps de contact de 120 minutes.

REFERENCES

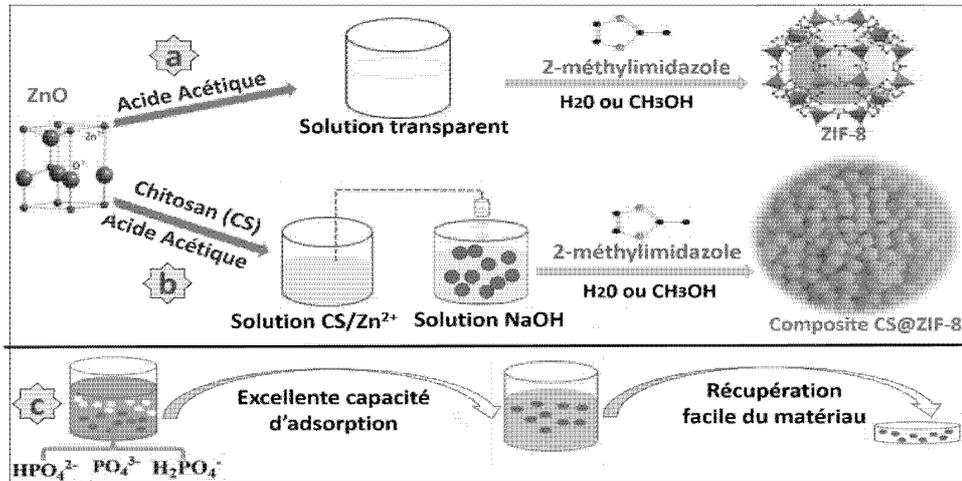
1. 张雄福, 孔令寅, 刘海鸥 & 邱介山. 一种大孔载体表面擦涂法植入同源金属氧化物粒子诱导合成MOFs膜的方法. (2015).
2. CN 109433032 A - Preparation method of ZIF-8 membrane The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search. *The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search* <https://www.lens.org/lens>.

3. US 2013/0313193 A1 - Metal-Organic Framework Supported On Porous Polymer - The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search.
<https://www.lens.org/lens/patent/174-470-825-320-778/frontpage>.
- 5 4. Zhan, G. & Zeng, H. C. Alternative synthetic approaches for metal–organic frameworks: transformation from solid matters. *Chem. Commun.* **53**, 72–81 (2017).

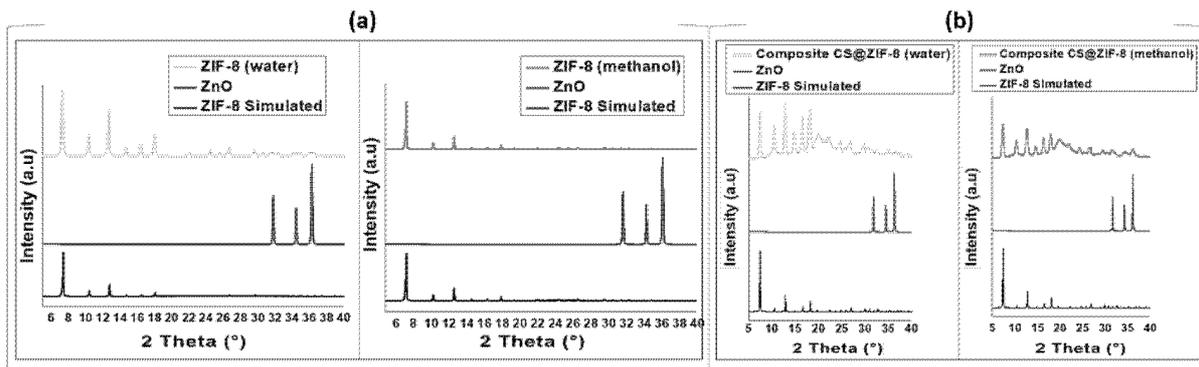
REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de ZIF-8, caractérisé en ce qu'il comprend :
5
1) dissolution complète d'oxide de zinc dans l'acide acétique aqueux ;
2) addition à la solution obtenue selon étape 1 de 2-méthyl-imidazole, en milieu aqueux et/ou alcoolique ; et
3) récupération du ZIF-8 par filtration du mélange réactionnel obtenu
10 selon étape 2.
2. Procédé de production d'un composite chitosan@ZIF-8, caractérisé en ce qu'il comprend :
15
1) dissolution complète d'un mélange d'oxide de zinc et de chitosan dans l'acide acétique ;
2) addition à la solution obtenue selon étape 1 de 2-méthyl-imidazole, en milieu aqueux et/ou alcoolique ; et
3) récupération du composite chitosan@ZIF-8 par filtration du mélange
20 réactionnel obtenu selon étape 2.
3. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 et 2, caractérisé en ce l'oxide de zinc et l'acide acétique sont en rapport molaire environ 1 : 2.
- 25 4. Procédé selon l'une au moins des revendications 2 et 3, caractérisé en ce l'oxide de zinc et le chitosan sont en rapport molaire environ 400 :1.
5. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape 2 s'effectue en présence d'eau, de méthanol ou d'un mélange des deux.
30
6. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'addition de 2-méthyl-imidazole à la solution obtenue selon étape 1 est réalisée à température ambiante et à 120°C dans le MeOH et l'eau respectivement.
- 35 7. Procédé selon l'une au moins des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que le composite chitosan@ZIF-8 est obtenu sous forme de billes de taille millimétrique.
- 40 8. Utilisation de ZIFD-8, respectivement du composite chitosan@ZIF-8 tels qu'obtenus au moyen du procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 7 dans le traitement des effluents industriels.

9. Utilisation selon la revendication 8 dans le traitement d'effluents industriels chargés en phosphates



5 Fig. 1



10 Fig. 2

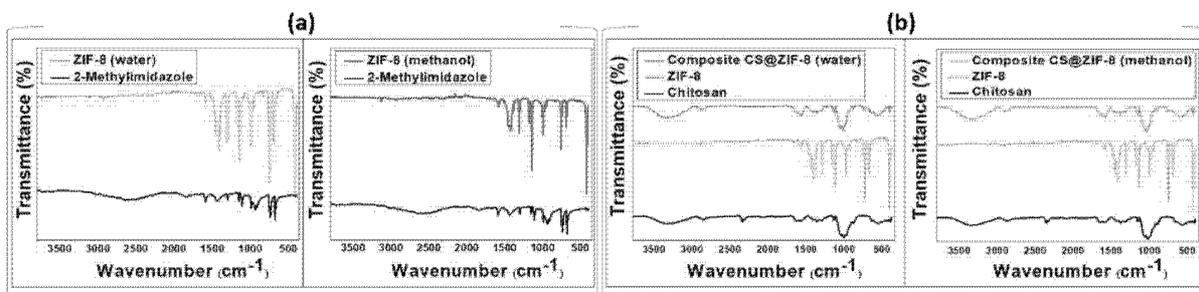


Fig. 3

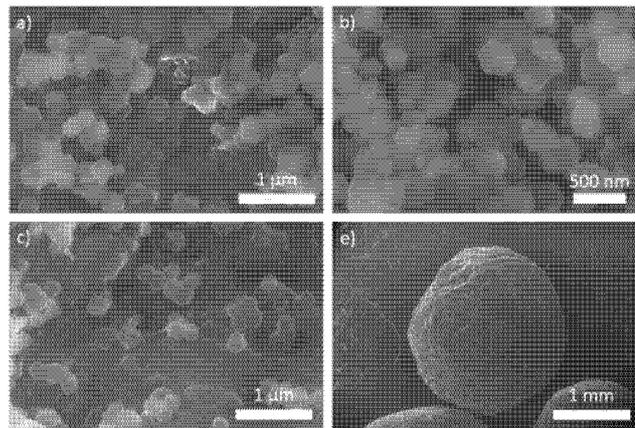


Fig. 4

5

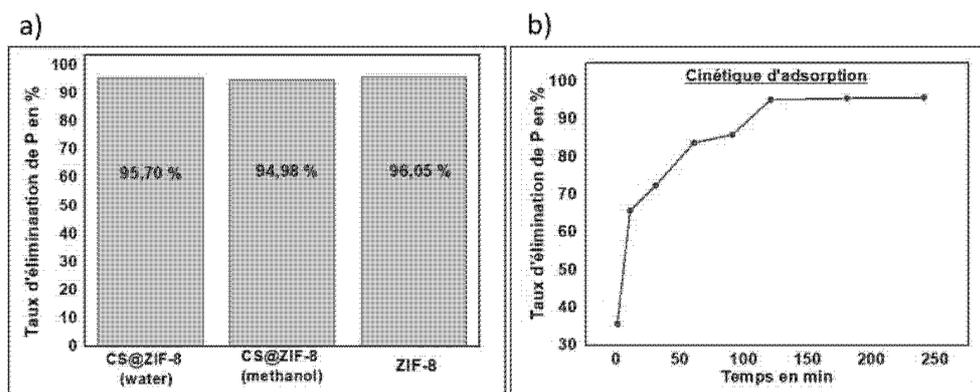


Fig. 5

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 : 56279	Date de dépôt : 29/03/2022 ;
Déposant : UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE	
Intitulé de l'invention : PROCÉDE DE PRODUCTION DE ZIF-8, DE SON COMPOSITE CHITOSAN@ZIF-8 ET LEUR APPLICATION	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : B 01J 2/28, B 01J 20/22, B 01J 20/30, B 01J 31/26, CPC-B 01J 20/22(2013-01-01), CPC-B 01J 20/28(2016-05-01), CPC-B 01J 20/30(2016-05-01), CPC-B 01J 31/26(2016-05-01) CPC :	
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 : 28/03/2024
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 5 : Défaut d'unité d'invention**

La présente demande ne remplit pas les conditions d'unité d'invention (article 38) et concerne plusieurs inventions ou groupes d'inventions qui ne sont pas liées par un concept inventif général, nommément :

Invention 1 : (revendications 1, (3, 5-9 : partiellement) : concerne un procédé de préparation de ZIF-8.

Invention 2 : (revendications 2, 4, (3, 5-9 : partiellement) : concerne un procédé de préparation de chitosan@ZIF-8.

Il s'agit de deux matériaux différents et qui ne sont pas liés par un seul concept commun inventif. La présente recherche concerne les revendications 1, 3-9 (partiellement).

Le demandeur est invité à diviser les deux inventions en déposant une nouvelle demande portant sur l'invention 2 et qui aura la même date de dépôt que celle de la demande 56279.

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

Nouveauté	Revendications (3, 5-9) partiellement Revendications 1	Oui Non
Activité inventive	Revendications (3, 5-9) partiellement Revendications 1	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1, (3, 5-9 partiellement) Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : CN107159130A

1. Nouveauté

Le document D1 divulgue un procédé de préparation du composite ZIF-8 à base de ZnO comprenant les étapes :

- Le mélange de ZnO avec un acide d'activation qui est l'acide acétique. le rapport massique de l'acide activé à la fibre d'oxyde métallique est de 15:1 à 9:1.
- Le mélange avec une solution de ligand organique à une température de 25 °C à 150°C. La solution de ligand organique peut être 2-méthylimidazole. Le solvant de la solution de ligand organique est l'eau, le méthanol, l'éthanol ou le N,N-diméthylformamide.

La dissolution avec l'acide d'activation est une alternative tout à fait envisageable selon D1, ce

qui peut aboutir à des MOF soit sous forme de poudre ou de perle selon le demandeur.

La revendication 1, telle que rédigée, ne spécifie pas si le MOF est sous forme de poudre ou fibreuse.

Le matériau selon D1 a des performances de séparation par adsorption et des performances catalytiques.

Le demandeur est invité à ajouter les caractéristiques supposées être distinctives par rapport à D1, dans l'objet de la revendication 1.

L'objet de la revendication 1 manque de nouveauté 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 la technique le plus proche de l'objet de la revendication 3 (partiellement), divulgue un procédé de préparation du composite ZIF-8 à base de ZnO comprenant les étapes :

- Le mélange de ZnO avec un acide d'activation qui est l'acide acétique. le rapport massique de l'acide activé à la fibre d'oxyde métallique est de 15:1 à 9:1.
- Le mélange avec une solution de ligand organique à une température de 25 °C à 150°C. La solution de ligand organique peut être 2-méthylimidazole. Le solvant de la solution de ligand organique est l'eau, le méthanol, l'éthanol ou le N,N-diméthylformamide.

L'objet de la revendication 3 diffère de D1 en ce que l'oxyde de zinc et l'acide acétique sont en rapport molaire de 1 : 2 (rapport massique de 0.67).

Le problème à résoudre par la présente demande est considéré comme la fourniture d'un procédé de préparation du composite ZIF-8 alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 lui permettant de choisir un rapport massique entre l'acide acétique et le ZnO de 1.5 :1 au lieu de 15:1 à 9:1 et ce tout en en espérant de garder les mêmes propriétés du matériau composite Zif-8.

L'objet de la revendication 3 (partiellement) 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 5-9 (partiellement) dépendantes de la revendication 3 (partiellement) 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.