

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 60476 A1**
- (51) Cl. internationale : **C01B 32/30; C01B 32/324; C01B 32/318; C01B 32/312**
- (43) Date de publication : **29.11.2024**
-
- (21) N° Dépôt : **60476**
- (22) Date de Dépôt : **30.05.2023**
- (71) Demandeur(s) : **Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Route d'Immouzer BP 2626, 30000 FES (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **IDRISSI KANDRI Noureddine ; HAJJI NABIH Meryem**
- (74) Mandataire : **IBNSOUDA Saad**
-
- (54) Titre : **Nouveau Procédé de Préparation de Charbons Actifs à partir de Déchets de Feuilles de Cardon " Cynara Cardunculus "**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne à un nouveau procédé de préparation de charbons actifs à partir de déchets de Feuilles de Cardon Cynara Cardunculus et leur application comme adsorbants des colorants organiques synthétiques. Les charbons actifs ont été préparés par deux méthodes : l'activation chimique suivie d'une calcination et la calcination sans activation chimique. Le charbon actif obtenu par activation chimique puis calcination a été appliquée pour l'adsorption des colorants organiques synthétiques.

Titre : Nouveau Procédé de Préparation de Charbons Actifs à partir de Déchets de Feuilles de Cardon " *Cynara Cardunculus* ".

Abrégé

La présente invention concerne à un nouveau procédé de préparation de charbons actifs à partir de déchets de Feuilles de Cardon *Cynara Cardunculus* et leur application comme adsorbants des colorants organiques synthétiques. Les charbons actifs ont été préparés par deux méthodes : l'activation chimique suivie d'une calcination et la calcination sans activation chimique. Le charbon actif obtenu par activation chimique puis calcination a été appliquée pour l'adsorption des colorants organiques synthétiques.

Titre : Nouveau Procédé de Préparation de Charbons Actifs à partir de Déchets de Feuilles de Cardon " *Cynara Cardunculus* ".

Description

▪ Domaine technique

L'invention concerne le domaine des procédés de préparation de charbon actif, et plus particulièrement l'invention concerne un nouveau procédé de préparation de charbon actif à partir de déchets de Feuilles de Cardon *Cynara Cardunculus*.

▪ Description de l'état de la technique

Dernièrement, le charbon écologique est devenu un domaine important, et la recherche dans ce domaine a avancé rapidement dans le monde entier. Des articles et des brevets ont été publiés et ont donné des résultats intéressants, notamment :

- le document CN112871140A décrit spécifiquement un matériau de biochar de bambou modifié pour le traitement de la pollution par le cadmium dans l'eau et le procédé de préparation de ce matériau.
- Hazourli, S., et al. Revue des énergies renouvelables, ICRES D 7 (2007) : 187-192. Décrit la Valorisation des noyaux de dattes en charbon actif.
- Kouadio, David Léonce, et al. "International Journal of Innovation and Applied Studies" (2019): 1280-1292. Ce document décrit l'adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide.
- Le brevet WO2022089419A1 appartient au domaine technique de l'utilisation des ressources en boues et concerne spécifiquement une méthode de préparation d'un matériau de biochar à base de boues magnétiques à partir de boues et son application.
- Le brevet CN115414913A décrits un biochar préparé à partir d'écorces de fruits de la passion et son procédé de préparation.
- L'invention CN114082404A appartient au domaine technique des matériaux biochar, et concerne en particulier un matériau biochar à base de déchets de noix de bétel et un procédé de préparation et son application.

▪ Exposé de l'invention

Le charbon biologique est une substance riche en carbone formée à partir de la biomasse, qui peut être utilisée comme nouvel adsorbant au lieu du charbon actif commerciale pour adsorber les polluants soit des métaux lourds ou des colorants organiques synthétiques. Les charbons biologiques courants comprennent le charbon de balle de riz, le charbon de paille, le charbon de bambou, le charbon de bois et le charbon fabriqué à partir de fumier animal ... etc. Il s'agit d'une matière stable formée par activation physique (pyrolyse) ou par activation chimique (agent activateur). Le charbon biologique, en tant que nouveau matériau, présente les caractéristiques suivantes : sources importantes, faible coût et excellentes propriétés. La nouveauté de notre invention consiste à utiliser une nouvelle matière première, à savoir les déchets de Feuilles de Cardon provenant de déchets agricoles, pour préparer un charbon actif respectueux de l'environnement. Le Cardon (*Cynara cardunculus*) est une espèce végétale de la famille des *Astéracées*. La variété *sylvestris Lam.* (Cardon sauvage) pousse en abondance à l'état sauvage dans le bassin méditerranéen occidental.

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de charbons actifs à partir de déchets des Feuilles de Cardon "*Cynara Cardunculus*" qui appartient à la famille des *Astéracées*. Ledit procédé se fait selon deux méthodes :

- Activation chimique suivie d'une calcination ; ou
- Calcination sans activation chimique.

Le procédé de préparation est simple et facile à utiliser, le coût est faible et les déchets sont utilisés efficacement pour la régénération et la protection de l'environnement. La présente invention porte sur trois aspects :

- Le premier aspect de l'invention concerne la préparation de charbon actif à partir des résidus issus de l'extraction des extractibles par soxhlet à partir des Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus* par deux méthodes.
- Le deuxième aspect de l'invention est une étude comparative des charbons actifs préparés, en analysant les caractéristiques physico-chimiques.
- Le troisième aspect de l'invention vise l'application du charbon actif présentant les meilleures caractéristiques dans le traitement des eaux polluées de colorants organiques synthétiques tels que le Crystal Violet et Rouge de Congo.

▪ Brève description des figures

La figure 1 montre la morphologie de surface de charbon actif obtenu par traitement thermique "CA" (figure 1-A) et de charbon actif obtenu par activation chimique suivi d'un traitement thermique "CA1" (figure 1-B).

La figure 2 illustre les diffractogrammes RX de CA et de CA1.

La figure 3 présente les spectres FTIR de CA et de CA1.

La figure 4 illustre Thermogrammes (ATG /ATD) de CA (figure 4-a) et de CA1 (figure 4-b).

La figure 5 montre l'Effet du pH sur l'adsorption de Crystal Violet (CV) et de Rouge de Congo (RC).

La figure 6 montre l'Effet de la durée de contact sur l'adsorption de CV et de RC.

La figure 7 montre l'Effet de la concentration initiale du colorant CV et RC sur l'adsorption.

La figure 8 montre l'Effet de la masse d'CA1 sur l'adsorption de CV et de RC.

La figure 9 montre l'Effet de la salinité du milieu sur l'adsorption de CV et de RC.

La figure 10 illustre la morphologie de surface de l'CA1 après adsorption de RC (figure 10-a) et la morphologie de surface de l'CA1 après adsorption de CV (figure 10-b).

La figure 11 donne les spectres FTIR de l'CA1 après adsorption de RC (CAR) et de l'CA1 après adsorption de CV (CAC).

▪ Description détaillée de l'invention

La présente invention concerne un procédé de préparation de charbon actif qui se fait à partir des résidus issus de l'extraction des extractibles par soxhlet des Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus* de la famille des *Astéracées*. Deux méthodes ont été adoptées pour la préparation :

- la première méthode consiste à disperser le résidu issu de l'extraction dans une solution de H_3PO_4 1 % à 40 %, le mélange obtenu est placé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration sous vide, le résidu est neutralisé puis séché, le produit sec obtenu est placé dans un four à moufle. Le cycle thermique est utilisé en deux paliers d'une heure et demi chacun, le premier palier à une température

comprise dans la plage [150 °C-250 °C] et le second palier dans la plage [350 °C-450 °C] avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

- La deuxième méthode est basée uniquement sur la calcination sans activation chimique.

Les charbons actifs préparés sont refroidis, lavés et séchés. Le charbon actif obtenu par la méthode d'activation chimique suivi d'une calcination possède une efficacité d'adsorption des colorants organiques synthétiques tels que le Crystal Violet et Rouge de Congo

L'invention présente la préparation de deux charbons actifs à base de déchets de Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus* et leurs applications comme adsorbants des colorants organiques synthétiques, Comportant les exemples suivants :

Exemple1 : Préparation et Caractérisation des charbons actifs

Les déchets du Cardon *Cynara cardunculus* collectés au niveau d'un marché local de légumes de la ville de Fès, ont été lavés à l'eau potable, séchés à 50 °C dans une étuve de type Binder jusqu'à stabilisation de la masse, puis séparés en Feuilles et en Tiges. Les Feuilles obtenus ont été broyées à l'aide d'un Broyeur automatique de type IKA tube Mill control, tamisées à un diamètre inférieur à 1,25 mm, puis soumis à une extraction par soxhlet [1]. Les résidus issus de cette extraction sont utilisés dans la préparation du charbon actif par deux méthodes :

- la première méthode consiste à disperser 10 g de résidus dans 100 ml d'une solution de H_3PO_4 (1 à 40 %), le mélange obtenu est placé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, le résidu est lavé avec de l'eau jusqu'à neutralisation du pH du filtrat puis séché à l'étuve pendant 24 heures (l'étape d'activation chimique), le produit sec obtenu est traité thermiquement dans un four à moufle, de marque Lenton Furnaces. Le cycle thermique utilisé est effectué en utilisant deux paliers d'une heure et demi chacun, le premier palier à une température comprise entre [150 °C-250 °C] et le second palier dans la plage [350 °C-450 °C] avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min (l'étape de calcination).
- La deuxième méthode est basée uniquement sur la calcination d'une masse de résidus avec les deux paliers précédents d'une durée d'une heure et demi pour chaque palier.
Les charbons actifs ainsi préparés sont refroidis, lavés et séchés à 105 °C.

Ces deux matériaux ont été ensuite caractérisés :

La morphologie de la surface et la porosité des charbons actifs ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Jeol it500 HR, le couplage à l'EDX permet de déterminer qualitativement sa composition élémentaire. La structure cristallographique des adsorbants, a été déterminé à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Panalytical X'Pert Pro. Les groupements fonctionnels présents dans l'adsorbant et leur évolution ont été évaluées à travers un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70 avec le mode ATR. Les spectres FTIR sont enregistrés sur de longueurs d'onde de 4000 à 500 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse élémentaire a été effectuée par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) modèle Activa de Horiba Jobin-Yvon, équipé d'un plasma d'Argon. Le comportement thermique des adsorbants a été évalué à l'aide d'une thermobalance simultanée (TG+DSC) haut de gamme de LINSEIS de type (LINSEIS STA PT 1600), entre 20 °C et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Les résultats obtenus indiquent que Le procédé de la préparation des charbons actifs à partir de Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus L.* par deux méthodes a mis en évidence l'importance du traitement chimique au H_3PO_4 sur le rendement en charbon. En effet, avec une simple calcination, on obtient un rendement de $34,09 \pm 0,77$ % alors qu'avec le traitement chimique, il est d'environ $51,07 \pm 1,63$ % ; ceci pourrait être expliqué par l'effet du H_3PO_4 résiduel, qui agit comme un retardateur de flamme pendant le processus de calcination et conduit donc à un rendement élevé.

La morphologie de surface par microscope électronique à balayage (MEB) révèle que La calcination de Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus*, initialement fibreuses et non poreuses [2], donne un charbon actif poreux dont le diamètre des pores varie de 0,804 à 1,88 μm (figure 1-A). Ces pores sont le résultat de la dégradation des composants volatils, de la cellulose et de la lignine au cours de la calcination. Alors que la calcination de la matière traitée par H_3PO_4 montre une structure poreuse homogène avec une texture de surface rugueuse et leurs diamètres allant de 3,078 μm à 11,77 μm (figure 1-B) ; Ces pores sont le résultat de la vaporisation de l'activateur H_3PO_4 durant la calcination.

Les résultats de l'analyse qualitative par diffusion électronique de surface (EDX) montrent une dominance du Carbone et de l'Oxygène pour les deux charbons actifs (tableau 1), ce qui confirme le caractère organique de ces derniers, nous observons également une réduction considérable de la teneur en Oxygène et une augmentation de la teneur en Carbone par rapport au Feuille brute de Cardon aux différents charbons actifs préparés. Cela signifie que l'activation chimique et calcination/ calcination des Feuilles de Cardon facilite la libération d'entités volatiles. La présence du Phosphore sur la surface du charbon activé chimiquement est due à l'utilisation de l'activateur H_3PO_4 .

Tableau 1 : Microanalyse par EDX des éléments présents dans les adsorbants CA et CA1.

Eléments	% massique		
	CA	CA1	Feuille brute de Cardon [2].
C	74,59±0,21	62,70±0,40	45,77±0,10
O	20,86±0,38	26,29±0,58	45,41±0,23
P	9,94±0,19

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X (DRX) indiquent que Le matériau CA1 montre deux pics de diffraction larges, l'un entre 10 et 15 degré en 2θ et l'autre entre 20 et 25 degré en 2θ (figure 2), ces deux pics de diffraction sont caractéristiques des plans (101) et (002) des structures amorphes respectivement. Alors que le matériau CA présente un large pic entre 20 et 25 degré en 2θ correspondant au plan (002) avec d'autres pics centrés autour de 30,40, 43 et 48 degré en 2θ correspondent respectivement aux plans (040), (100), (101) et (102) du graphite [3].

L'analyse des spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des charbons actifs préparés (figure 3) indique une différence au niveau de la majorité des bandes d'adsorption. Le spectre d'absorption infrarouge du matériau CA1 montre une large bande d'absorption centrée à 3300 cm^{-1} attribuée à une élongation de la liaison O-H contenue dans les carboxyles, phénols ou alcools et de l'eau d'hydratation [4-5], ainsi qu'une bande d'absorption à 2100 cm^{-1} caractéristique des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ des groupes alcynes [6]. La bande à 1580 cm^{-1} est liée aux extensions des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des oléfines (alcènes) et des anneaux benzyle [5]. Les groupes phosphonates présentent une bande d'absorption caractéristique autour de 1085 cm^{-1} attribuée aux étirements de la liaison P-OH. Les résultats montrent l'existence de groupes fonctionnels acides à la surface du matériau CA1. Alors que pour le spectromètre CA nous observons une large bande à 3300 cm^{-1} , et une autre bande autour de 1420 cm^{-1} indique la présence de la liaison C-H. Pour les deux charbons actifs CA1 et CA, nous observons deux bandes d'absorption à 1200 cm^{-1} et à 1030 cm^{-1} indiquant généralement la présence des vibrations d'étirement C-O et/ou C-O-C dans les acides, les alcools, les éthers [7]. Les bandes d'absorption à 873 cm^{-1} , à 744 cm^{-1} et à 570 cm^{-1} sont dues au mode d'étirement C-H hors plan pour différents cycle benzéniques substitués [8].

Les résultats de l'analyse élémentaire des charbons actifs obtenus par Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) (tableau 2) indiquent la présence d'éléments majeurs (Ca, Mg, P, Na, K, Fe, Al) et de traces (Si, Sr, Zn, Mn, B, Ba, Li). La teneur élevée en phosphore dans CA1 s'explique par le phosphate résiduel après l'activation par H_3PO_4 .

Tableau 2 : Composition élémentaires de CA et de CA1.

Eléments (mg/g)	Ca	Mg	P	Na	K	Fe	Al
CA	46,99± 1,05E-04	8,28± 5,20E-05	4,68± 1,01E-04	2,32± 6,50E-05	1,77± 8,13E-04	0,89± 2,89E-04	0,84± 5,99E-04
CA1	34,94± 1,21E-03	7,56± 6,02E-04	34,93± 7,33E-04	1,25± 9,91E-04	0,55± 3,82E-04	0,43± 5,85E-04	0,32± 4,83E-04

Eléments (mg/g)	Si	Sr	Zn	Mn	B	Ba	Li
CA	0,45± 7,19E-04	0,27± 7,36E-04	0,10± 4,58E-04	0,093± 3,24E-04	0,059± 1,50E-05	0,031± 5,11E-04	0,013± 3,02E-04
CA1	0,064± 5,40E-04	0,016± 1,65E-04	0,006± 1,10E-03	0,080± 0,00E+00	0,047± 1,06E-04	0,014± 6,30E-05	0,012± 3,28E-04

L'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) montre que le thermogramme du matériau CA a une perte de masse importante de 70 % à 440 °C (figure 4-a), suivie d'une seconde perte faible de 5 % à 750 °C, en raison de la rigidité et de la complexité de la matrice de lignine dégradé. Le matériau CA1 présente une perte de masse en continue de 80 % à 540 °C (figure 4-b).

Exemple 2 : Application du charbon actif obtenu pour l'élimination des colorants organiques synthétiques

D'après les résultats de la caractérisation physicochimique des deux charbons actifs préparés et les tests effectués au niveau de laboratoire, on s'aperçoit que le charbon actif CA1 obtenu par activation chimique suivi d'une calcination présente des résultats meilleurs que celle du charbon actif CA non traité chimiquement. Dans ce qui suit on s'intéresse à l'application de charbon actif traité chimiquement (CA1) dans l'adsorption de deux colorants organiques synthétiques Crystal Violet et Rouge de Congo.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées par batch. Une masse connue de CA1 est dispersée dans un volume de solution de colorant de concentration définie, le mélange est maintenu sous agitation pendant deux heures puis filtré. Le filtrat obtenu a été ensuite analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV. L'efficacité d'adsorption est évaluée par deux solutions de colorants Crystal Violet (CV) et Rouge de Congo (RC). Les effets du pH, de la masse d'adsorbant, de la durée de contact, de la concentration initiale en colorant et de la salinité du milieu sont étudiés.

➤ Etude des facteurs influençant l'adsorption des colorants organiques

Effet du pH

Pour déterminer l'effet du pH sur l'adsorption du colorant par le charbon actif CA1, la valeur du pH de la solution de colorant a été ajustée entre 3 et 11. Dans 25 ml de la solution de colorant CV ou RC (20 ppm), 100 mg de CA1 ont été dispersés sous agitation pendant 2 h à 25 °C. Le mélange est ensuite filtré. Les résultats obtenus (figure 5) montrent que le taux d'adsorption du CV sur CA1 est de 99,3 % à pH = 5, alors que le taux d'adsorption optimal a été obtenu à des pH compris entre 3 et 5 ainsi qu'à pH=9 avec une moyenne de 92 % pour le RC.

Effet de la durée de contact

100 mg de CA1 sont dispersés dans 25 ml de la solution de CV ou de RC avec une concentration initiale de 20 ppm et un pH de 5 pour le CV ou un pH de 3 pour le RC. Le mélange est agité durant 5 à 180 min puis filtré. Les taux d'adsorption du CV et du RC augmentent avec la durée de contact et atteignent leur maximum de 87,68 % à 75 min dans le cas du CV et restent pratiquement constants, alors que dans le cas du RC le taux d'adsorption maximum de 71,64 % a été atteint après 105 min de contact (figure 6).

Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant, 100 mg de CA1 sont dispersés sous agitation pendant 2 h dans 25 ml de solutions de CV ou de RC de concentrations variant de 4 à 40 ppm avec un pH de 5 pour le CV et un pH de 3 pour le RC. Nous observons que le taux d'adsorption de CV atteint son optimum de 99,3 % dans la gamme des concentrations allant de 4 à 20 ppm, de même pour le RC il atteint un maximum de 95 % dans la gamme des concentrations allant de 4 à 16 ppm (figure 7). Ensuite, on note une diminution du taux d'adsorption des colorants avec l'augmentation de la concentration due à la saturation des sites actifs.

Effet de la masse de charbon actif

Les expériences ont été réalisées en dispersant une masse variable de CA1 de 20 à 200 mg dans 25 ml de solutions de colorants à 20 ppm. Les résultats obtenus (figure 8) indiquent une proportionnalité entre le taux d'adsorption et la quantité d'adsorbant utilisée. Ainsi les taux d'adsorption de CV passent de 88,42 % à 95,94 % lorsque la masse de CA1 varie de 20 à 60 mg puis se stabilisent. Alors que pour le RC, on observe que le taux d'adsorption augmente avec les masses de charbon actif ajoutées, pour atteindre sa valeur maximale de 91,76 % à 180 mg puis se stabilise. Ces résultats pourraient être expliqués par l'augmentation de la surface spécifique impliquée, résultant de l'augmentation de la masse d'adsorbant et du nombre de sites d'adsorption actifs.

Effet de la force ionique

Sous agitation pendant 2 h, 100 mg de CA1 sont dispersés dans 25 ml de solutions de CV ou RC de concentrations de 20 ppm avec un pH de 5 pour CV et un pH de 3 pour RC, à différentes concentrations de NaCl allant de 0 M à 0,5 M par pas de 0,1 M. Les résultats obtenus indiquent que les taux d'adsorption de CV et RC restent constants avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Cela signifie que la force ionique n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption, en raison de l'absence de compétition pour l'adsorption en surface des anions Cl⁻ avec CV/RC (figure 9).

Caractérisation de l'AC1 après l'adsorption du colorant

Observation au MEB

L'observation par MEB de la surface de CA1 après adsorption des colorants montre une surface relativement hétérogène avec la présence de particules de colorants à l'intérieur des pores (figure 10).

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge du CA1 après adsorption du colorant présentent des apparences différentes à ceux obtenus avant l'adsorption du colorant. La figure 11 montre que la région entre 1800 et 3700 cm⁻¹ présente un pic majeur autour de 3460 cm⁻¹ (le groupe -OH et le groupe NH₂). La bande d'absorption à 1642 cm⁻¹

correspond à la vibration de flexion de la liaison -N-H du groupe amine, et à la vibration d'étirement -S=O, respectivement [9]. Une troisième bande autour de 1380 cm^{-1} correspond aux liaisons O-H des acides carboxyliques. Ces résultats confirment bien la présence, dans le charbon actif CA1, des molécules organiques provenant des colorants utilisés et par conséquent la réussite de l'adsorption du colorant par CA1.

Ces résultats permettent de conclure que le charbon actif à base de Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus* donne de bons résultats dans l'adsorption de colorants synthétiques.

▪ Application industrielle

Le procédé objet de la présente invention peut être appliqué pour la préparation de charbon actif à partir de déchets de Feuilles de Cardon *Cynara cardunculus* et le charbon actif obtenu dudit procédé peut être utilisé comme adsorbant pour le traitement des effluents issus des industries de textiles.

Références

- [1] M. Hajji Nabih, H. Boulika, M. El Hajam, M.I. Alghonaim, N. Idrissi Kandri, S.A. Alsalamah, F. Boufahja, Successive solvent extraction, characterization and antioxidant activities of cardoon waste (Leaves and Stems) extracts: comparative study. *Molecules*. 28 (2023) 1-11. doi.org/10.3390/molecules28031129.
- [2] M. Hajji Nabih *et al.*, “Physicochemical characterization of cardoon ‘*cynara cardunculus*’ wastes (Leaves and stems): A comparative study,” *Sustain.*, vol. 13, no. 24, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3390/su132413905.
- [3] J. Zhao, L. Yang, F. Li, R. Yu, and C. Jin, “Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 3, pp. 744–751, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.11.006.
- [4] M. El Hajam *et al.*, “Lignocellulosic Nanocrystals from Sawmill Waste as Biotemplates for Free-Surfactant Synthesis of Photocatalytically Active Porous Silica,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, pp. 19547–19560, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c02550.
- [5] M. El Hajam, N. Idrissi Kandri, A. Harrach, A. El khomsi, and A. Zerouale, “Physicochemical characterization of softwood waste ‘Cedar’ and hardwood waste ‘Mahogany’: Comparative study,” *Mater. Today Proc.*, vol. 13, pp. 803–811, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.04.043.
- [6] A. S. Politou, C. Morterra, and M. J. D. Low, “Infrared studies of carbons. XII The formation of chars from a polycarbonate,” *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 4, pp. 529–538, 1990, doi: 10.1016/0008-6223(90)90049-5.
- [7] H. L. Qingsong Ji, “High surface area activated carbon derived from chitin for efficient adsorption of Crystal Violet,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 118, no. May, p. 108516, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108516.
- [8] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, and L. Duclaux, “Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 6, pp. 1203–1212, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.014.
- [9] R. Lafi, I. Montasser, and A. Hafiane, “Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 160–181, 2019, doi: 10.1177/0263617418819227.

Revendications

1. Procédé de préparation de charbon actif, caractérisée en ce qu'il se fait à partir des résidus issus de l'extraction des extractibles par soxhlet à partir des Feuilles de Cardon.
2. Procédé de préparation de charbon actif, selon la revendication 1, caractérisée en ce que le Cardon utilisé appartient à la famille des *Astéracées*.
3. Procédé de préparation de charbon actif, selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'il se fait selon deux méthodes :
 - Activation chimique suivie d'une calcination ; ou
 - Calcination sans activation chimique
4. Procédé de préparation de charbon actif, selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'étape d'activation chimique se fait selon les étapes suivantes :
 - imprégnation de la matière dans une solution de H_3PO_4 avec une concentration comprise entre 1 % et 40 % ;
 - Agitation pendant 24 heures à température ambiante ;
 - Filtration sous vide ;
 - Neutralisation ; et
 - Séchage.
5. Procédé de préparation de charbon actif, selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'étape de calcination se fait dans un four à moufle selon un cycle thermique basé sur deux paliers d'une heure et demi chacun avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min :
 - le premier palier à une température comprise dans l'intervalle [150 °C-250 °C].
 - le second palier dans la plage [350 °C-450 °C].
6. Charbon actif obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il a une efficacité d'adsorption des colorants organiques synthétiques comme Crystal Violet et Rouge de Congo.

Dessins

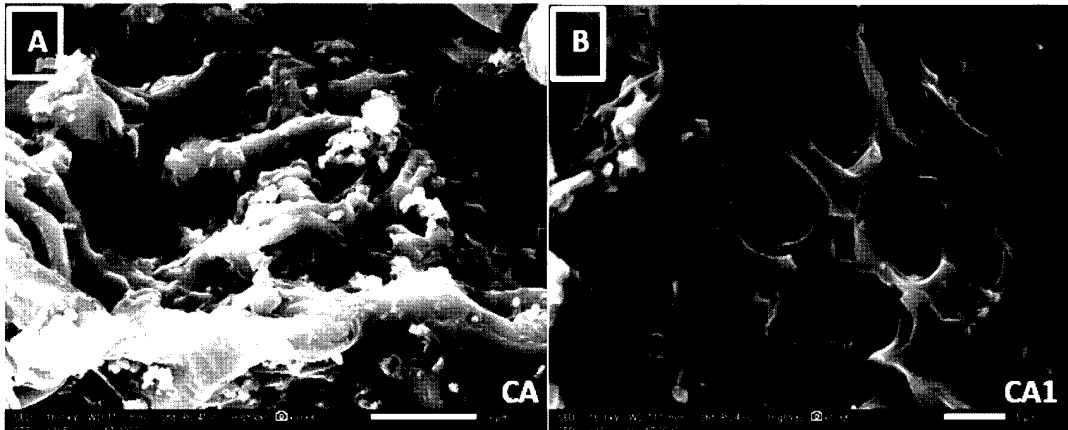


Figure 1

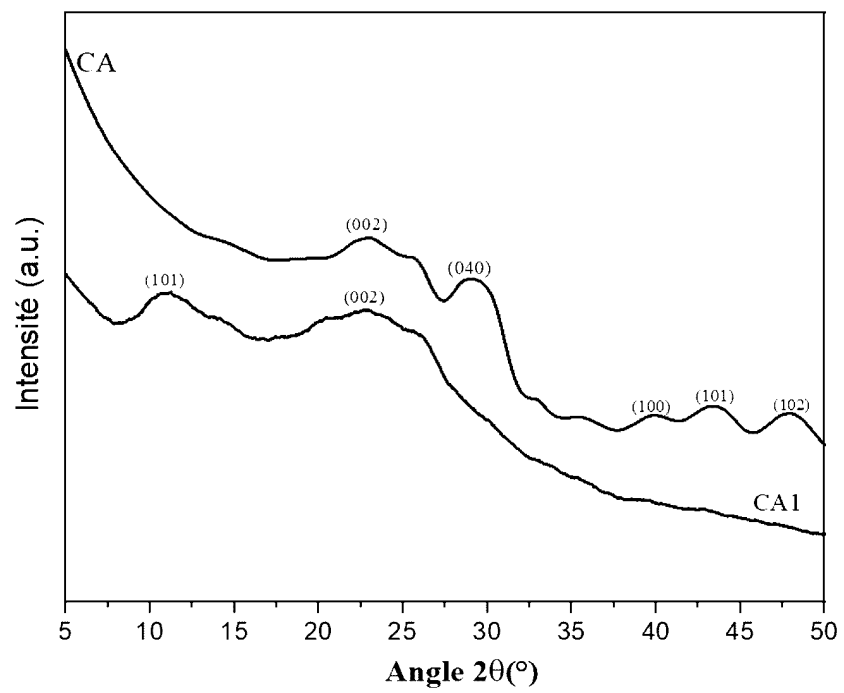


Figure 2

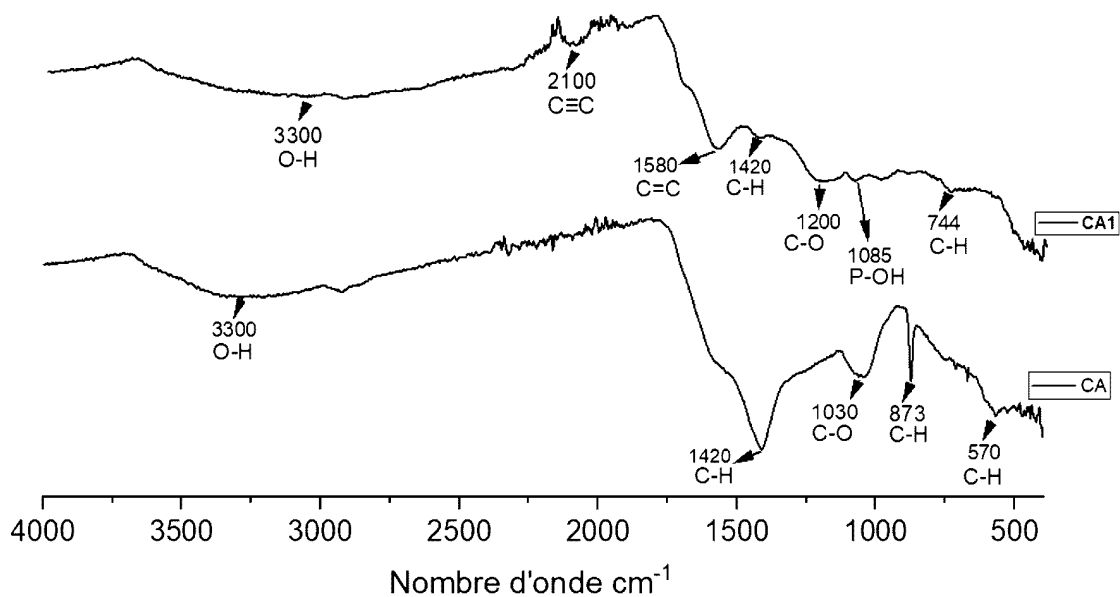


Figure 3

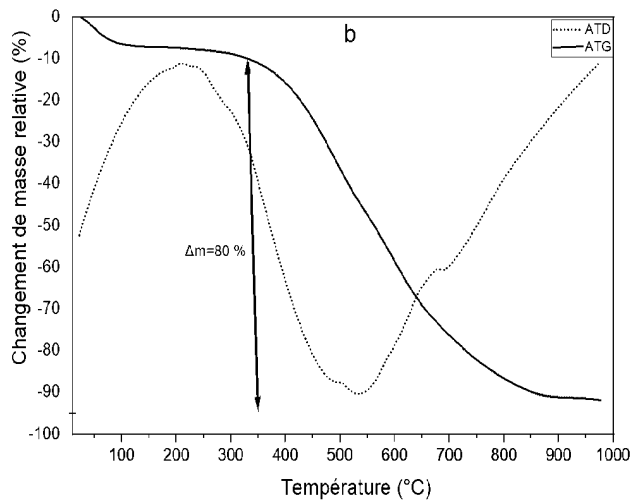
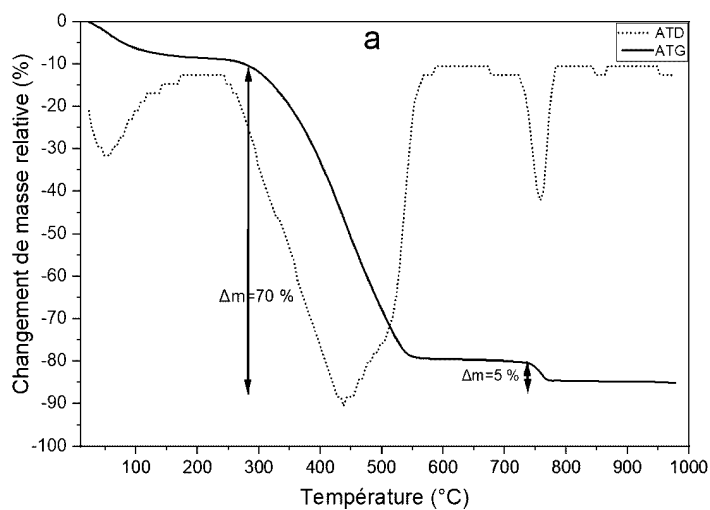


Figure 4

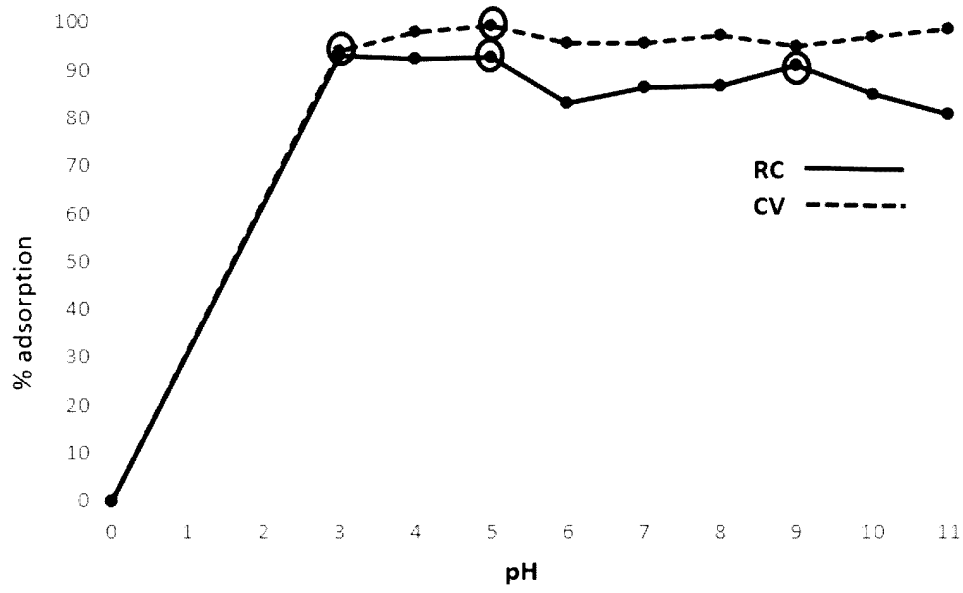


Figure 5

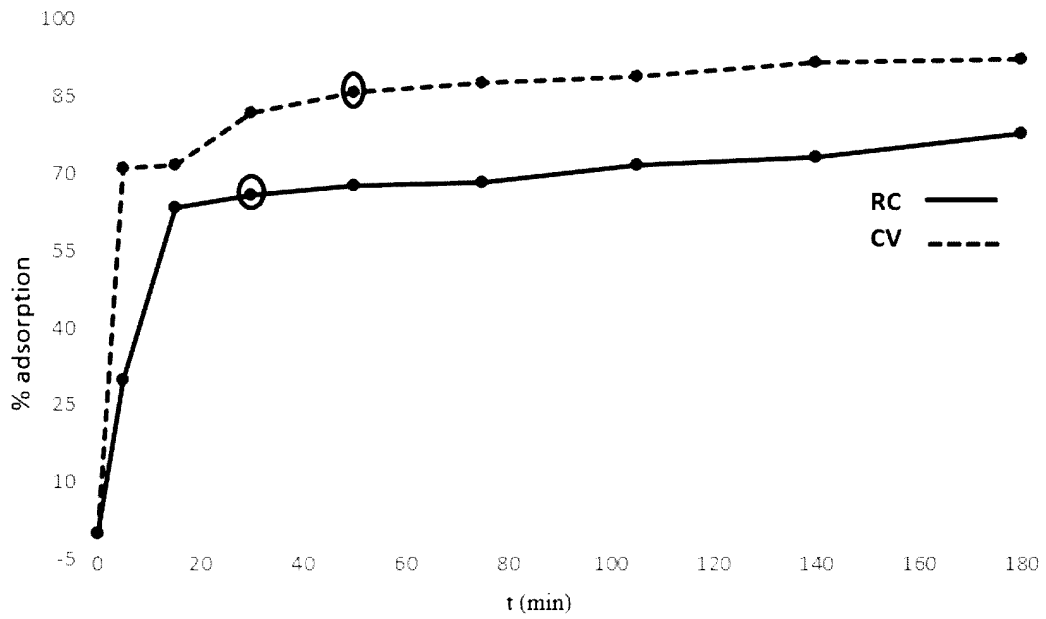


Figure 6

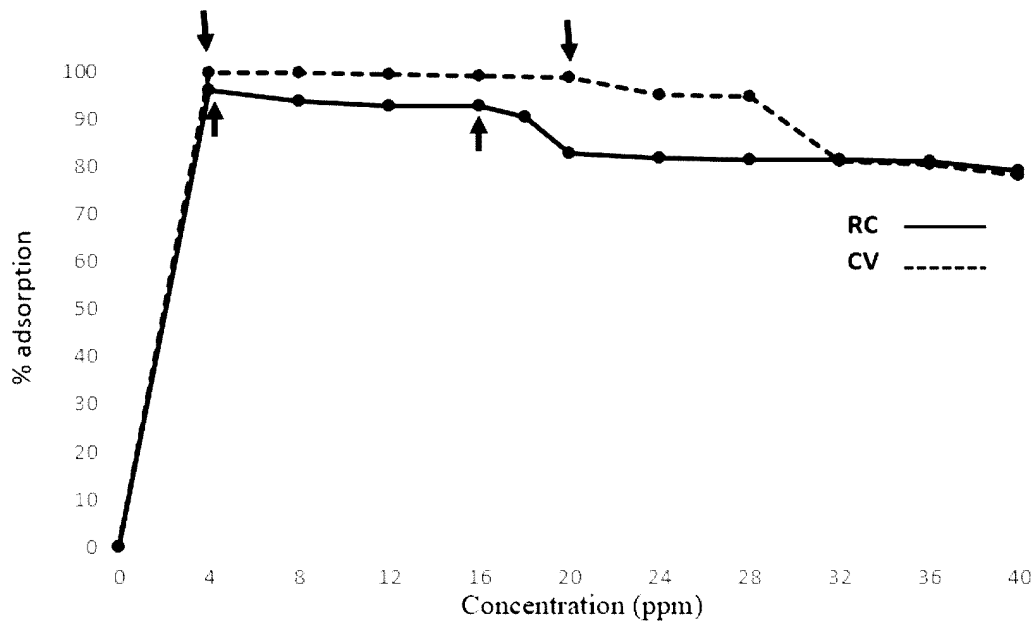


Figure 7

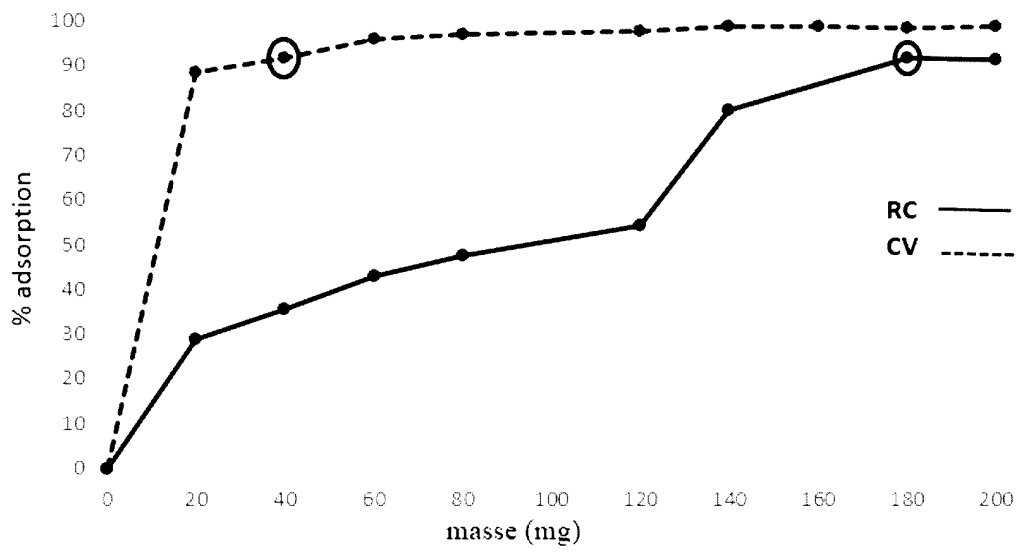


Figure 8

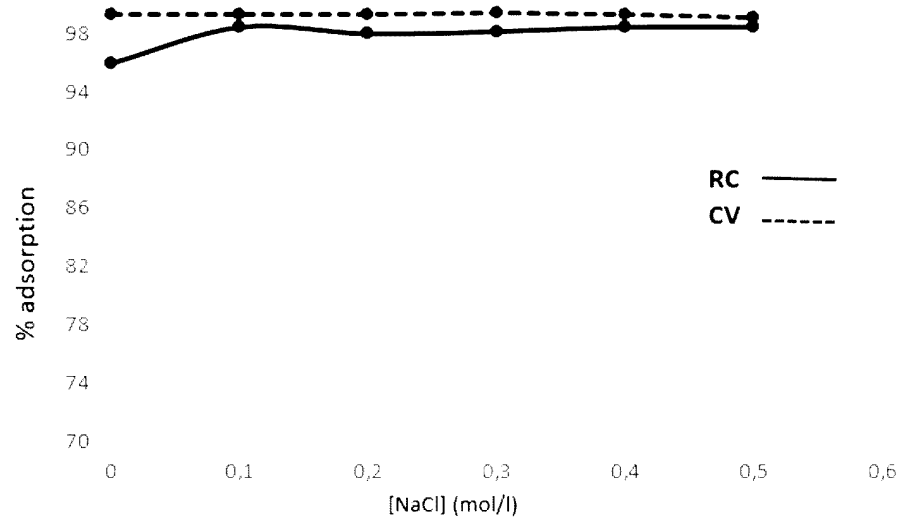


Figure 9

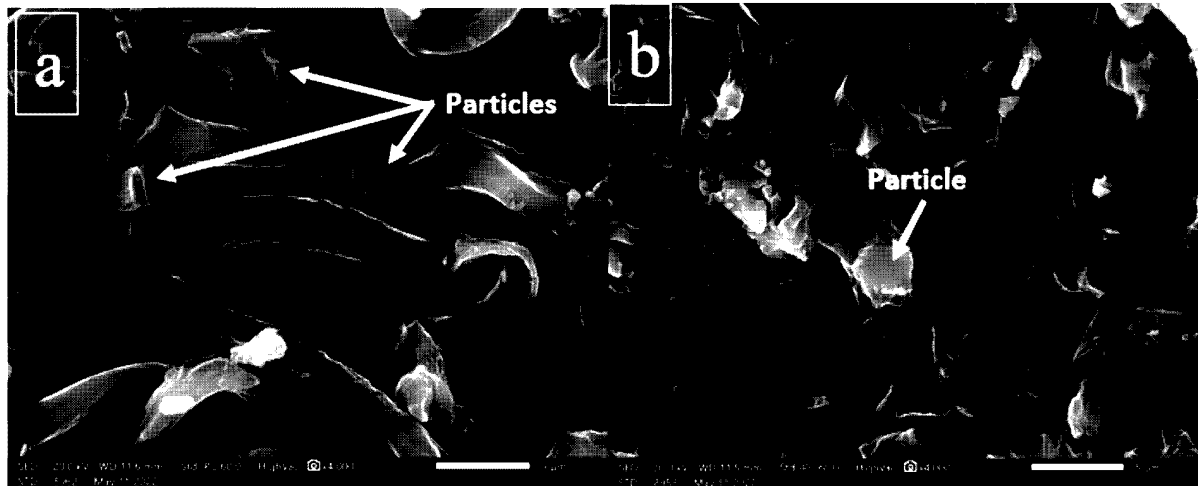


Figure 10

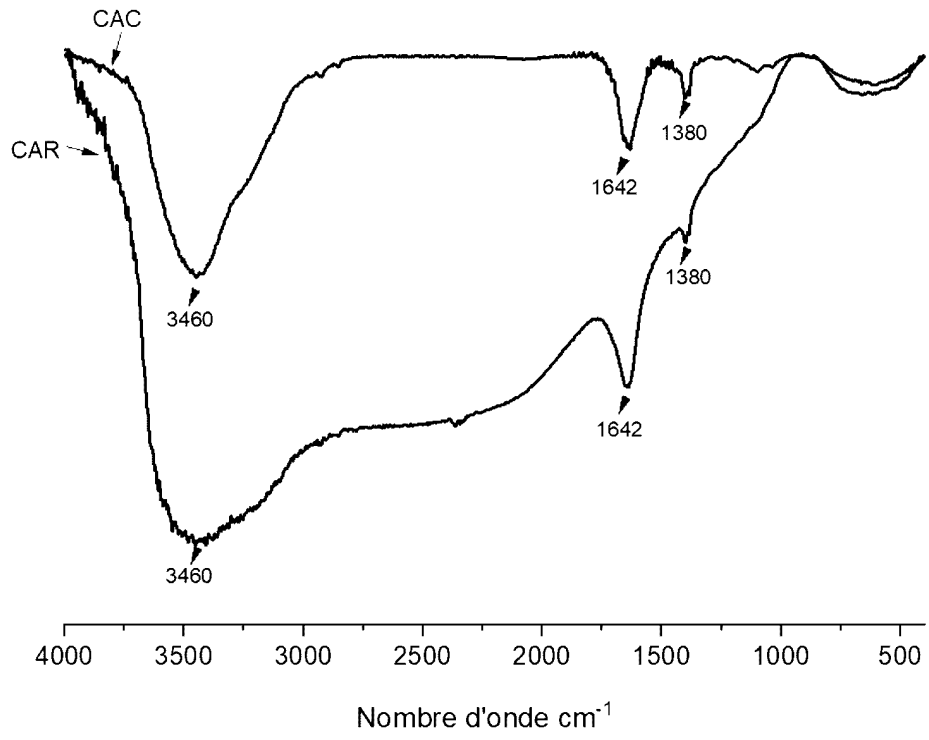



Figure 11

**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 : 60476	Date de dépôt : 30/05/2023
Déposant : Université Sidi Mohammed Ben Abdellah	
Intitulé de l'invention : Nouveau Procédé de Préparation de Charbons Actifs à partir de Déchets de Feuilles de Cardon " Cynara Cardunculus "	
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: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 14/07/2023
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
7 Pages
- Revendications
1-6
- Planches de dessin
6 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B32/30, C01B32/312, C01B32/318, C01B32/324

CPC : C01B32/30, C01B32/312, C01B32/318, C01B32/324

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
X	« ADSORPTION OF THE ANIONIC DYE DIRECT RED 23 ONTO NEW ACTIVATED CARBONS DEVELOPED FROM CYNARA CARDUNCULUS: KINETICS, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS » Ahmed El Nemr, Manal M. El Sadaawy, Azza Khaled and Amany El Sikaily Marine Pollution Department, Environmental Division, National Institute of Oceanography and Fisheries, Kayet Bey El-Anfoushy, Alexandria, Egypte	1-6
X	« Characterization and application of three novel biosorbents "Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasefera" to dye removal Aoumria Ouldoumna » , Laurence Reinert , Nouredine Benderdouche , Benaouda Bestani & Laurent Duclaux Pages 3527-3538 Received 28 Apr 2012, Accepted 29 Oct 2012, Published online: 08 May 2013 Download citation https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749583	1-6
X	« Physicochemical Characterization of Cardoon "Cynara cardunculus" Wastes (Leaves and Stems): A Comparative Study » Meryem Hajji Nabih 1, Maryam El Hajam 1,2, Hamza Boulika 1, Montaser M. Hassan 3 , Nouredine Idrissi Kandri 1, Amor Hedfi 3 , Abdelaziz Zerouale 2 and Fehmi Boufahja 4,*	1-2

***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 3-6 Revendications 1-2	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-6	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-6 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 : « ADSORPTION OF THE ANIONIC DYE DIRECT RED 23 ONTO NEW ACTIVATED CARBONS DEVELOPED FROM CYNARA CARDUNCULUS: KINETICS, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS »

D2 : « CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF THREE NOVEL BIOSORBENTS "EUCALYPTUS GLOBULUS, CYNARA CARDUNCULUS, AND PRUNUS CERASEFERA" TO DYE REMOVAL AOUUMRIA OULDMOUMNA »

D3 : « PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CARDOON "CYNARA CARDUNCULUS" WASTES (LEAVES AND STEMS): A COMPARATIVE STUDY »

1. Nouveauté & Activité Inventive

1.1. Le document D1 divulgue une méthode de préparation de charbon actif par activation thermique à partir de Cynara Cardunculus et son utilisation pour l'adsorption d'un colorant synthétique comme le Rouge direct 23 (DR-23).

Le document D2 divulgue de préparation de charbon actif à partir de Cynara Cardunculus et son utilisation pour l'adsorption d'un colorant synthétique comme le bleu de méthylène.

Le document D3 divulgue que Cynara Cardunculus peut être utilisé dans la préparation de charbon actif.

L'objet des revendications 1-2 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun document de l'état de l'art cité D1 à D3 ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 3-6. Par conséquent, l'objet des revendications 3-6 est nouveau, vis-à-vis de D1 à D3, conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

- 1.2. Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 3-6, divulgue une méthode de préparation par activation thermique de charbon actif à partir de *Cynara Cardunculus* et son utilisation pour l'adsorption du Rouge direct 23 (DR-23).

L'objet de la revendication 3 diffère de D1 en ce que D1 est silencieux sur la méthode d'activation chimique & thermique.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé alternatif de préparation de charbon actif à partir de *Cynara Cardunculus*.

Bien que les documents D1 à D3 pris seuls ne divulguent d'une manière explicite les méthodes d'activation chimique, thermique, selon la revendication 3, ces méthodes demeurent des méthodes classiques dans l'élaboration du charbon actif que l'homme du métier aurait utilisé sans l'exercice d'une activité inventive et le demandeur n'a pas rencontré des obstacles techniques lors de la mise en œuvre de ces méthodes dans le cas de *Cynara Cardunculus*. Le pouvoir adsorbant pour les colorants synthétiques est déjà divulgué dans D1 et/ou D2.

L'objet des revendications 3-6 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. 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.