

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 août 2014 (21.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/124901 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C02F 101/20 (2006.01) C02F 1/56 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01) C02F 1/00 (2006.01)
C02F 1/54 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/052553

(22) Date de dépôt international :

10 février 2014 (10.02.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1351217 13 février 2013 (13.02.2013) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : LAVAUD, Cyril; 16 rue Saint Etienne, F-84000 Avignon (FR). GOETTMANN, Frédéric; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). CAUSSE, Jérémie; 1213 Chemin de Loriau, F-30131 Pujaut (FR). GRAND-JEAN, Agnès; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel de Careiret (FR).

(74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; Brevalex, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075 Toulouse Cedex 2 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2014/124901 A1

(54) Title : SOL-GEL METHOD FOR SEPARATING METAL IONS FROM AN AQUEOUS SOLUTION

(54) Titre : PROCÉDÉ SOL-GEL POUR SÉPARER DES IONS MÉTALLIQUES D'UNE SOLUTION AQUEUSE

(57) Abstract : The invention relates to a method for separating at least one metal ion or metalloid from an aqueous solution containing said at least one metal ion or metalloid, comprising steps consisting of (a) adding, into said aqueous solution, at least one surfactant and at least one chelating agent forming an organometallic complex with said at least one metal ion or metalloid; and (b) adding at least one sol-gel precursor to said solution obtained in step (a); by which means a sol-gel material containing said at least one metal ion or metalloid and a purified solution are obtained.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour séparer au moins un ion métallique ou métalloïde d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde, comprenant les étapes consistant à (a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif et au moins un agent chélatant formant avec ledit au moins un ion métallique ou métalloïde un complexe organométallique; (b) ajouter, dans ladite solution obtenue à l'étape (a), au moins un précurseur sol-gel; moyennant quoi un matériau sol-gel contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde et une solution épurée sont obtenus.

PROCÉDÉ SOL-GEL POUR SÉPARER DES IONS MÉTALLIQUES D'UNE SOLUTION AQUEUSE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention appartient au domaine de la dépollution, de la purification et/ou de la décontamination des fluides.

 La présente invention propose un procédé sol-gel de traitement d'une solution notamment aqueuse contenant des composés métalliques ou métalloïdes.

 Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé chimique de
10 séparation de composés métalliques ou métalloïdes, notamment de composés métalliques ou métalloïdes faiblement concentrés, en solution aqueuse, en mettant en œuvre un processus sol-gel en présence d'un tensioactif et d'un ligand du type agent chélatant.

15 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

 Les industriels doivent satisfaire à des critères de plus en plus sévères en matière de dépollution, notamment en matière de dépollution chimique, physique ou radiologique, de leurs rejets, particulièrement leurs rejets aqueux.

 Dans le cadre du traitement des effluents aqueux contenant une pollution
20 inorganique, plus particulièrement des métaux lourds, on peut utiliser, pour extraire ou séparer les métaux polluants, :

- des procédés thermiques (évapo-concentration),
- des procédés biologiques avec utilisation de micro-organismes,
- des procédés membranaires (filtration) et
- 25 - majoritairement, les procédés physico-chimiques comme la précipitation ou la flottation.

 Parmi ces procédés, certains reposent sur le principe de floculation-coagulation. A ce sujet, voir, par exemple, le demande de brevet EP 0 162 783 publiée le

27 novembre 1985, la demande internationale WO 02/083258 publiée le 24 octobre 2002 et la demande internationale WO 2008/083923 publiée le 17 juillet 2008. En solution aqueuse, les particules colloïdales très fines et chargées se repoussent entre elles, rendant la vitesse de sédimentation extrêmement faible. L'ajout de coagulant permet
5 d'annihiler les répulsions colloïdales et de faire se rencontrer les particules, puis l'ajout de flocculants favorise l'agglomération des colloïdes et ainsi leur sédimentation par leur masse devenue suffisante (traitement floc).

Malgré l'efficacité des procédés de floculation-coagulation, ceux-ci présentent quelques limites d'application. Par exemple, les tensioactifs utilisés comme agents
10 flocculants sont généralement des molécules organiques chargées. Ce faisant, ils sont plus coûteux et plus toxiques que les tensioactifs non-ioniques classiques du type tensioactifs polyoxyéthylénés. Par ailleurs, les particules colloïdales traitées par floculation-coagulation doivent être suffisamment concentrées en solution, le procédé n'est donc pas optimisé pour de faibles concentrations en ions. Or la réglementation tend à diminuer les
15 seuils de concentration polluante autorisée.

D'autres procédés reposent sur le principe de la précipitation des métaux rendus insolubles après ajouts de réactifs comme le sulfure de dihydrogène ou le fer (Brevet US 4,565,633 publié le 21 janvier 1986 et brevet US 5,178,842 publié le 12 janvier 1993). Mais, l'élimination des métaux n'est pas totale, une quantité inférieure au produit
20 de solubilité reste en solution et certains réactifs de précipitation ont des coûts élevés.

D'autres approches plus innovantes reposent sur le principe de l'ultrafiltration membranaire qui passe par une étape de complexation puis une étape de filtration (Demande de brevet EP 0 925 824 publiée le 30 juin 1999). Mais les membranes utilisées peuvent être coûteuses et avoir une faible durabilité. Elles peuvent également présenter
25 des problèmes de colmatages pour des procédés en continu.

Enfin, la demande de brevet EP 2 508 864 publiée le 10 octobre 2012 propose un procédé pour récupérer un métal dans un échantillon sans utiliser un quelconque milieu organique. Ce procédé comprend une 1^{ère} étape avec formation d'un 1^{er} complexe organométallique entre ledit métal et un 1^{er} agent chélatant, suivie d'une 2^{nde} étape
30 durant laquelle le 1^{er} complexe organométallique est mis en contact avec un 2nd agent

chélatant distinct du 1^{er}, moyennant quoi un 2nd complexe organométallique est obtenu. Le métal est récupéré à partir de la fraction liquide contenant ce 2nd complexe et ce, par centrifugation, filtration, précipitation, séparation sur membrane ou traitement par adsorption (paragraphe [0087]).

5

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les inventeurs ont résolu les problèmes techniques présentés ci-dessus pour la dépollution en métaux lourds faiblement concentrés en solution aqueuse en mettant en œuvre un procédé de traitement d'effluents par précipitation par voie sol-gel.

10 Le procédé selon l'invention permet de séparer les ions métalliques ou métalloïdes présents en faible quantité dans une solution aqueuse. Ce procédé met en œuvre des tensioactifs et des ligands adaptés. Il convient également de noter qu'il ne nécessite ni la mise au point, ni la mise en œuvre d'un dispositif particulier.

15 Le procédé selon l'invention se décompose en deux étapes. La première, ci-après désignée étape (a), consiste à mettre en contact la solution à traiter avec un ligand organique et un tensioactif adaptés. Le ligand de type agent chélatant est choisi de façon à former avec l'ion métallique ou métalloïde un complexe ion-agent chélatant ou complexe organométallique avantageusement faiblement soluble dans l'eau. Le tensioactif permet d'éviter une précipitation incontrôlée du complexe et à le maintenir en
20 suspension. En effet, les tensioactifs forment des micelles et les complexes organométalliques se localisent au voisinage ou à l'intérieur de ces micelles, ce qui stabilise les complexes en solution. La seconde étape, ci-après désignée étape (b), consiste à ajouter à la solution à traiter comprenant, suite à la mise en œuvre de l'étape (a), des complexes ions-agents chélatants, un précurseur sol-gel qui, par hydrolyse
25 condensation, forme un réseau inorganique conduisant à la précipitation contrôlée de ces complexes et du tensioactif. Dans cette seconde étape, les complexes et le tensioactif participent à la polycondensation sol-gel. Cette réaction sol-gel est localisée autour des micelles.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour séparer au moins un ion métallique ou métalloïde d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde, comprenant les étapes consistant à :

a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif et au moins un agent chélatant formant avec ledit au moins un ion métallique ou métalloïde un complexe organométallique ;

b) ajouter, dans ladite solution obtenue à l'étape (a), au moins un précurseur sol-gel ;

moyennant quoi un matériau sol-gel contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde et une solution épurée sont obtenus.

Par « procédé pour séparer au moins un ion métallique ou métalloïde d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique », on entend, dans le cadre de la présente invention, former, à partir de la solution aqueuse contenant des ions métalliques ou métalloïdes, d'une part, une fraction liquide appauvrie en ions métalliques ou métalloïdes et une fraction riche en ions métalliques ou métalloïdes, lesdits ions métalliques ou métalloïdes se présentant avantageusement sous forme de complexes organométalliques.

Dans le cadre de la présente invention, la fraction liquide appauvrie en ions métalliques ou métalloïdes et la fraction riche en ions métalliques ou métalloïdes correspondent respectivement à la solution épurée et au matériau sol-gel comprenant les ions métalliques ou métalloïdes avantageusement sous forme de complexes organométalliques, obtenus une fois le procédé selon l'invention mis en œuvre et notamment le procédé sol-gel mis en œuvre.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention peut être considéré comme un procédé de traitement de la solution contenant au moins un ion métallique ou métalloïde. Par « traitement de la solution contenant au moins un ion métallique ou métalloïde », on entend diminuer ou réduire la quantité d'ions métalliques ou métalloïdes, présents dans la solution aqueuse avant la mise en œuvre du procédé selon

l'invention. Cette diminution ou réduction peut impliquer l'élimination partielle ou totale de ces ions dans la solution aqueuse.

Par « solution épurée », on entend, dans le cadre de la présente invention, une solution aqueuse dans laquelle la charge en ions métalliques ou métalloïdes est diminuée significativement par rapport à la solution aqueuse préalablement à la mise en œuvre du procédé selon la présente invention. Avantagement, au moins 70%, au moins 80%, au moins 90%, au moins 95%, au moins 96%, au moins 97%, au moins 98%, au moins 99% ou voire la totalité des ions métalliques ou métalloïdes initialement contenus dans la solution aqueuse sont éliminés suite au traitement de l'invention. La solution épurée telle qu'obtenue après l'étape (b) peut présenter une quantité en ions métalliques ou métalloïdes permettant qu'elle soit rejetée ou utilisée en tant que telle. En variante, si la quantité en ions métalliques ou métalloïdes doit encore être diminuée dans la solution épurée, cette dernière peut devoir être soumise à un traitement additionnel tel qu'un procédé selon la présente invention additionnel.

De façon générale, la présente invention concerne un procédé s'appliquant à tout fluide liquide aqueux dans lequel au moins un ion métallique ou métalloïde doit être séparé, récupéré ou éliminé.

Aussi, par « solution aqueuse contenant au moins un ion métallique ou métalloïde », on entend une solution liquide aqueuse dans laquelle la présente invention vise à séparer, récupérer ou éliminer des ions métalliques ou métalloïdes non souhaités ou, au contraire, des ions métalliques ou métalloïdes d'intérêt. Ainsi, la solution aqueuse mise en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être toute solution liquide aqueuse susceptible de contenir au moins un ion métallique ou métalloïde.

La solution aqueuse mise en œuvre dans le cadre de la présente invention peut se présenter sous forme d'une solution aqueuse monophasique, d'une micro-émulsion, d'une suspension et/ou d'une dispersion.

A titre d'exemples, la solution aqueuse mise en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être choisie parmi de l'eau de ville, de l'eau de rivière, de l'eau de mer, de l'eau de lac, un effluent issu d'une station d'épuration, une eau usée, un

effluent liquide ménager, un effluent liquide médical ou hospitalier ou un effluent liquide industriel ou un de leurs mélanges.

Dans la présente invention, les expressions « solution aqueuse contenant au moins un ion métallique ou métalloïde », « liquide à traiter » ou « solution à traiter » sont équivalentes et utilisables de façon interchangeable.

Par « ion métallique ou métalloïde », on entend, dans le cadre de la présente invention, un ion métallique ou métalloïde non souhaité tel qu'une impureté ou un contaminant ou, au contraire, un ion métallique ou métalloïde d'intérêt, susceptible d'être présent ou présent dans une solution aqueuse telle que précédemment définie. Cet ion métallique ou métalloïde peut, en outre, être toxique, nocif et/ou radioactif.

La présente invention peut être mise en œuvre avec tout ion métallique ou métalloïde connu de l'homme du métier. Avantageusement, l'ion métallique est un ion d'un métal pauvre, un ion d'un métal alcalino-terreux, un ion d'un métal de transition, un ion d'un actinide ou d'un ion d'un lanthanide. Parmi les ions métalliques ou métalloïdes concernés par la présente invention, on trouve également les ions d'un métal lourd ou d'un métalloïde lourd. Pour rappel, un métal ou métalloïde lourd est un élément métallique ou métalloïde dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 tel que le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le cobalt et le manganèse.

Avantageusement, l'ion métallique ou métalloïde, dans le cadre de la présente invention, est un ion d'un métal ou d'un métalloïde tel que précédemment défini présentant un degré d'oxydation supérieur ou égal à 1, notamment supérieur ou égal à 2. L'ion métallique ou métalloïde peut notamment être un ion d'un radionucléide. A titre d'exemples illustratifs, l'ion métallique ou métalloïde peut être, dans le cadre de la présente invention, un ion d'un élément choisi parmi le mercure, l'or, le platine, le plomb, l'indium, le gallium, l'aluminium, le bismuth, l'étain, le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le titane, le cobalt, le manganèse, le palladium, le radium, le ruthénium, le thorium, l'uranium, le plutonium, l'actinium, l'ytterbium, l'erbium, le terbium, le gadolinium, l'euporium, le néodyme, le praséodyme, le cérium, le césium, le strontium et le lanthane.

Dans le cadre de la présente invention, l'ion métallique ou métalloïde peut se présenter sous forme libre ou complexée.

L'ion métallique ou métalloïde peut être présent dans le fluide à traiter sous forme très diluée ou beaucoup plus concentrée. Ainsi, la quantité dudit ion dans la solution aqueuse à traiter peut être comprise entre 1 µg à 100 g/l de solution aqueuse, notamment entre 10 µg à 10 g/l de solution aqueuse et, en particulier, entre 0,1 mg à 5 g/l de solution aqueuse.

La 1^{ère} étape du procédé selon l'invention consiste à introduire, dans la solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s), un tensioactif ou plusieurs tensioactifs, identiques ou différents et un agent chélatant ou plusieurs agents chélatants, identiques ou différents. Le(s) tensioactif(s) et le(s) agent(s) chélatant(s) sont utilisés comme des additifs qui sont ajoutés et mélangés à la solution aqueuse à traiter.

Par « tensioactif », on entend une molécule comportant une partie lipophile (apolaire) et une partie hydrophile (polaire). Avantageusement, ledit au moins un tensioactif ajouté à la solution à traiter lors de l'étape (a) du procédé de l'invention est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs cationiques, les tensioactifs zwitterioniques, les tensioactifs amphotères et les tensioactifs non-ioniques. La solution préparée à l'étape (a) du procédé peut comprendre plusieurs tensioactifs appartenant à une même famille de tensioactifs précédemment listée (i.e. anionique, cationique, zwitterionique, amphotère ou non ionique) ou plusieurs tensioactifs appartenant à au moins deux de ces familles de tensioactifs distinctes.

Pour rappel, les tensioactifs anioniques sont des tensioactifs dont la partie hydrophile est chargée négativement tels que les alkyle ou aryle sulfonates, sulfates, phosphates, ou sulfosuccinates associés à un contre ion comme un ion ammonium (NH_4^+), un ammonium quaternaire tel que tétrabutylammonium, et les cations alcalins tels que Na^+ , Li^+ et K^+ . A titre de tensioactifs anioniques, il est, par exemple, possible d'utiliser le paratoluènesulfonate de tétraéthylammonium, le dodécylsulfate de sodium, le palmitate

de sodium, le stéarate de sodium, le myristate de sodium, le di(2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium, le méthylbenzène sulfonate et l'éthylbenzène sulfonate.

Les tensioactifs cationiques sont des tensioactifs dont la partie hydrophile est chargée positivement, notamment choisis parmi les ammoniums quaternaires comportant au moins une chaîne aliphatique en C₄-C₂₂ associés à un contre ion anionique choisi notamment parmi les dérivés du bore tels que le tétrafluoroborate ou les ions halogénures tels que F⁻, Br⁻, I⁻ ou Cl⁻. A titre de tensioactifs cationiques, il est, par exemple, possible d'employer le chlorure tétrabutyl-ammonium, le chlorure tetradécyl-ammonium, le bromure de tetradécyl-triméthyl-ammonium (TTAB), le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (CTAB), le bromure d'octadécyl-triméthyl-ammonium, le bromure de hexadécyl-triméthyl-ammonium, les halogénures d'alkylpyridinium portant une chaîne aliphatique et les halogénures d'alkylammonium.

Les tensioactifs zwitterioniques sont des composés neutres possédant des charges électriques formelles d'une unité et de signe opposés, notamment choisis parmi les composés présentant une chaîne alkyle en C₅-C₂₀ substituée généralement par une fonction chargée négativement comme un sulfate ou un carboxylate et une fonction chargée positivement comme un ammonium. A titre de tensioactifs zwitterioniques, on peut citer le N, N diméthyl-dodécyl-ammoniumbutanate de sodium, le diméthyl-dodécyl-ammonium propanate de sodium et les acides aminés.

Les tensioactifs amphotères sont des composés se comportant à la fois comme un acide ou comme une base selon le milieu dans lequel ils sont placés. A titre de tensioactifs amphotères, il est possible d'utiliser le lauroamphodiacétate de disodium et les bétaïnes comme l'alkylamidopropylbétaïne ou la laurylhydroxysulfobétaïne.

Les tensioactifs non ioniques, également connus sous le nom de tensioactifs neutres, sont des tensioactifs qui ne présentent aucun groupe apte à être ionisé dans l'eau à un pH neutre ou proche de la neutralité. De tels tensioactifs sont cependant amphipathiques puisque contenant des entités lipophiles et des entités hydrophiles.

Les propriétés tensioactives des tensioactifs non ioniques, notamment l'hydrophilie, sont apportées par des groupements fonctionnels non chargés tels qu'un alcool, un éther, un ester ou encore un amide, contenant des hétéroatomes tels qu'un

atome d'azote ou un atome d'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels. Tout tensioactif non ionique connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention.

5 Avantageusement, un tensioactif non ionique utilisable dans le cadre de la présente invention est choisi parmi les alcoxyates d'alkyles ; les alcoxyates d'alcools gras ; les alcoxyates d'amines grasses ; les alcoxyates d'acides gras ; les alcoxyates d'oxoalcools ; les alcoxyates d'alkylphénols ; les éthoxyates d'alkyles ; les éthoxyates d'alcools gras ; les éthoxyates d'amines grasses ; les éthoxyates d'acides gras ; les
10 éthoxyates d'oxoalcools ; les éthoxyates d'alkylphénols comme, par exemple, les éthoxyates d'octylphénol et de nonylphénol ; les alcools, les α -diols, les alkylphénols polyéthoxylés et poly-propoxylés ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupes oxydes d'éthylène ou oxydes de propylène pouvant être notamment de 2 à 50 ; les polymères complexes d'oxydes de
15 polyéthylène et de polypropylène ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène ; les copolymères blocs d'oxydes de polyéthylène et de polypropylène comme, par exemple, les copolymères triblocs POE-POP-POE ; les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant, de préférence, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les éthers polyéthoxylés ayant, de préférence, de 2 à 30
20 moles d'oxyde d'éthylène ; les monoesters (monolaurate, monomyristate, monostéarate, monopalmitate, monooléate, etc) et polyesters d'acides gras et du glycérol ; les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et, plus spécialement, de 1,5 à 4 groupes glycérol ; les esters d'acide gras du sorbitan oxyéthylénés comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les monoesters (monolaurate, monomyristate, monostéarate,
25 monopalmitate, monooléate, etc) et polyesters d'acides gras et du sorbitane, les monoesters de polyoxyéthylène sorbitane ; les esters d'acides gras du sucrose ; les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglycosides ; les dérivés de N-alkyl glucamine et les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C10-C14) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine ; les polyols (tensioactifs dérivés de sucres) en
30 particulier les alkylates de glucose tels que par exemple l'hexanate de glucose ; les

tensioactifs dérivant de glucoside (laurate de sorbitol) ou de polyols tels que les éthers d'alcools glycérolés ; les alcanolamides et leurs mélanges.

Dans le cadre de la présente invention, le (ou les) tensioactif(s) mis en œuvre sont avantageusement choisi(s) parmi les tensioactifs non ioniques et les tensioactifs cationiques tels que précédemment définis et, plus particulièrement, parmi les tensioactifs non ioniques.

Dans une 1^{ère} forme de mise en œuvre particulière, le tensioactif non ionique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un tensioactif comprenant au moins une chaîne de polyoxyde d'éthylène ; notamment plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène ; en particulier, plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène et au moins une chaîne de polyoxyde de propylène ; tout particulièrement, plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène et plusieurs chaînes de polyoxyde de propylène ; et encore plus particulièrement, une structure chimique de type tribloc POE-POP-POE avec POE = -CH₂-CH₂-O- et POP = -CH₂-C(CH₃)H-O- de formule POE_x-POP_y-POE_x avec x et y représentant des nombres entiers identiques ou différents, tels que ceux connus sous le nom commercial Pluronic®, comme, par exemple, le P123 mis en œuvre dans la partie expérimentale ci-après.

Dans une 2nde forme de mise en œuvre particulière, le tensioactif non ionique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un éther polyéthoxylé tel que le polyéthylène glycol tert-octylphényl éther (Triton X-100®), le lauryléther de polyéthylèneglycol (POE23 ou Brij® 35) et le décaéthylène glycol monododécyl éther (C12E10®).

La concentration en tensioactifs et notamment en tensioactifs non ioniques dans la solution aqueuse à traiter dépend de la concentration en complexes organométalliques à éliminer présents dans cette solution. Avantageusement, cette concentration peut être comprise entre 0,1 g/l et 100 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s), notamment entre 0,5 g/l et 80 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s), en particulier, entre 1 g/l et 60 g/l et, plus particulièrement, entre 5 g/l et 15 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s). A ces concentrations, les

tensioactifs mis en œuvre forment des micelles qui ont la particularité de pouvoir accueillir, dans leur cœur, les complexes organométalliques obtenus à partir des ions métalliques ou métalloïdes à éliminer et des agents chélatants également ajoutés à la solution aqueuse à traiter. Avantageusement, les complexes organométalliques se trouvent sous forme soluble dans le cœur des micelles obtenues à partir du (ou des) tensioactif(s).

Par « agent chélatant », on entend, dans le cadre de la présente invention, tout composé ou structure chimique apte à chélater un ion métallique ou métalloïde, lorsque mis en présence de ce dernier, et former ainsi un produit physiquement stable qu'est le complexe organométallique ou complexe ion-agent chélatant. Dans le cadre de la présente invention, les expressions « agent chélatant », « agent de chélation », « agent complexant », « agent de complexation » et « agent séquestrant » sont des expressions équivalentes pouvant être utilisées de façon interchangeable.

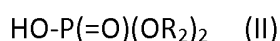
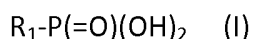
Avantageusement, le complexe organométallique obtenu dans le cadre de la présente invention est un produit non soluble dans la solution aqueuse mise en œuvre. En d'autres termes, le complexe organométallique obtenu lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention est insoluble ou pratiquement insoluble dans l'eau ou dans une quelconque solution aqueuse. Un composé « pratiquement insoluble » ou « insoluble » dans un solvant nécessite plus de 10 000 parts de solvant pour 1 part de soluté, à un pH compris entre 6,5 et 7,5, à une température de 25°C. Le solvant dans ce cas de figure est l'eau, une solution aqueuse, notamment une solution aqueuse tamponnée telle qu'un tampon PBS, un tampon TRIS ou un tampon HEPES ou encore la solution à traiter.

Tout agent chélatant habituellement utilisé dans la complexation des ions métalliques et métalloïdes notamment tels que précédemment définis est utilisable dans le cadre de la présente invention. Un tel agent chélatant comprend avantageusement au moins un groupement fonctionnel à fort pouvoir complexant. En particulier, un tel groupement est choisi parmi les amines, les amides, les éthers, les carbonyles, les carboxyles, les carboxylates, les phosphates, les phosphonates, les phosphines, les oxydes de phosphines, les béta-cétones, les thiols, les thiophosphates, les thio éthers, les

thiocarbazones, les thiocarbadiazones, les thiosemicarbazides, les rubéamates, les disulfures, les urées, les éther-couronnes, les aza-couronnes, les thio-couronnes, les cryptands, les sépulcrands (en anglais « sepulcrates »), les podands, les porphyrines, les calixarènes, les pyridines, les bipyridines, les terpyridines, les quinoléines, les composés de l'orthophénantroline, les alcools tels que les alcools aromatiques, comme les phénols, les catéchols, les naphthols et les iso-naphthols, les thiourées, les sidérophores, les antibiotiques, l'éthylène glycol, les cyclodextrines, ainsi que les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupes fonctionnels, et/ou une ou plusieurs cavité(s) complexante(s) de type verrous redox. La formule des groupements thiocarbazone, thiocarbadiazone, thiourée, thiosemicarbazide et rubéamate est notamment donnée dans la demande de brevet EP 2 508 864 publiée le 10 octobre 2012.

Avantageusement, l'agent chélatant mis en œuvre dans le cadre de l'étape (a) du procédé selon l'invention est faiblement soluble dans la solution aqueuse à traiter. Par « faiblement soluble », on entend un agent chélatant dont la solubilité dans l'eau, à un pH compris entre 6,5 et 7,5, à une température de 25°C, est inférieure à 10 mg/ml et notamment inférieure à 5 mg/ml d'eau. Dans certaines formes de mise en œuvre, cette solubilité peut être inférieure à 1 mg/ml, inférieure à 100 µg/ml ou encore inférieure à 10 µg/ml d'eau.

Dans une forme de mise en œuvre particulière, l'agent chélatant mis en œuvre dans le cadre de l'étape (a) du procédé selon l'invention comprend un groupement phosphate ou un groupement phosphonate. Dans cette forme de mise en œuvre, l'agent chélatant répond à la formule (I) ou à la formule (II) ci-après :



dans lesquelles R_1 et R_2 représentent une fonction chimique soluble dans un solvant hydrophobe.

Par « fonction chimique soluble dans un solvant hydrophobe », on entend, dans le cadre de la présente invention, une fonction chimique non polaire ou apolaire qui est complètement dissoute à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à une température de 25°C dans un solvant hydrophobe. Avantageusement, ladite fonction

chimique comprend de 4 à 50 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone et, en particulier, de 8 à 20 atomes de carbone. Plus particulièrement, ladite fonction chimique est choisie dans le groupe comprenant :

- les alkyles linéaires ou ramifiés en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome,

- les alkylaryles ou arylalkyles en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome, et

- les (poly)cycliques en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome.

La concentration en agents chélatants dans la solution aqueuse à traiter dépend de la concentration en ions métalliques ou métalloïdes à éliminer présents dans cette solution. Avantageusement, cette concentration peut être comprise entre 1 mg/l et 1 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s), notamment entre 5 mg/l et 500 mg/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s) et, en particulier, entre 10 mg/l et 200 mg/l de solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s).

L'étape (a) du procédé selon l'invention consiste donc à ajouter, dans la solution à traiter, un (ou plusieurs) tensioactif(s) et un (ou plusieurs) agent(s) chélatant(s). Ces différents composés peuvent être ajoutés à la solution à traiter ensemble, les uns après les autres ou par groupe. Dans une 1^{ère} variante, l'agent chélatant est ajouté à la solution à traiter ou les agents chélatants sont ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, à la solution à traiter avant que le tensioactif ne soit ajouté au mélange obtenu ou que les tensioactifs ne soient ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, au mélange obtenu. Dans une 2^{nde} variante et avantageusement, le tensioactif est ajouté à la solution à traiter ou les tensioactifs sont ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, à la solution à traiter avant que l'agent chélatant ne soit ajouté au

mélange obtenu ou que les agents chélatants ne soient ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, au mélange obtenu.

L'étape (a) du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre à une température comprise entre 10 et 40°C, avantageusement entre 15 et 30°C et, plus particulièrement, à température ambiante (i.e. $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$). De même, l'étape (a) du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre sous agitation en utilisant un agitateur, un barreau magnétique, un bain à ultrasons ou un homogénéisateur et ce, de façon à mélanger et homogénéiser le mélange obtenu après ajout du (ou des) tensioactif(s) non ionique(s) et du (ou des) agent(s) chélatant(s) à la solution à traiter.

L'étape (a) du procédé selon l'invention et notamment le mélange et l'homogénéisation mis en œuvre durant cette étape peu(ven)t durer entre 2 h et 48 h, notamment entre 12 h et 36 h et, en particulier, pendant de l'ordre de 24 h (i.e. $24 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$).

La 2^{nde} étape du procédé selon l'invention s'appuie sur une invention de la Mobil Oil Corporation qui décrit l'utilisation de tensioactifs concentrés comme agents texturants pour la synthèse de poudres de silice mésoporeuse (Brevet US 5,057,296 publié le 15 octobre 1991 et Brevet US 5,102,643 publié le 7 avril 1992).

Dans le cadre de la présente invention, cette étape consiste à faire co-précipiter les micelles et les complexes organométalliques qu'elles contiennent sur une phase purement minérale et ce, par un procédé sol-gel.

Pour rappel, un procédé sol-gel consiste à utiliser des précurseurs sol-gel tels que définis ci-après, identiques ou différents. En présence d'eau, l'hydrolyse de groupements portés par ces précurseurs intervient et ces derniers sont transformés en d'autres groupements aptes à se condenser. De petites particules de taille généralement inférieure à 1 nanomètre sont alors formées. Elles s'agrègent et forment des amas lacunaires en suspension dans le liquide : c'est le sol. La polycondensation se poursuivant au cours du temps, la viscosité du sol augmente jusqu'à gélification : le sol devient un gel. Un matériau sol-gel solide est obtenu par séchage du gel. Au cours de cette étape, les solvants résiduels et interstitiels s'échappent du réseau polymérique formé et s'évaporent,

ce qui provoque la contraction du matériau. On obtient un matériau final dont le volume est réduit par comparaison au volume occupé par le sol.

Dans le cadre de la présente invention, un précurseur sol-gel est ajouté à la solution obtenue suite à l'étape (a) i.e. la solution aqueuse contenant le (ou les) complexe(s) organométallique(s) et le (ou les) tensioactif(s). Les précurseurs se placent au voisinage direct des chaînes du tensioactif. L'hydrolyse et la polycondensation des précurseurs sol-gel conduisent à la précipitation d'une phase solide essentiellement minérale. Cette précipitation minérale se produit en entraînant la totalité des micelles de tensioactifs. On obtient un sédiment très riche en minéral, i.e. le matériau sol-gel contenant les micelles de tensioactifs et les ions métalliques ou métalloïdes à éliminer se présentant sous forme de complexes organométalliques.

Tout précurseur sol-gel connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. Typiquement, ce précurseur est un composé métallique ou métalloïde et notamment un composé métallique ou métalloïde comprenant au moins un et notamment au moins deux groupements hydroxyles ou hydrolysables aptes à former des oxydes métalliques lors de leur hydrolyse. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de tels groupements hydrolysables, on peut citer un halogénure, une amine, un alcoxyde, un acétate, un alcanolate, un nitrate et un acyloxyde.

Le composé métallique ou métalloïde utilisé comme précurseur sol-gel dans le cadre de la présente invention peut comprendre au moins un atome choisi entre le silicium (Si), le germanium (Ge), le cérium (Ce), l'étain (Sn), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), l'yttrium (Y), le lanthane (La), le vanadium (V), le niobium (Nb), le scandium (Sc), le samarium (Sm), le titane (Ti), le zirconium (Zr) et le tungstène (W) et, notamment un atome choisi entre Si, Ce et Zr. Avantageusement, le précurseur sol-gel mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un hydroxyde, un alcoxyde et/ou un halogénure de Si, Ge, Ce, Al, V, Ti ou Zr ou un mélange de ceux-ci et, en particulier, un hydroxyde, un alcoxyde et/ou un halogénure de Si, Ce ou Zr ou un mélange de ceux-ci.

Des exemples particuliers de précurseurs sol-gel utilisables dans le cadre de la présente invention sont notamment l'isopropoxyde de titane, le butoxyde de vanadium,

l'hexafluorosilicate de dihydrogène, l'hexafluorosilicate de diammonium, le dichlorométhylsilane, le méthyltrichlorosilane, le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane et le tétrachlorosilane.

Dans une forme de mise en œuvre particulière, le précurseur sol-gel mis en œuvre dans le cadre de la présente invention répond à la formule $M(OR_3)_n(R_4)_m$ dans laquelle M est un métal ou un métalloïde tel que précédemment défini et notamment choisi parmi le silicium, le cérium ou le zirconium, R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un groupement alkyle et m et n des entiers avec $m + n =$ la valence de M. Lorsque M est Si, le précurseur sol-gel de formule $M(OR_3)_n(R_4)_m$ est un alcoxyasilane avec $m + n = 4$, $2 \leq n \leq 4$ et $0 \leq m \leq 2$.

Dans le cadre de la présente invention, le groupement alkyle R_3 (ou R_4) est un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, présentant de 1 à 10, notamment de 1 à 8, en particulier de 1 à 6 et plus particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitué. Lorsque le groupement alkyle R_3 (ou R_4) est substitué, ce groupement présente une ou plusieurs substitutions, identiques ou différentes, par un élément choisi dans le groupe constitué par un halogène tel que le fluor ou le chlore, un radical $-NH_2$, un radical $-NHR_5$ avec R_5 représentant un groupement alkyle tel que précédemment défini, un radical $-COOH$ et un radical $-COOR_6$ avec R_6 représentant un groupement alkyle tel que précédemment défini.

A titre de précurseur sol-gel de formule $M(OR_3)_n(R_4)_m$ avec n et m tels que précédemment définis, utilisable dans le cadre de la présente invention, on peut citer le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), le tétrabutoxysilane (TBOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMOS), l'éthyltriméthoxysilane (ETMOS), le propyltriméthoxysilane (PTMOS), le méthyltriéthoxysilane (MTEOS), l'éthyltriéthoxysilane (ETEOS), le propyltriéthoxysilane (PTEOS), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), le (3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane, le 3-carboxypropyltriéthoxysilane, le 3-carboxypropyltriméthoxysilane, le 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane, le 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane, le (3,3,3-trichloropropyl)triéthoxysilane, le 3,3,3-trifluoropropyl-triméthoxysilane et leurs mélanges.

Avantageusement, le précurseur alcoxysilane mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est le TEOS.

Par « matériau de type sol-gel » ou « matériau sol-gel », les deux expressions étant équivalentes et interchangeables, on entend un matériau obtenu par un procédé sol-gel.

Le matériau sol-gel mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est essentiellement préparé à partir de 1 à 4 précurseurs sol-gel tels que précédemment définis et notamment à partir de 1 à 4 alcoxysilanes, et essentiellement obtenu à partir de l'hydrolyse de 1 à 4 précurseurs sol-gel tels que précédemment définis et notamment à partir de 1 à 4 alcoxysilanes. Le matériau sol-gel mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est donc essentiellement constitué d'unités issues :

- de l'hydrolyse d'un seul précurseur sol-gel tel que précédemment défini et notamment d'un seul alcoxysilane ou

- de 2, 3 ou 4 précurseurs sol-gel différents tels que précédemment définis et notamment de 2, 3 ou 4 précurseurs alcoxysilanes différents.

La quantité de précurseur(s) sol-gel à ajouter lors de l'étape (b) du procédé selon l'invention dépend directement de la concentration en tensioactif(s). Ainsi, la quantité de précurseur(s) sol-gel à ajouter dans la solution obtenue suite à l'étape (a) est comprise entre 1 et 500 g/L de solution, notamment entre 2 et 300 g/L de solution, en particulier entre 3 et 100 g/L de solution et, plus particulièrement, entre 4 et 50 g/L de solution.

L'étape (b) du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre à une température comprise entre 10 et 120°C, notamment entre 15 et 100°C. Dans une forme de mise en œuvre particulière, l'étape (b) du procédé selon l'invention est mise en œuvre à une température comprise entre 10 et 40°C, avantageusement entre 15 et 30°C et, plus particulièrement, à température ambiante (i.e. 23°C ± 5°C).

De même, l'étape (b) du procédé selon l'invention peut être mise en œuvre sous agitation en utilisant un agitateur, un barreau magnétique, un bain à ultrasons ou un homogénéisateur. Avantageusement, l'agitation peut être mise en œuvre lors de l'étape (b) du procédé selon la présente invention lors de l'hydrolyse du (ou des) précurseur(s) sol-gel. En particulier, l'agitation de la solution lors de l'étape (b) du procédé selon la

présente invention est maintenue pendant au plus 1 heure, notamment au plus 30 min et, en particulier, au plus 15 min, après l'ajout du (ou des) précurseur(s) sol-gel dans la solution obtenue après l'étape (a). En variante, l'agitation est maintenue jusqu'à la récupération du matériau sol-gel et notamment maintenue entre 2 et 120 h, en particulier, entre 12 et 100 h et, plus particulièrement, entre 24 et 80 h, après l'ajout du (ou des) précurseur(s) sol-gel dans la solution obtenue après l'étape (a).

Comme précédemment explicité, l'hydrolyse du (ou des) précurseur(s) sol-gel intervient dès la mise en contact de ce (ou ces) précurseur(s) avec la solution obtenue après l'étape (a) et ce, à cause du caractère aqueux de cette dernière.

De plus, la précipitation minérale se produit dans toute la gamme de pH et, avantageusement, lorsque le pH s'éloigne de la zone de neutralité. Ainsi, le pH de la solution lors de l'étape (b) peut être supérieur à 8. En variante et de façon avantageuse, le pH de la solution lors de l'étape (b) peut être inférieur à 6.

Par conséquent, il peut être avantageux de modifier le pH de la solution avant l'étape (a), pendant l'étape (a) et/ou après l'étape (a). En fonction du pH de la solution aqueuse contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) et du pH auquel l'hydrolyse du (ou des) précurseur(s) doit être effectuée, l'homme du métier saura quel composé utiliser et en quelle quantité, sans faire preuve d'un quelconque effort inventif.

Enfin, la réaction d'hydrolyse et/ou de condensation lors de l'étape (b) peut être favorisée en utilisant un catalyseur de la réaction sol-gel. Tout catalyseur de la réaction sol-gel connu de l'homme du métier est utilisable.

Ainsi, le catalyseur de la réaction sol-gel est un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. Avantageusement, un tel catalyseur est choisi parmi HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, un fluorure tel que HF, KF, NaF ou NH₄F, et une amine telle que la triéthylamine ou la triméthylamine.

L'homme du métier saura déterminer, sans faire preuve d'un quelconque effort inventif, la quantité à utiliser et ce, en fonction du catalyseur de la réaction sol-gel

mis en œuvre. Dans le cadre de la présente invention, le catalyseur de la réaction sol-gel peut être ajouté avant l'étape (b) et/ou pendant l'étape (b).

5 Une fois la réaction sol-gel terminée, la concentration en ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s) cible(s) à éliminer dans la solution épurée est fortement réduite et ce, dès le premier traitement.

10 Au besoin le procédé selon la présente invention peut être répété pour atteindre des facteurs de dépollution supérieurs. Dans ce cas, la solution épurée est soumise aux étapes (a) et (b) telles que précédemment définies. En d'autres termes, le procédé selon la présente invention est mis en œuvre avec, comme solution aqueuse contenant au moins un ion métallique ou métalloïde, la solution épurée débarrassée du matériau sol-gel. Une fois la charge en métaux ou métalloïdes dans la solution épurée satisfaisante par rapport aux législations concernées, elle pourra être rejetée ou utilisée en tant que telle.

15 Le matériau sol-gel contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s) peut être récupéré par toute technique connue de l'homme du métier et notamment une technique choisie parmi une décantation, une centrifugation, une sédimentation, une floculation et une filtration notamment une filtration sur support.

20 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

25 I. Nomenclature.

Les différents composés utilisés dans les exemples ci-après sont répertoriés dans le Tableau 1.

Produit	Numéro CAS	Nom
P123	9003-11-6	Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol)
OPA	4724-48-5	acide octylphosphonique
HDEHP	298-07-7	acide bis-(2éthylhexyl) phosphorique
HPA	4721-24-8	acide hexylphosphonique
BPA	3321-64-0	acide butylphosphonique
CTAB	57-09-0	bromure d'hexadécyltriméthylammonium
Triton X-100	9002-93-1	Polyéthylène glycol tert-octylphényl éther
C12E10	9002-92-0	Décaéthylène glycol monododécyl éther
TEOS	78-10-4	Tétraéthyl orthosilicate

Tableau 1 : Nomenclature des produits utilisés

II. Séparation du Néodyme par sol gel dans un exemple type.

5 Dans cet exemple type, on cherche à extraire le Néodyme présent dans 50 mL d'une solution de nitrate de Néodyme (0,14 mM soit 20 ppm en Nd) dans l'acide nitrique (10^{-4} M). Comme tensioactif, on ajoute 0,5 g de P123 (1% massique), puis 7 mg (0,42 mM) d'HDEHP (3 équivalents/Nd) comme ligand. Après 1 jour d'homogénéisation, on ajoute 1,75 g de TEOS (ratio 3,5/tensioactif) comme précurseur sol-gel. Un trouble se forme, et

10 après 3 jours le précipité a décanté et il peut être séparé de la solution par filtration (membrane acrylique 1,2 microns). On obtient une poudre blanche et le filtrat est analysé par ICP/AES. Cette technique d'analyse donne la concentration en cation dans la solution filtrée à 1,2 microns.

On observe une disparition du Nd de la solution après le traitement sol-gel.

15 Par ailleurs, l'ajout d'HDEHP ne diminue pas la concentration en Néodyme dans la solution, attestant de la formation de complexes « solubles » dans les micelles de tensioactifs ou stabilisés dans la solution par ces derniers (Tableau 2).

	Concentration initiale en Nd	Concentration en Nd avec P123 et HDEHP	Solution Nd + P123 + HDEHP + TEOS après 3 jours
ICP (mg/L)	20,9	20,8	< Limite de détection (10 µg/L)

Tableau 2 : ICP/AES de la séparation du Nd et sol-gel avec du P123 et de l'HDEHP

III. Séparation du Néodyme par sol gel avec différents tensioactifs.

5 On cherche à extraire le Néodyme de la même façon que la précédente, mais on utilise d'autres tensioactifs que le P123 comme le CTAB (1%), le Triton X-100 (5%) et le C₁₂E₁₀ (5%). Le filtrat est ensuite analysé par ICP/AES.

On observe que le Néodyme est bien séparé pour le CTAB et le C₁₂E₁₀ alors que seulement le tiers l'est pour le Triton. Le P123 reste le meilleur tensioactif pour cet
10 exemple (Tableau 3).

	Concentration initiale en Nd	Concentration en Nd en présence de Tensioactif et d'HDEHP	Solution Nd + Tensioactif + HDEHP + TEOS après 3 jours
ICP (mg/L)	CTAB : 18,5	17,7	1,1
	Triton : 8,4	9,5	5,8
	C ₁₂ E ₁₀ : 6,2	4,8	0,8

Tableau 3 : ICP/AES de la séparation du Nd et sol-gel avec divers tensioactifs et HDEHP

IV. Séparation du Néodyme par sol gel avec différents ligands.

15 On cherche à extraire le Néodyme de la même façon que la précédente, mais d'autres ligands organophosphorés sont testés comme l'OPA, le HPA, et le BPA. Le filtrat est ensuite analysé par ICP/AES.

On remarque que la séparation du Néodyme après sol-gel est moins efficace pour des chaînes carbonées comprenant moins de 4 carbones. De plus, l'ajout de BPA ne

diminue pas la concentration en Néodyme, attestant de la formation de complexes solubles restant en solution. A contrario, une excellente séparation est obtenue pour des chaînes carbonées comprenant entre 6 et 8 carbones telles que pour l'OPA et le HPA, comparable à l'HDEHP. Ces trois derniers complexants donnent les meilleurs résultats (Tableau 4).

	Concentration initiale en Nd	Concentration en Nd en présence de P123 et de Ligand	Solution Nd + P123 + Ligand + TEOS après 3 jours
ICP (mg/L)	OPA : 18,9 HPA : 18,9 BPA : 20,9	19,0 18,0 20,7	< Limite de détection (10 µg/L) < Limite de détection (10 µg/L) 7,1

Tableau 4 : ICP de la séparation du Nd et sol-gel avec du P123 et différents ligands

V. Séparation de différents cations par sol gel avec le P123 et l'HDEHP.

On cherche à extraire du Lanthane et de l'Europium de la même façon que la précédente en présence de P123 et d'HDEHP suivi de l'ajout de TEOS. Après 3 jours de réaction, les filtrats sont analysés par ICP.

Malgré quelques différences au niveau de la solubilité des complexes dans les micelles de P123, on voit que la séparation est très efficace pour tous les cations et que celle-ci est comparable à celle du Néodyme (Tableau 5).

	Concentration initiale en La / Eu	Concentration en La ou Eu en présence de P123 et d'HDEHP	Solution La ou Eu + P123 + HDEHP + TEOS après 3 jours
ICP (mg/L)	La : 18,4 Eu : 18,5	6,1 21,3	< Limite de détection (10 µg/L) < Limite de détection (10 µg/L)

Tableau 5 : ICP de la séparation des cations et sol-gel avec du P123 et de l'HDEHP

REVENDICATIONS

1) Procédé pour séparer au moins un ion métallique ou métalloïde d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde, comprenant les étapes consistant à :

a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif et au moins un agent chélatant formant avec ledit au moins un ion métallique ou métalloïde un complexe organométallique ;

b) ajouter, dans ladite solution obtenue à l'étape (a), au moins un précurseur sol-gel ;

moyennant quoi un matériau sol-gel contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde et une solution épurée sont obtenus.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contenant ledit au moins un ion métallique ou métalloïde est choisie parmi de l'eau de ville, de l'eau de rivière, de l'eau de mer, de l'eau de lac, un effluent issu d'une station d'épuration, une eau usée, un effluent liquide ménager, un effluent liquide médical ou hospitalier ou un effluent liquide industriel ou un de leurs mélanges.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit ion métallique ou métalloïde est un ion d'un élément choisi parmi le mercure, l'or, le platine, le plomb, l'indium, le gallium, l'aluminium, le bismuth, l'étain, le cadmium, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le titane, le cobalt, le manganèse, le palladium, le radium, le ruthénium, le thorium, l'uranium, le plutonium, l'actinium, l'ytterbium, l'erbium, le terbium, le gadolinium, l'euprimum, le néodyme, le praséodyme, le cérium, le césium, le strontium et le lanthane.

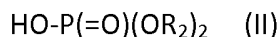
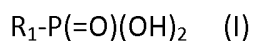
4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit tensioactif est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs

cationiques, les tensioactifs zwitterioniques, les tensioactifs amphotères et les tensioactifs non-ioniques.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit tensioactif est un tensioactif non ionique comprenant au moins une chaîne de polyoxyde d'éthylène ; notamment plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène ; en particulier, plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène et au moins une chaîne de polyoxyde de propylène ; tout particulièrement, plusieurs chaînes de polyoxyde d'éthylène et plusieurs chaînes de polyoxyde de propylène ; et encore plus particulièrement, une structure chimique de type tribloc POE-POP-POE avec POE = -CH₂-CH₂-O- et POP = -CH₂-C(CH₃)H-O-.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent chélatant comprend au moins un groupement fonctionnel à fort pouvoir complexant, choisi parmi les amines, les amides, les éthers, les carbonyles, les carboxyles, les carboxylates, les phosphates, les phosphonates, les phosphines, les oxydes de phosphines, les béta-cétones, les thiols, les thiophosphates, les thio éthers, les thiocarbazonés, les thiocarbadiazonés, les thiosemicarbazides, les rubéamates, les disulfures, les urées, les éther-couronnes, les aza-couronnes, les thio-couronnes, les cryptands, les sépulcrands (en anglais « sepulcrates »), les podands, les porphyrines, les calixarènes, les pyridines, les bipyridines, les terpyridines, les quinoléines, les composés de l'orthophénantroline, les alcools tels que les alcools aromatiques, comme les phénols, les catéchols, les naphthols et les iso-naphthols, les thiourées, les sidérophores, les antibiotiques, l'éthylène glycol, les cyclodextrines, ainsi que les structures moléculaires substituées et/ou fonctionnalisées à partir de ces groupes fonctionnels, et/ou une ou plusieurs cavité(s) complexante(s) de type verrous redox.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit agent chélatant répond à la formule (I) ou à la formule (II) ci-après :



dans lesquelles R_1 et R_2 représentent une fonction chimique soluble dans un solvant hydrophobe.

5

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite fonction chimique soluble dans un solvant hydrophobe est choisie dans le groupe comprenant :

- les alkyles linéaires ou ramifiés en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome,

10

- les alkylaryles ou arylalkyles en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome, et

- les (poly)cycliques en C4 à C50, notamment en C6 à C30 et, en particulier, en C8 à C20 pouvant comporter éventuellement au moins une insaturation et/ou au moins un hétéroatome.

15

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lors de ladite étape (a), le tensioactif est ajouté à ladite solution aqueuse ou les tensioactifs sont ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, à ladite solution aqueuse avant que l'agent chélatant ne soit ajouté au mélange obtenu ou que les agents chélatants ne soient ajoutés, ensemble, les uns après les autres ou par groupe, au mélange obtenu.

20

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur sol-gel est un composé métallique ou métalloïde et notamment un composé métallique ou métalloïde comprenant au moins un et notamment au moins deux groupements hydroxyles ou hydrolysables aptes à former des oxydes métalliques lors de leur hydrolyse.

25

30

11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit groupement hydrolysable est choisi parmi un halogénure, une amine, un alcoxyde, un acétate, un alcanolate, un nitrate et un acyloxyde.

5 12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur sol-gel répond à la formule $M(OR_3)_n(R_4)_m$ dans laquelle M est un métal ou un métalloïde, R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un groupement alkyle et m et n des entiers avec $m + n =$ la valence de M.

10 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend la modification du pH de la solution avant l'étape (a), pendant l'étape (a) et/ou après l'étape (a).

15 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend l'ajout d'un catalyseur de la réaction sol-gel avant l'étape (b) et/ou pendant l'étape (b).

 15) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite solution épurée est soumise auxdites étapes (a) et (b).

20

 16) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau sol-gel contenant le (ou les) ion(s) métallique(s) ou métalloïde(s) est récupéré par une technique choisie parmi une centrifugation, une sédimentation, une floculation et une filtration notamment une filtration sur support.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ADD. C02F101/20 C02F101/10 C02F1/68 C02F1/54 C02F1/56 C02F1/28 C02F1/00 C02F1/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 855 665 B1 (BLAKE ALEXANDER [US] ET AL) 15 February 2005 (2005-02-15) column 3, line 18 - column 5, line 20 claim 1 -----	1-16
X	US 2011/132845 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 9 June 2011 (2011-06-09) claims 1-16 -----	1-16
A	US 2012/032111 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 9 February 2012 (2012-02-09) claims 1-20 paragraph [0088] -----	1-16
A	WO 2007/127027 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; CRUMP DRUCE K [US]; WILSON DAVID A []) 8 November 2007 (2007-11-08) claims 1-16 ----- -/-	1-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 March 2014		Date of mailing of the international search report 09/04/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Galiana López, Paula

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/052553

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA 2 605 824 A1 (WILSON DONALD NEIL [CA]) 24 April 2009 (2009-04-24) claims 1-13 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6855665	B1	15-02-2005	NONE
US 2011132845	A1	09-06-2011	NONE
US 2012032111	A1	09-02-2012	NONE
WO 2007127027	A2	08-11-2007	AU 2007243590 A1 08-11-2007
			BR PI0709523 A2 19-07-2011
			CA 2649239 A1 08-11-2007
			CN 101426892 A 06-05-2009
			EP 2013324 A2 14-01-2009
			JP 2009534500 A 24-09-2009
			KR 20090009815 A 23-01-2009
			US 2009099058 A1 16-04-2009
			US 2011281784 A1 17-11-2011
			WO 2007127027 A2 08-11-2007
CA 2605824	A1	24-04-2009	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/052553

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

ADD. C02F101/20 C02F101/10 C02F1/68 C02F1/54 C02F1/56
C02F1/28 C02F1/00 C02F1/52

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 855 665 B1 (BLAKE ALEXANDER [US] ET AL) 15 février 2005 (2005-02-15) colonne 3, ligne 18 - colonne 5, ligne 20 revendication 1 -----	1-16
X	US 2011/132845 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 9 juin 2011 (2011-06-09) revendications 1-16 -----	1-16
A	US 2012/032111 A1 (EDMISTON PAUL L [US]) 9 février 2012 (2012-02-09) revendications 1-20 alinéa [0088] -----	1-16
A	WO 2007/127027 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; CRUMP DRUCE K [US]; WILSON DAVID A []) 8 novembre 2007 (2007-11-08) revendications 1-16 ----- -/-	1-16



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 mars 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/04/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Galiana López, Paula

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/052553

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CA 2 605 824 A1 (WILSON DONALD NEIL [CA]) 24 avril 2009 (2009-04-24) revendications 1-13 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/052553

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6855665	B1	15-02-2005	AUCUN
US 2011132845	A1	09-06-2011	AUCUN
US 2012032111	A1	09-02-2012	AUCUN
WO 2007127027	A2	08-11-2007	AU 2007243590 A1 08-11-2007 BR PI0709523 A2 19-07-2011 CA 2649239 A1 08-11-2007 CN 101426892 A 06-05-2009 EP 2013324 A2 14-01-2009 JP 2009534500 A 24-09-2009 KR 20090009815 A 23-01-2009 US 2009099058 A1 16-04-2009 US 2011281784 A1 17-11-2011 WO 2007127027 A2 08-11-2007
CA 2605824	A1	24-04-2009	AUCUN