

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/020902 A1**

(43) Date de la publication internationale  
14 février 2013 (14.02.2013)

(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 1/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2012/065214

(22) Date de dépôt international :  
3 août 2012 (03.08.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
11 57274 10 août 2011 (10.08.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CAUSSE, Jérémy [FR/FR]; 1213 Chemin de Loriau, F-30131 Pujaut (FR). GOETTMANN, Frédéric [FR/FR]; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). CELEBI, Ceylan [FR/FR]; 183 Boulevard Aristide Briand, F-93100 Montreuil (FR). JORDA, Aurore [FR/FR]; 62 Route de Bagnols sur Cèze -, Colombier, F-30200 Sabran (FR). LA-VAUD, Cyril [FR/FR]; 16 Rue Saint Etienne, F-84000 Avignon (FR).

(74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; Brevalax, 56 Boulevard de l'Embouchure, BP 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : SOL-GEL METHOD FOR SEPARATING ORGANIC COMPOUNDS FROM AN AQUEOUS SOLUTION

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

(57) Abstract : The present invention relates to a method for separating at least one organic compound from an aqueous solution containing said at least one organic compound, including the steps of: (a) adding at least one non-ionic surfactant into said aqueous solution; and (b) adding at least one sol-gel precursor into the solution obtained in step (a), whereby a sol-gel material containing said at least one organic compound and a purified solution are obtained.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour séparer au moins un composé organique d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique, comprenant les étapes consistant (a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif non ionique; (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 composé organique et une solution épurée sont obtenus.



WO 2013/020902 A1

**PROCÉDÉ SOL-GEL POUR SÉPARER DES COMPOSÉS ORGANIQUES  
D'UNE SOLUTION AQUEUSE**

**DESCRIPTION**

**5    DOMAINE TECHNIQUE**

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-  
10 gel de traitement d'une solution notamment aqueuse contenant des composés organiques.

Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé chimique de séparation de composés organiques, notamment de composés organiques faiblement  
15 concentrés, en solution aqueuse, en mettant en œuvre un processus sol-gel en présence d'un tensioactif non ionique.

**ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

20 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.

25 A l'heure actuelle, la majorité des procédés de traitement des eaux usées reposent sur le double principe de floculation-coagulation.

Cette technique permet de séparer des phases qui décantent difficilement. L'agent flocculant permet  
30 de complexer/capter les éléments constituant la phase

cible, puis de les précipiter lors de l'étape de flocculation. Dans cette étape, l'agent flocculant, généralement un tensioactif ionique, un polymère ou un polyélectrolyte (polyacrylamide, polychlorure d'aluminium...) va créer des pontages favorables à l'agrégation des espèces. Cette agrégation se poursuit jusqu'à la précipitation de l'insoluble contenant la phase-cible. Il s'ensuit une décantation rapide due à l'augmentation de la taille des agrégats lors de la précipitation du solide. Les particules sont ensuite soumises à une phase de coagulation qui tend à homogénéiser le sédiment.

La solution contenant les floccs est ensuite filtrée. Le filtrat est par conséquent dépourvu de la phase cible à éliminer.

Lorsque le procédé de traitement associe les étapes de coagulation, de flocculation et de filtration à une étape d'injection d'eau pressurisée permettant la mise en contact de microbulles générées par la détente et l'eau flocculée, le procédé est appelé procédé de flottation à air dissous (FAD).

La littérature tant brevet que non brevet est riche en publications portant sur les procédés et dispositifs de traitement des eaux usées, basés sur le double principe de flocculation-coagulation et leurs améliorations. A titre d'exemples illustratifs, on peut citer la demande internationale WO 97/28101, au nom de Rhone Poulenc Chimie, publiée le 7 août 1997 ; la demande internationale WO 2007/028894, au nom de Degremont, publiée le 15 mars 2007 et la demande

internationale WO 2008/083923, au nom de OTV SA, publiée le 17 juillet 2008.

La demande internationale WO 97/28101 décrit un procédé pour traiter des effluents liquides aqueux  
5 contenant des matières organiques et minérales du type lisier. Ce procédé met en œuvre, tout d'abord, une étape de coagulation et/ou floculation suivie par une étape d'ultrafiltration ou de microfiltration puis par une osmose inverse pour obtenir une phase aqueuse  
10 épurée. Les concentrats obtenus suite aux différentes étapes sont soumis à une fermentation aérobie de façon à les valoriser.

La demande internationale WO 2007/028894 concerne un appareil et un procédé de clarification des  
15 eaux comprenant une étape de flottation, une étape de filtration membranaire et une étape d'extraction des boues issues de l'étape de flottation.

La demande internationale WO 2008/083923 décrit un procédé et un dispositif de traitement d'eau par  
20 floculation lestée et décantation. Cette floculation lestée met en œuvre non seulement un flocculant de type polymère mais également un ballast constitué d'un matériau granulaire fin, insoluble et de forte densité tel que du microsable.

25

Les procédés de floculation/coagulation présentent, cependant, quelques limites d'application.

Par exemple, les tensioactifs utilisés comme agents flocculants sont généralement des molécules  
30 organiques présentant une charge électrique. Ceci les rend moins bon marché et plus toxiques que les

tensioactifs non-ioniques classiques et notamment les polyoxyéthylénés.

Ensuite, les phases traitées par les procédés de floculation/coagulation doivent être suffisamment  
5 concentrées dans la solution à traiter. Par conséquent, il est plus difficile de traiter les effluents contaminés par de faibles quantités de polluants organiques selon le procédé de floculation/coagulation, alors même que la réglementation tend à requérir  
10 l'élimination de traces de polluants.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Les inventeurs ont résolu les problèmes techniques présentés ci-dessus en mettant en œuvre un  
15 procédé de traitement d'effluents par voie sol-gel.

Le procédé selon l'invention permet, d'une part, de séparer des molécules organiques polluantes, qu'elles soient chargées électriquement ou non, présentes en faibles quantités dans une phase aqueuse.  
20 De plus, ce procédé met en œuvre des tensioactifs non-ioniques. Il convient également de noter qu'il ne nécessite ni la mise au point, ni la mise en œuvre d'un dispositif particulier.

25 Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour séparer au moins un composé organique d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique, comprenant les étapes consistant à :

30 a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif non ionique ;

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 composé organique et une solution  
5 épurée sont obtenus.

Par « procédé pour séparer au moins un composé organique d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique », on entend, dans le cadre  
10 de la présente invention, former, à partir de la solution aqueuse contenant des composés organiques, d'une part, une fraction liquide appauvrie en composés organiques et une fraction riche en composés organiques.

15 Dans le cadre de la présente invention, la fraction liquide appauvrie en composés organiques et la fraction riche en composés organiques correspondent respectivement à la solution épurée et au matériau sol-gel comprenant les composés organiques, obtenus une  
20 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 composé  
25 organique. Par « traitement de la solution contenant au moins un composé organique », on entend diminuer ou réduire la quantité de composés organiques, présents dans la solution aqueuse avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Cette diminution ou  
30 réduction peut impliquer l'élimination partielle ou totale de ces composés dans la solution aqueuse.

Par « solution épurée », on entend, dans le cadre de la présente invention, une solution aqueuse dans laquelle la charge en composés organiques est diminuée significativement par rapport à la solution aqueuse préalablement à la mise en œuvre du procédé selon la présente invention. Avantageusement, 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 composés organiques 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 de composés organiques permettant qu'elle soit rejetée ou utilisée en tant que telle. En variante, si la quantité en composés organiques 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 composé organique doit être séparé, récupéré ou éliminé.

Aussi, par « solution aqueuse contenant au moins un composé organique », on entend une solution liquide aqueuse dans laquelle la présente invention vise à séparer, récupérer ou éliminer des composés organiques non souhaités. 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 composant organique.

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 de composés organiques dans une solution aqueuse et/ou d'une dispersion de composés organiques dans une solution aqueuse.

A titre d'exemples la solution aqueuse mise en œuvre dans le cadre de la présente invention peut être choisie parmi par 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 composé organique », « liquide à traiter » ou « solution à traiter » sont équivalentes et utilisables de façon interchangeable.

Par « composé organique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé organique non souhaité tel qu'une impureté ou un contaminant, susceptible d'être présent ou présent dans une solution aqueuse telle que précédemment définie. Ce composé organique peut, en outre, être toxique, nocif et/ou corrosif.

Le composé organique, dans le cadre de la présente invention, peut être d'origine naturelle ou biologique (on parle alors de matières organiques naturelles ou MON) ou d'origine synthétique (on parle alors de composés organiques synthétiques ou SOC).

A titre d'exemples illustratifs, le composé organique, dans le cadre de la présente invention, peut

être choisi parmi un acide humique, un acide fulvique, une protéine, un oligopeptide, un peptide, un acide aminé, un polysaccharide, un acide nucléique, un aminosucre, un insecticide, un pesticide et notamment  
5 un pesticide du type organophosphoré, un phénol éventuellement substitué tel que le trichlorophénol, un oxalate, un aldéhyde, un trihalométhane, un acide haloacétique, un N-nitrosodiméthylamine (NDMA), un polychlorobiphényle (PCB), un médicament humain ou  
10 vétérinaire, un antibiotique humain ou vétérinaire, un produit d'entretien industriel ou ménager, une hormone stéroïdienne, une dioxine, l'aniline et le distilbène.

Dans le cadre de la présente invention, le composé organique peut se présenter sous forme  
15 dissoute, sous forme de colloïdes ou sous forme d'agrégats de matières organiques. Avantageusement, toutefois, il est faiblement soluble dans la solution aqueuse à traiter. Par « faiblement soluble », on entend un composé organique dont la solubilité dans  
20 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. Dans certaines formes de mise en œuvre, cette solubilité peut être inférieure à 1 mg/ml, inférieure à 100 µg/ml ou encore inférieure  
25 à 10 µg/ml.

Le composé organique peut être présent dans le fluide sous forme très diluée ou beaucoup plus concentrée. Ainsi, la quantité dudit composé dans la solution aqueuse à traiter peut être comprise entre  
30 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<sup>ère</sup> étape du procédé selon l'invention  
5 consiste à introduire, dans la solution aqueuse contenant le (ou les) composé(s) organique(s), un tensioactif non ionique ou plusieurs tensioactifs non ioniques, identiques ou différents. Le tensioactif non ionique est utilisé comme un additif qui est ajouté  
10 à la solution aqueuse à traiter.

Un tensioactif non ionique, également connu sous le nom de tensioactif neutre, est un tensioactif qui ne présente aucun groupe apte à être ionisé dans l'eau à un pH neutre ou proche de la neutralité. Un tel  
15 tensioactif est cependant amphipathique puisque contenant des entités lipophiles et des entités hydrophiles.

Les propriétés tensioactives d'un tel composé, notamment l'hydrophilie, sont apportées par des groupements fonctionnels non chargés tels qu'un alcool,  
20 un éther, un ester ou encore une amide, contenant des hétéroatomes tels que un atome d'azote ou un atome d'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs  
25 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. Pour rappel, les tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, par  
30 exemple, le « Handbook of Surfactants », M.R. PORTER, Ed. Blackie & Son, Glasgow and London, 1991, 116-178)

et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique.

Avantageusement, un tensio-actif non ionique utilisable dans le cadre de la présente invention est  
5 choisi parmi les alkoxyates d'alkyles ; les alkoxyates d'alcools gras ; les alkoxyates d'amines grasses ; les alkoxyates d'acides gras ; les alkoxyates d'oxoalcools ; les alkoxyates d'alkylphénols ; les éthoxyates d'alkyles ; les  
10 éthoxyates d'alcools gras ; les éthoxyates d'amines grasses ; les éthoxyates d'acides gras ; les éthoxyates d'oxoalcools ; les éthoxyates d'alkylphénols comme, par exemple, les éthoxyates d'octylphénol et de nonylphénol ; les alcools, les  $\alpha$ -diols, les alkylphénols polyéthoxylés et polypropoxylés 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  
20 complexes d'oxydes de 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  
25 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 monoesters (monolaurate, monomyristate, monostéarate, monopalmitate, monooléate, etc) et polyesters d'acides  
30 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, 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 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 une 1<sup>ère</sup> forme de mise en œuvre, 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 =  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  et POP =  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-$  tels que ceux connus sous le nom commercial Pluronic®.

Dans une 2<sup>nde</sup> forme de mise en œuvre, le tensioactif non ionique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un alcoxylate d'alcool gras

et notamment un éthoxylate d'alcool gras tels que ceux connus sous le nom commercial Plurafac®.

La concentration en tensioactifs non ioniques dans la solution aqueuse à traiter dépend de la concentration de la phase organique à éliminer présente 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) composé(s) organique(s), notamment entre 0,5 g/l et 80 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) composé(s) organique(s) et, en particulier, entre 1 g/l et 60 g/l de solution aqueuse contenant le (ou les) composé(s) organique(s). A ces concentrations, les tensioactifs non ioniques mis en œuvre forment des micelles qui ont la particularité de pouvoir accueillir dans leur cœur les composés organiques à éliminer.

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°C ± 5°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.

La 2<sup>nde</sup> 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) ; C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli. US Patent 5,102,643, (1992)).

Dans le cadre de la présente invention, cette étape consiste à faire co-précipiter les micelles et  
5 les composés organiques 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,  
10 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  
15 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  
20 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.

25 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) composé(s) organique(s) et le (ou les) tensioactif(s) non ionique(s). Les précurseurs se  
30 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  
5 minéral i.e. le matériau sol-gel contenant les micelles de tensioactifs et les composés organiques à éliminer.

Tout précurseur sol-gel connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente  
10 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  
15 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 acyloxyde.

Le composé métallique ou métalloïde utilisé  
20 comme précurseur sol-gel dans le cadre de la présente invention peut comprendre au moins un atome choisi entre Si, Ge, Ce, Sn, Al, Ga, Fe, Mn, Mo, Ni, Y, La, V, Nb, Sc, Sm, Ti, Zr et W et, notamment un atome choisi entre Si, Ce et Zr. Avantagusement, le précurseur sol-  
25 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.

30 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 et le triméthylchlorosilane.

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  $M(OR_1)_n(R_2)_m$  dans laquelle M est un métal ou un métalloïde tel que précédemment défini et notamment choisi parmi le silicium, le cerium ou le zirconium,  $R_1$  et  $R_2$ , 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  $M(OR_1)_n(R_2)_m$  est un alcoxysilane 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  $R_1$  (ou  $R_2$ ) 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  $R_1$  (ou  $R_2$ ) 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  $-NHR_3$  avec  $R_3$  représentant un groupement alkyle tel que précédemment défini, un radical  $-COOH$ , un radical  $-COOR_4$  avec  $R_4$  représentant un groupement alkyle tel que précédemment défini.

A titre de précurseur sol-gel de formule  $M(OR_1)_n(R_2)_m$  avec n et m tels que précédemment définis, utilisable dans le cadre de la présente invention, on peut citer le tétraméthoxysilane (TMOS), le  
5 tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), le tétrabutoxysilane (TBOS), le méthyltriméthoxysilane (MTMOS), l'éthyltriméthoxysilane (ETMOS), le propyltriméthoxysilane (PTMOS), le méthyltriéthoxysilane (MTEOS), l'éthyltriéthoxysilane  
10 (ETEOS), le propyltriéthoxysilane (PTEOS), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), le (3-(méthylamino)propyl)triméthoxysilane, le 3-carboxypropyltriéthoxysilane, le 3-  
15 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.

20 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  
25 interchangeable, 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  
30 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  
5 constitué d'unités issues de l'hydrolyse d'un seul précurseur sol-gel tel que précédemment défini et notamment d'un seul alcoxysilane ou issues de 2, 3 ou 4 précurseurs sol-gel différents tels que précédemment définis et notamment de 2, 3 ou 4 précurseurs  
10 alcoxysilanes différents.

La quantité de précurseur(s) sol-gel dans la solution obtenue suite à l'étape (a) est comprise entre 1 et 500 g/L de solution, notamment entre 2 et 400 g/L de solution, en particulier entre 3 et 300 g/L de  
15 solution et, plus particulièrement, entre 4 et 200 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, avantageusement entre 15 et 100°C. Dans une  
20 forme de mise en œuvre plus particulière, l'étape (b) est réalisée à température ambiante (i.e. 23°C ± 5°C). Une température élevée (i.e. supérieure à 40°C, notamment supérieure à 50°C ou, en particulier, supérieure à 60°C) sera avantageusement mise en œuvre à  
25 l'étape (b) si la solution aqueuse obtenue suite à l'étape (a) est basique.

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  
30 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 20 h, en particulier, entre 4 et 15 h et, plus particulièrement, entre 5 et 10 h, après l'ajout du (ou des) précurseur(s) sol-gel dans la solution obtenue après l'étape (a).

15

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.

20

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, le pH de la solution lors de l'étape (b) peut être inférieur à 6.

25

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) composé(s) organique(s) et du pH auquel

30

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.

5

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  
10 métier est utilisable.

Ainsi, le catalyseur de la réaction sol-gel est un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. Avantagement, un tel catalyseur est choisi parmi HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, un fluorure tel  
15 que HF, KF, NaF ou NH<sub>4</sub>F, 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  
20 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).

25 Une fois la réaction sol-gel terminée, la concentration en molécule(s) organique(s) cible(s) à éliminer dans la solution épurée est fortement réduite et ce, dès le premier traitement.

Au besoin le procédé selon la présente  
30 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 composé  
5 organique, la solution épurée débarrassée du matériau sol-gel. Une fois la charge organique dans la solution épurée satisfaisante par rapport aux législations concernées, elle pourra être rejetée ou utilisée en tant que telle.

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

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  
20 titre illustratif et non limitatif, et faisant référence aux figures annexées.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La Figure 1 présente la photographie d'une  
25 solution micellaire d'un tensioactif (EO20-PO70-EO20) à 10 g/l et d'un composé organique (TBP) à 1,6 g/l marqué par un colorant rouge (Oil red), en milieu HNO<sub>3</sub> à 0,5 M (Figure 1A) et la photographie d'une même solution en présence de Tétrahéthylorthosilicate à 35 g/l (TEOS,  
30 précurseur de silice) après 4 h de réaction (Figure 1B).

La Figure 2 présente la poudre de silice récupérée après filtration membranaire.

La Figure 3 présente le dosage du TBP dans l'effluent par RMN du  $^{31}\text{P}$ .

5 La Figure 4 présente le dosage du TBP dans l'effluent par RMN du  $^{31}\text{P}$ , après l'opération de décontamination par voie sol-gel selon le procédé de l'invention.

La Figure 5 présente l'évolution de l'intensité diffusée, normalisée, en fonction du temps, suivant l'ajout du précurseur minéral dans la solution contenant le tensioactif et le polluant.

La Figure 6 présente l'évolution de l'intensité diffusée, normalisée, en fonction du temps, suivant l'ajout de précurseur minéral dans la solution contenant le tensioactif et le polluant.

La Figure 7 présente l'évolution des échantillons au cours du temps suivant l'introduction du précurseur de silice.

20

## **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

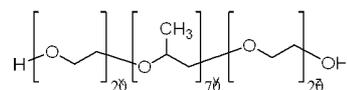
### **I. Tributylphosphate coloré.**

#### **I.1. Protocole.**

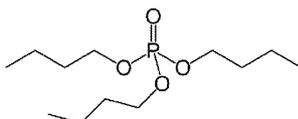
Un fond d'eau industrielle ou distillée est préparé. Le pH de la solution est acidifié à 0,3 par ajout d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) jusqu'à une concentration de 0,5 M.

Est ajouté, à cette solution acifiée, à la concentration de 10 g/l, le tensioactif qui est un copolymère à blocs de structure chimique  $\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$  et de formule :

30



Le polluant organique à éliminer est du tributylphosphate (TBP) de formule :



5

Pour que l'opération de décontamination soit visible, le TBP est marqué par un colorant rouge qu'est l'Oil Red (quelques mg). La concentration en TBP ajouté à la solution acifiée contenant le tensioactif est  
10 fixée à 1,6 g/l.

Le TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) est ajouté, à la solution acifiée contenant le tensioactif et le polluant, à la concentration de 35 g/l. La solution ainsi obtenue est  
15 trouble.

La solution est laissée sous agitation au moins pendant l'hydrolyse du précurseur qui dure quelques minutes. La fin de l'hydrolyse est marquée par la  
20 dissipation du trouble de la solution et la formation d'un précipité.

Après 10 h d'attente éventuellement sous agitation, la poudre précipitée qui contient les  
25 tensioactifs et les polluants est récupérée par filtration. De plus, le précurseur minéral étant un tétraéthoxysilane, le solide récupéré en fin de procédé

est très riche en silice. La taille des particules filtrée est supérieure à 1,2 µm.

### I.2. Résultat.

5 La Figure 1 montre l'opération de décontamination.

La photo de la Figure 1A montre le TBP coloré parfaitement dispersé dans la solution tensioactive. La solution est homogène.

10 La photo de la Figure 1B montre la même solution après ajout du précurseur de silice. Au bout de 4 heures, une phase de silice précipite entraînant les micelles de tensioactif et tout le TBP qu'elles contiennent. La présence du colorant dans la  
15 phase solide sédimentée permet d'apprécier visuellement le phénomène de décontamination.

Après filtration sur support membranaire (taille de pores 1 micron), une poudre rose est récupérée (Figure 2). Le filtrat est limpide et  
20 transparent.

## **II. Tributylphosphate détecté au <sup>31</sup>P.**

### II.1. Protocole.

Le protocole mis en œuvre dans cet exemple est  
25 similaire à celui du point I.1, excepté que, dans ce cas, le polluant (TBP) n'est pas marqué par un colorant.

La méthode de détection du TBP se fait par RMN du <sup>31</sup>P. Etant donné que le polluant est le seul  
30 constituant du mélange présentant un atome de phosphore, il peut être dosé par cette technique.

## II.2. Résultat.

La figure 3 présente le dosage du polluant (TBP) dans l'effluent après l'ajout du tensioactif.  
5 L'intégration du pic correspond au titre en TBP total introduit.

On ajoute ensuite le précurseur minéral qui va provoquer l'opération de décontamination. Au bout de  
10 4 h, on obtient un sédiment blanc très riche en silice.

La suspension est filtrée sur support membranaire (taille de pores 1 micron) et le TBP restant dans le filtrat (surnageant) est dosé.

La figure 4 montre qu'il reste 0,3 g/l de TBP  
15 dans l'effluent. Pour ce polluant, le traitement par voie sol-gel retire près de 80% en volume de la molécule organique cible à évacuer.

L'opération de décontamination peut également  
20 être suivie par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Cette technique permet de savoir s'il y a des micelles de tensioactifs en solution. En effet, les micelles de tensioactifs diffusent la lumière du fait de leur taille relativement élevée (10-20 nm), par  
25 rapport aux molécules classiques.

La figure 5 montre qu'au bout de 4 heures, l'intensité diffusée par la solution filtrée à un micron est quasiment nulle. Il n'y a donc plus de micelles en solution. Elles ont été entraînées par la  
30 phase sédimentaire de silice qui a précipité.

### **III. Tributylphosphate détecté au <sup>31</sup>P.**

#### **III.1. Protocole.**

Le but de cet exemple est de montrer que le procédé de séparation par voie sol-gel fonctionne pour  
5 une large gamme de pH, même pour des cas les plus défavorables.

En effet, la polycondensation des précurseurs minéraux est l'étape de la réaction sol-gel qui conduit jusqu'à la précipitation de l'oxyde minéral  
10 correspondant. Cette étape est connue pour être catalysée en milieu basique ou acide. Lorsque le pH se rapproche de 7, les conditions opératoires sont défavorables. Cependant l'exemple III montre que le procédé fonctionne même pour des valeurs de pH de 5,5.

15 Le protocole mis en œuvre dans cet exemple est similaire à celui du point I.2, excepté que, dans ce cas, le milieu est acidifié jusqu'à un pH de 5,5 en ajoutant la quantité nécessaire d'acide nitrique.

#### **III.2. Résultat.**

20 La figure 6 montre l'évolution de l'intensité diffusée à la suite de l'ajout du précurseur minéral. 6h30 après l'ajout, l'intensité diffusée par la solution filtrée à un micron est quasiment nulle. Ceci  
25 veut dire que la totalité des micelles a été entraînée avec la phase de sédiments.

### **IV. Dodécane coloré.**

#### **IV.1. Protocole.**

30 L'exemple IV permet de valider le fonctionnement du procédé de séparation selon

l'invention pour d'autres tensioactifs à base de POE et d'autres polluants.

Dans le cas présent, le polluant est un alcane (dodécane) utilisé à 10 g/l et de formule :



De même, le tensioactif est un alcool gras polyethoxylé et, plus particulièrement, le Plurafac LF221 commercialisé par BASF Corp. et utilisé à 50 g/l.

Le protocole mis en œuvre dans cet exemple est  
10 similaire à celui du point I.1, le polluant étant marqué par un colorant (quelques mg) pour que la décontamination soit visible à l'œil nu. Toutefois, dans le cas présent, le TEOS est utilisé à une concentration de 175 g/l.

15

#### IV.2. Résultat.

La figure 7 montre l'évolution d'un échantillon en fonction du temps suivant l'introduction du précurseur de silice.

20           A  $t = 0$ , le dodécane est uniformément réparti dans les micelles de tensioactifs. L'échantillon est homogène, d'une légère coloration rose.

          A  $t = 4\text{h}30$ , on note que toute la coloration est  
25 passée dans le sédiment qui apparait dans le fond du tube. Le surnageant devient incolore, ce qui signifie que les micelles et le dodécane coloré qu'elles contiennent sont entraînés par la phase minérale qui précipite.

30

**REVENDICATIONS**

1) Procédé pour séparer au moins un composé organique d'une solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique, comprenant les étapes consistant à :

a) ajouter, dans ladite solution aqueuse, au moins un tensioactif non ionique ;

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 composé organique et une solution épurée sont obtenus.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique se présente sous forme d'une solution aqueuse monophasique, d'une micro-émulsion, d'une suspension de composés organiques dans une solution aqueuse et/ou d'une dispersion de composés organiques dans une solution aqueuse.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse contenant ledit au moins un composé organique est choisie parmi par 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.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit composé organique est choisi parmi un acide humique, un acide fulvique, une protéine, un oligopeptide, un peptide, un acide aminé, un polysaccharide, un acide nucléique, un aminosucre, un insecticide, un pesticide et notamment un pesticide du type organophosphoré, un phénol éventuellement substitué tel que le trichlorophénol, un oxalate, un aldéhyde, un trihalométhane, un acide haloacétique, un N-nitrosodiméthylamine (NDMA), un polychlorobiphényle (PCB), un médicament humain ou vétérinaire, un antibiotique humain ou vétérinaire, un produit d'entretien industriel ou ménager, une hormone stéroïdienne, une dioxine, l'aniline et le distilbène.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit tensioactif non ionique 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  $\text{POE} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  et  $\text{POP} = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-$  tels que ceux connus sous le nom commercial Pluronic®.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit tensioactif non ionique est un alcoxylate d'alcool gras

et notamment un éthoxylate d'alcool gras tels que ceux connus sous le nom commercial Plurafac®.

7) Procédé selon l'une quelconque des  
5 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  
10 former des oxydes métalliques lors de leur hydrolyse.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit groupement hydrolysable est choisi parmi un halogénure, une amine, un alcoxyde, un  
15 acétate, un alcanoate, un nitrate et acyloxyde.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit précurseur sol-gel répond à la formule  $M(OR_1)_n(R_2)_m$  dans  
20 laquelle M est un métal ou un métalloïde,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un groupement alkyle et m et n des entiers avec  $m + n =$  la valence de M.

25 10) 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).

11) 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).

5

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

10

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

15

FIG.1A

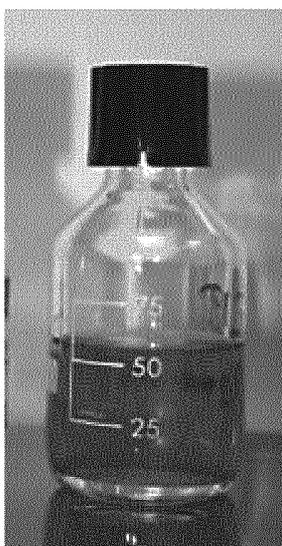


FIG.1B

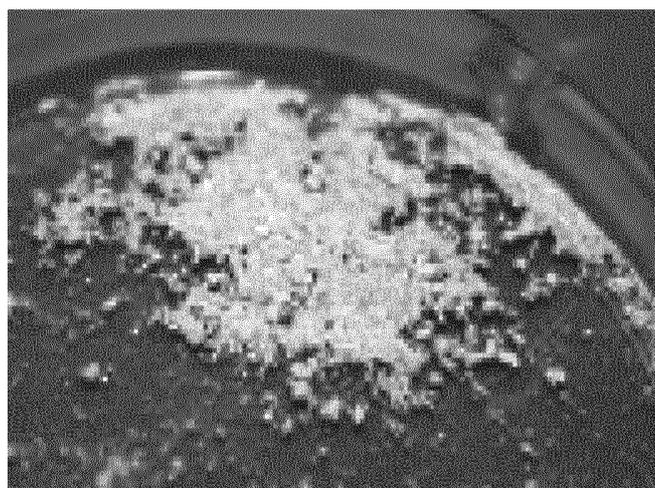


FIG.2

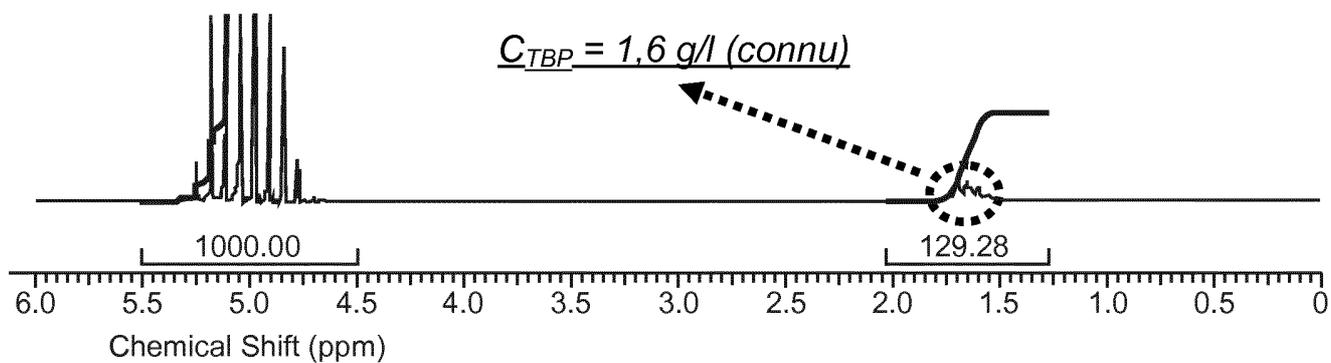


FIG.3

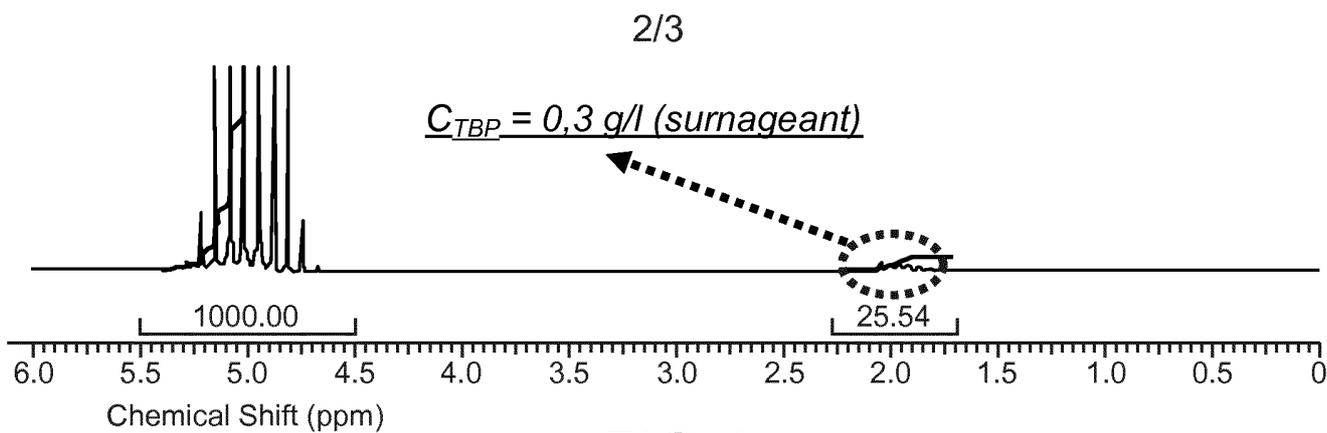


FIG.4

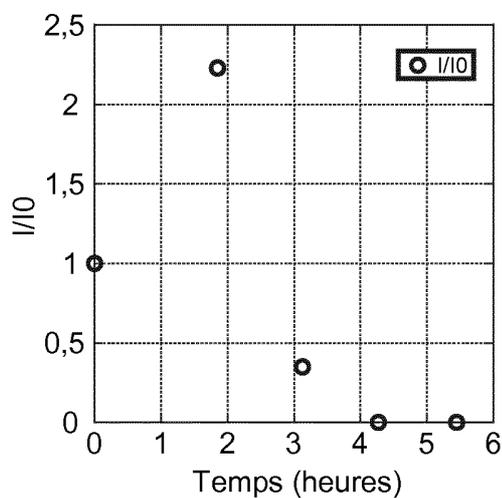


FIG.5

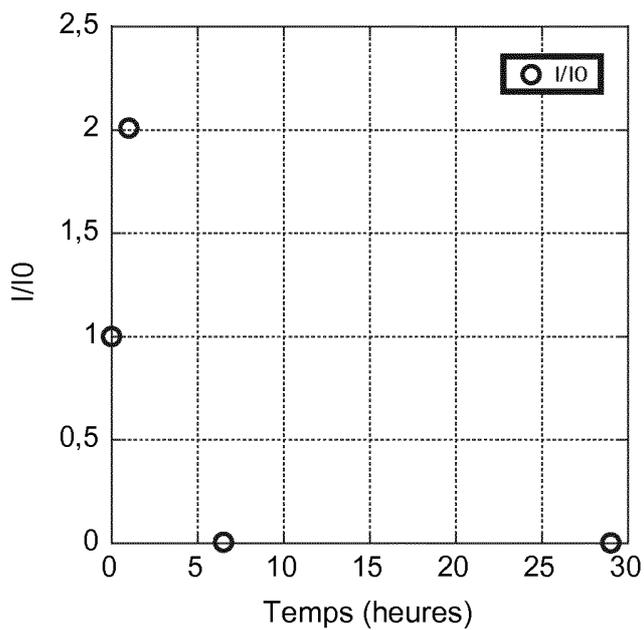


FIG.6

3/3

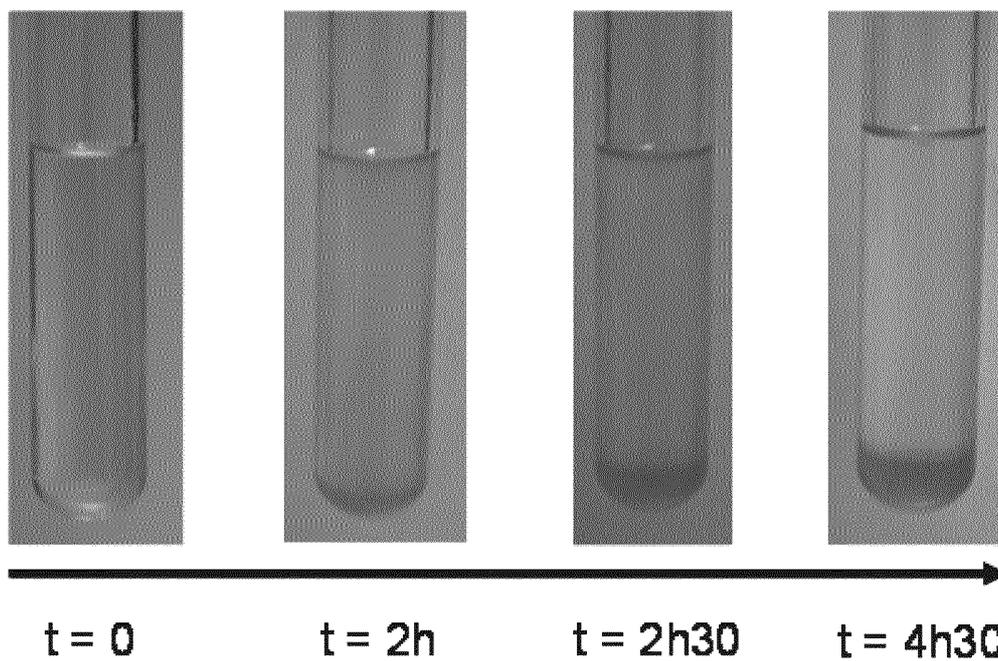


FIG.7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/065214
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C02F1/28 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 543 416 A (CIBA GEIGY AG) 4 April 1979 (1979-04-04) claims 1, 9; examples -----	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* 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	Date of mailing of the international search report	
4 October 2012	12/11/2012	
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  Serra, Renato	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/065214

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1543416	A	04-04-1979	BE 843000 A1	16-12-1976
			CA 1063944 A1	09-10-1979
			CH 601117 A5	30-06-1978
			DE 2626492 A1	13-01-1977
			FR 2314898 A1	14-01-1977
			GB 1543416 A	04-04-1979
			JP 52001963 A	08-01-1977
			NL 7606582 A	21-12-1976
			SU 655302 A3	30-03-1979
			ZA 7603568 A	25-05-1977
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/065214

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C02F1/28 ADD.				
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, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	GB 1 543 416 A (CIBA GEIGY AG) 4 avril 1979 (1979-04-04) revendications 1, 9; exemples -----	1-13		
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  4 octobre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  12/11/2012		
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  Serra, Renato		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/065214

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1543416	A	04-04-1979	BE 843000 A1 16-12-1976
			CA 1063944 A1 09-10-1979
			CH 601117 A5 30-06-1978
			DE 2626492 A1 13-01-1977
			FR 2314898 A1 14-01-1977
			GB 1543416 A 04-04-1979
			JP 52001963 A 08-01-1977
			NL 7606582 A 21-12-1976
			SU 655302 A3 30-03-1979
			ZA 7603568 A 25-05-1977
-----			