

# Nouvelles techniques de séparation par utilisation de cryptates ou formation de clathrates, appliquées au traitement d'effluents industriels

*Etat de l'art et potentiel d'application*



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/ 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**NOUVELLES TECHNIQUES DE SEPARATION PAR UTILISATION  
DE CRYPTATES OU FORMATION DE CLATHRATES,  
APPLIQUEES AU TRAITEMENT D'EFFLUENTS INDUSTRIELS**

**ÉTAT DE L'ART ET POTENTIEL D'APPLICATION**

**RAPPORT FINAL**

mai 2018

B. CEDAT- PANABEE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

**RECORD**, Nouvelles techniques de séparation par utilisation de cryptates ou formation de clathrates, appliquées au traitement d'effluents industriels. Etat de l'art et potentiel d'application, 2018, 128 p, n°17-0334/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

**Comité de suivi de l'étude :**

Gérard ANTONINI – RECORD, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Sylvain DURECU – TREDI, Sébastien LOGETTE – SOLVAY, Frédéric PERIE – TOTAL

© RECORD, 2018

## **RESUME**

L'omniprésence des micropolluants dans les milieux aquatiques nécessite de développer de nouveaux procédés de traitement. Ils doivent permettre de traiter la pollution à la source (effluents industriels) ou en sortie de station d'épuration urbaine (STEU).

Les molécules cages ou complexes d'inclusion, de part leur sélectivité, leur cinétique de complexation rapide et leur facilité de régénération, possèdent des atouts indéniables pour le développement de procédés de traitement innovants et compétitifs. Parmi celles-ci, la cyclodextrine reste la candidate la plus proche d'une application industrielle à travers l'utilisation de nouveaux matériaux adsorbants. Molécule biosourcée, elle est non toxique et présente une efficacité envers un très large panel de polluants organiques ou inorganiques. Elle fait l'objet de recherches très appliquées menées par différentes start up.

Les calixarènes et les éthers couronnes sont spécifiquement dédiés à l'extraction des métaux. Des procédés à l'échelle semi-industrielle existent et pourraient rapidement être adaptés au traitement des concentrations traces de métaux lourds dans les effluents.

Enfin, les clathrates hydrates permettent de concentrer la pollution en formant des molécules cages à partir des molécules d'eau et de gaz. Ce procédé fonctionne et doit désormais trouver des applications pour le traitement des effluents industriels à haute teneur en sel. Ils ne permettent pas de s'attaquer aux polluants traces.

D'autres molécules cages (cucurbituriles et porphyrines) ont montré des perspectives intéressantes (traitement des effluents de teinturerie et de métaux lourds, photooxydation) mais restent très loin d'une application à plus grande échelle.

L'émergence de ces nouvelles technologies de traitement dépendra fortement de l'évolution de la réglementation et de la capacité des industriels à diminuer les coûts de production des molécules.

## **MOTS CLES**

Micropolluants, complexes d'inclusions, effluents industriels, chimie supramoléculaire.

## **SUMMARY**

The ubiquity of micropollutants in aquatic environments requires the development of new treatment processes. They should be able to treat the pollution either at the source (industrial discharge) or at the outlet of a wastewater treatment plant.

Cage molecules or inclusion complexes have a high selectivity, a fast kinetic of complexation and can be easily recycled, offering great advantages to the development of innovative and competitive treatment processes. Among them, cyclodextrins remains the best candidate for industrial applications through the use of new adsorbent materials. As a biosourced molecule, it is non-toxic and effective against a very wide range of organic or inorganic pollutants. Applied researches are carried out by different start-ups to date.

Calixarenes and crown ethers are specifically dedicated to the extraction of metals. Semi-industrial-scale processes exist and could quickly be adapted to treat trace concentrations of heavy metals in effluents.

Finally, gas hydrates can concentrate pollution by forming caged molecules from water and gas molecules. This process is working well and must now find applications for industrial effluents with a high salt content. They cannot treat trace pollutants.

Other cage molecules (cucurbiturils and porphyrins) have shown interesting prospects (treatment of dyeing effluents and heavy metals, photooxidation) but remain very far from a larger scale application. The emergence of these new technologies will depend to a large extent on regulatory developments and the ability of manufacturers to reduce their production costs.

## **KEY WORDS**

Micropollutants, inclusion complexes, industrial effluent, supramolecular chemistry

## **SOMMAIRE**

Chapitre I -	CONTEXTE TECHNIQUE ET REGLEMENTAIRE.....	12
1	Rappel sur la réglementation des effluents industriels.....	12
1.1	Généralités.....	12
1.2	Europe : le cas de la France.....	12
1.3	International : le cas de la chine, du japon et des Etats Unis.....	15
1.4	Conclusion.....	16
1.5	Le cas des polluants gazeux.....	16
2	Choix des polluants cibles prioritaires.....	18
2.1	Les micropolluants : définition.....	18
2.2	Choix des micropolluants cibles.....	18
2.3	Le cas des effluents salins.....	21
3	Les techniques actuelles de traitement des micropolluants.....	22
3.1	Adsorption sur charbon actif.....	22
3.2	Filtration membranaire.....	22
3.3	Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	23
3.4	Résines échangeuses d'ions.....	23
3.5	Bilan.....	24
3.6	Evaluation du degré de la maturité des technologies identifiées.....	26
4	Les complexes d'inclusions.....	27
4.1	Histoire.....	27
4.2	Définition.....	27
4.3	Distinction entre deux approches de traitement.....	28
4.4	Paramètres clés du traitement.....	30
4.5	Les classes de molécules cages retenues.....	31
4.6	Occurrence.....	31
Chapitre II -	ETAT DE L'ART ET POTENTIEL D'APPLICATION DES MOLECULES CAGES.....	35
1	Les Cyclodextrines.....	35
1.1	Historique.....	35
1.2	Structure et propriétés des cyclodextrines.....	36
1.3	Formation des complexes d'inclusion.....	36
1.4	Les dérivés de cyclodextrines.....	38
1.5	Applications.....	38
1.6	Traitement des effluents par les cyclodextrines.....	40
1.7	Autres approches de traitement par les cyclodextrines.....	49
1.8	Influence de la matrice sur l'efficacité de traitement.....	49

1.9	Productions industrielles et prix du marché .....	50
1.10	Start up innovantes .....	51
1.11	Projets industriels ou semi -industriels terminés .....	51
1.12	Brevets .....	53
1.13	Conclusion sur le potentiel des cyclodextrines.....	55
1.14	Bilan .....	56
2	Les clathrates hydrates.....	57
2.1	Introduction.....	57
2.2	Historique .....	57
2.3	Structure et propriétés physico-chimiques .....	58
2.4	Les applications des clathrates hydrates et semi clathrates pour le traitement.....	59
2.5	Brevets .....	64
2.6	Conclusion sur le potentiel des clathrates hydrates .....	65
2.7	Bilan .....	66
3	Les éthers couronnes .....	67
3.1	Historique .....	67
3.2	Relations structure/propriétés.....	68
3.3	Applications actuelles .....	74
3.4	Application pour le traitement des effluents .....	74
3.5	Influence de la matrice sur l'efficacité de traitement.....	77
3.1	Information toxicologique .....	77
3.2	Productions industrielles et prix du marché .....	79
3.3	Start up innovantes .....	80
3.4	Brevets .....	80
3.5	Conclusion sur le potentiel de la molécule.....	83
3.6	Bilan .....	84
4	Les calixarènes .....	85
4.1	Historique .....	85
4.2	Propriétés physico-chimiques.....	85
4.3	Traitements des effluents.....	87
4.4	Parametres de traitement.....	88
4.5	Toxicité des calixarènes.....	89
4.6	Start up et industries .....	89
4.7	Prix du marché.....	90
4.8	Brevets .....	90
4.9	Conclusion.....	93
4.10	Bilan .....	93

5	Autres molécules cages d'intérêts.....	94
5.1	Les cucurbituriles.....	94
5.2	Les porphyrines .....	100
5.3	Brevets .....	103
5.4	Conclusion.....	103
	Bilan général.....	104
	Annexes.....	108
	ANNEXE A.....	108
	ANNEXE B-1.....	112
	ANNEXE B-2.....	113
	ANNEXE C.....	114
	ANNEXE D.....	115
	ANNEXE E.....	116
	ANNEXE F.....	117
	ANNEXE G .....	118
	Bibliographie.....	120

## **FIGURES**

Figure 1 : Polluants prioritaires faisant l'objet d'une réglementation (Agence de l'eau 2013) .....	14
Figure 2 : Echelle de maturité utilisé dans l'étude. TRL = technology readiness level, .....	26
Figure 3 : Exemple de complexe d'inclusion : pseudorotaxane constitué d'un cucurbiturile renfermant un axe p-xylylènediammonium1 .....	27
Figure 4 : Traitement par encapsulation d'un polluant.....	28
Figure 5 : Schématisation d'un traitement par concentration de la pollution par des hydrates de gaz .	28
Figure 6 : Structure native des cyclodextrines. ( $\alpha$ -CD : n=6 ; $\beta$ -CD : n=7; $\gamma$ -CD= 8) (Landy et al., 2012) .....	36
Figure 7 : Exemple de complexes d'inclusion à base de cyclodextrine (adapté de Crini et al., 2015)..	37
Figure 8 : Constantes de réaction issues de la littérature et répertoriées par Landy et al. (2012) pour différents BTEX (A), HAP (B), espèces chlorées (C) ou alcanes (D) avec les trois principales cyclodextrines natives .....	40
Figure 9 : Principaux types de matériels couplés à des cyclodextrines. Polymères de cyclodextrines (a) ; réticulation des cyclodextrines (b) ; cyclodextrines greffés sur support insoluble (c) (Landy et al., 2012) .....	40
Figure 10 : Utilisation des cyclodextrines dans l'environnement (adapté de Landy et al., 2012).....	41
Figure 11 : Illustration des différentes propriétés de captures des polluants par la structure 3D des cyclodextrines polymérisées (encapsulation et sorption) (Morin Crini et al., 2017).....	45
Figure 12 : Plan du prototype installé à la société Colorprint.....	52
Figure 13 : Etape du traitement de l'effluent .....	52
Figure 14 : Etudes publiées sur le thème des clathrates hydrates depuis le début du siècle.....	57
Figure 15 : Structure des différents types d'hydrates (adapté de Sloan, 2003) .....	58
Figure 16 : Pilote du procédé SIMTECHE .....	60
Figure 17 : Présentation des principaux procédés de formation des hydrates (Babu et al., 2015).....	61
Figure 18 : polyéther macrocyclique dibenzo-18-couronne-6 obtenu par Pederson.....	67
Figure 19 : Autres composés éthers-couronnes, 12-couronne-4 et 16-couronne-4.....	67
Figure 20 : Comparaison du rayon ionique des cations alcalins avec le diamètre de cavité des éthers-couronnes.....	68
Figure 21 : Relation entre la taille de cycle et l'angle de morsure du ligand .....	68
Figure 22: diaza-18-couronne-6 .....	69
Figure 23 : tétraaza-12-couronne-4 et hexaaza-18-couronne-6 .....	70
Figure 24 : Exemples de lariats mono- et dibracchiaux .....	71
Figure 25 : [2,2,2]cryptand .....	71
Figure 26 : Sphérand à motif aromatique.....	72
Figure 27 : Procédé à base d'éthers-couronnes pour la récupération sélective et quantitative de PGMs .....	74
Figure 28 : Procédé de purification d'un électrolyte de Cu par des éthers-couronnes.....	76
Figure 29 : Extraction liquide-liquide du $Mg^{2+}$ contenu dans une eau saumâtre.....	77
Figure 30 : Calix(4)arène et sa représentation en forme de coupe. ....	85



Figure 31 : Différentes conformation du Calix[4]arène .....	86
Figure 32 : Molécules de différents cucurbituriles (Lagona et al., 2005) .....	94
Figure 33 : Potentiel électrostatique de (a) $\beta$ -CD et de (b) CB[7] (Lee et al., 2003). .....	95
Figure 34 : Principe de complexation entre CB[6] et un colorant (Yao et al., 2017).....	96
Figure 35 : Eponge composée de polyuréthane et de CB[6] .....	97
Figure 36 : Structure du noyau des porphyrines .....	100

## **TABLEAUX**

Tableau 1 : Réglementation relative au rejet des COV dans l'air. (INERIS, 2011) .....	17
Tableau 2 : Substances fréquemment retrouvées (hors pesticides) dans les eaux de surfaces en France (2013) .....	19
Tableau 3 : Famille de molécules modèles choisies dans cette étude et limite de rejet industriel.....	20
Tableau 4 : Bilan technico-économique des traitements concurrentiels existants (OPEX) .....	25
Tableau 5 : Comparaison technico-économiques des procédés identifiés.....	25
Tableau 6 : Classes de molécules cibles retenues pour l'étude et principales utilisations environnementales.....	31
Tableau 7: Principales caractéristiques physico-chimiques des cyclodextrines natives. Adapté de (De Valle et al., 2014) .....	37
Tableau 8 : Caractéristiques des principales cyclodextrines modifiées (adapté de Euvrard et al., 2007) .....	38
Tableau 9 : Principales applications des cyclodextrines (Crini et al., 2001) .....	39
Tableau 10 : Principaux polymères de cyclodextrines utilisés pour le traitement de molécules prioritaires dans les effluents. ....	42
Tableau 11 : comparaison des performances d'adsorption du bisphénol A par différents adsorbants (Alsbaiee et al. (2016)).....	44
Tableau 12 : Principaux supports insolubles utilisés avec la cyclodextrine. ....	47
Tableau 13 : Exemples de matériaux magnétiques associant des cyclodextrines .....	49
Tableau 14 : Bilan des tarifs actuels du marché des cyclodextrines .....	50
Tableau 15 : Bilan des principales applications des cyclodextrines dans le traitement des effluents...	56
Tableau 17: Bilan des principales applications des clathrates hydrates dans le traitement des effluents .....	66
Tableau 18 : Potentiel de régénération de quelques éthers couronne supportés.....	73
Tableau 19 : Liste de cations traités par les éthers-couronnes.....	73
Tableau 20 : Données de sécurité pour quelques éthers couronnes .....	78
Tableau 21 : Prix indicatifs des familles d'éthers-couronnes (produits de laboratoire) .....	79
Tableau 22 : Liste des brevets concernant les éthers couronnes .....	81
Tableau 23 : Bilan des principales applications des éthers couronnes dans le traitement des effluents .....	84
Tableau 24 : Extraction de différents métaux lourds par les calixarènes et leurs dérivés .....	87
Tableau 25 : Bilan des principales applications des calixarènes dans le traitement des effluents .....	93

## **GLOSSAIRE**

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie  
AMPA : Acide amino méthyl phosphonique  
CAPEX : Dépenses d'investissement  
CD : Cyclodextrine  
COT : Carbone organique totale  
COV : Composé organique volatil  
DBO : Demande biologie en oxygène  
DCE : Directive Cadre sur l'Eau  
DCO : Demande chimique en oxygène  
EPI-CD : Epichlorhydrine-Cyclodextrine  
GES : Gaz à effet de serre  
HAP : Hydrocarbures aromatiques, polycycliques  
ICPE : Installation classée pour l'environnement  
IED : Directive relative aux émissions industrielles  
INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques  
LEMA : Loi sur l'eau et les milieux aquatiques  
MES : Matière en suspension  
MOF : Metal-organic framework ou réseaux métallo-organiques  
MTD: Meilleure technologie disponible  
OPEX : Dépenses d'exploitation  
PCB : Polychlorobiphényle  
P-CDP : Polymère de cyclodextrine poreuse  
PFOA : L'acide perfluorooctanoïque  
POA : Procédés d'oxydation avancée  
RSDE : Rejets de substances dangereuses dans l'eau  
STEU : Station dépuratation des eaux urbaines  
THF: Tetrahydrofurane  
TRL: Technology Readiness Level

## **INTRODUCTION**

Les activités industrielles sont émettrices d'un grand nombre de polluants qui contaminent l'environnement. Ces dernières années, les avancées en matière d'analyse chimique ont mis en évidence la présence d'une multitude de molécules à de très faibles concentrations dans différents compartiments de l'environnement (eau, sol, air). En Europe, plus de 100 000 molécules chimiques sont enregistrées et commercialisées. Certaines d'entre elles sont retrouvées dans le milieu naturel. Les conséquences immédiates et sur le long terme pour l'environnement ou pour la santé humaine sont difficiles à mesurer du fait de la présence de mélanges complexes et à très faibles concentrations.

La mise en place de procédés de traitement est donc primordiale pour préserver les milieux aquatiques, le sol ou la qualité de l'air. La santé humaine et le bon état écologique des milieux naturels en dépendent. L'évolution des réglementations nationales ou internationales conduit à réduire les seuils de rejet autorisés. La présence de micropolluants (perturbateurs endocriniens, carcinogènes...) et la volonté des autorités de les traiter constituent un nouveau challenge en terme technique et économique. Pour traiter des concentrations environnementales généralement de l'ordre du ng au µg/l, les procédés de traitement les plus répandus sont l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire (osmose inverse, nanofiltration). Les résines échangeuse d'ions et les procédés d'oxydation avancée constituent également des solutions techniques fiables en devenir. L'ensemble de ces procédés restent coûteux et présentent certains inconvénients selon les effluents à traiter. Par exemple, l'oxydation avancée ne permet pas de traiter les métaux lourds. Le charbon actif a tendance à se saturer rapidement et à nécessiter des temps de contacts importants.

Dans ce contexte, de nouvelles perspectives de traitement s'ouvrent avec les complexes d'inclusion. Ces supra-molécule, se forme par l'association d'une molécule hôte (dite molécule cage) et d'une molécule invité. Elles sont caractérisées par une grande sélectivité et sont déjà utilisées dans divers domaines (industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, nanotechnologies...). La multiplication récente des publications scientifiques relatives à leur utilisation pour le traitement des effluents témoigne d'un potentiel d'application important. Néanmoins cet engouement sera t-il suivi de la mise en place de procédés industriels à grande échelle ?

Ce domaine encore très confidentiel pour les non spécialistes mérite une attention particulière. Cette étude propose ainsi de réaliser un état de l'art des recherches menées sur le traitement des effluents par les molécules cages. Elle conduit à identifier les molécules cages les plus prometteuses pour des applications industrielles de traitement à court ou moyen terme. Le traitement des effluents aqueux et gazeux est particulièrement ciblé.

Une première partie s'intéresse au contexte réglementaire national et international dans le but d'identifier des molécules cibles à traiter prioritairement. Cette démarche permet alors de comparer l'efficacité et les coûts de traitement entre les procédés déjà sur le marché et les procédés identifiés à base de molécules cages. Une sélection et une présentation des différents complexes d'inclusion identifiés viennent compléter cette partie.

Une seconde partie propose un état de l'art de chaque classe de molécules cages sélectionnées pour l'étude. Au-delà d'une description générale (structures et propriétés chimiques), une revue exhaustive de leur utilisation pour le traitement des effluents est réalisée. Le croisement des informations collectées dans la littérature scientifique et auprès d'expert du domaine permet d'estimer la maturité des procédés décrits. Les pilotes à échelle industrielle ou semi-industrielle sont décrits quand ils existent. A partir des données collectées (publications, brevets, entretiens...), le potentiel technique et économique de chaque molécule cage est analysé.

Un bilan général synthétise les données collectées et permet de conclure sur les molécules cages les plus prometteuses.

# 1 Rappel sur la réglementation des effluents industriels

## 1.1 GENERALITES

La multiplication des études épidémiologiques démontrant l'impact sanitaire des rejets d'effluent industriel gazeux et aqueux a peu à peu conduit les autorités de nombreux pays industrialisés à mettre en place des réglementations de plus en plus strictes. En France, la pollution aux PCB du Rhône a par exemple réveillé la conscience du grand public sur l'impact des pollutions industrielles. Aux Etats-Unis, l'impact de certaines substances sur le système hormonal des êtres vivants a été mis en évidence dès les années 90. Ces perturbateurs endocriniens constituent aujourd'hui une question majeure de santé publique dans le monde entier. Certaines molécules sont déjà réglementées, d'autres le seront dans les prochaines années. En Europe, la loi cadre sur l'eau <sup>1</sup> régit les émissions de polluants dans les milieux aquatiques depuis les années 2000. Aux États-Unis, c'est le « Clean water act » en vigueur depuis 1972. Le Japon et la Chine font aussi évoluer leur loi sur l'eau. Dans la perspective de déterminer le potentiel de nouveaux procédés de traitement, il est essentiel de faire un point sur la réglementation actuelle et sur son évolution dans les années à venir. De cette réglementation dépendra en effet la mise en place de nouveaux procédés de traitement par les industriels, notamment à base de complexes d'inclusion. Voici un tour d'horizon des principales réglementations en France et dans le monde.

## 1.2 EUROPE : LE CAS DE LA FRANCE

En France, les rejets des eaux usées sont réglementés à travers la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA, 2006) entrée en vigueur en 2006. Il s'agit d'atteindre les objectifs de la Directive Cadre sur l'EAU (DCE) à savoir un bon état écologique et chimique des masses d'eaux souterraines et de surface.

### 1.2.1 DIRECTIVE IED

Concernant les effluents industriels aqueux et gazeux, une autre directive s'applique depuis 2010 : La Directive européenne IED (Directive sur les émissions industrielles)<sup>2</sup>. Elle est imposée pour chaque pays membre afin de réduire et contrôler l'impact des émissions industrielles dans l'environnement. Elle est basée sur le recours aux meilleures techniques disponibles (MTD).

En France, la directive IED est transposée dans la législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). Les rejets sont soumis à une autorisation préfectorale et des valeurs limites de rejet sont établies. Les limites maximales de rejet sont exprimées en flux (g/j) et en concentration (mg/L) pour éviter les pics de pollution. Les directions régionales de l'environnement, de l'aménagement et du logement (DREAL) sont chargées des contrôles.

---

<sup>1</sup> La directive cadre sur l'eau (DCE) du 23 octobre 2000 (directive 2000/60)

<sup>2</sup> La directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles, appelée directive IED

## 1.2.2 LES LISTES DE POLLUANTS PRIORITAIRES

Dés 2001, des molécules dites prioritaires, c'est-à-dire dont la dangerosité a été mise en évidence, ont été intégrées dans une liste européenne. Celle-ci est régulièrement amendée et contient aujourd'hui 45 molécules dont les HAP et des phénols. Pour chacune d'entre elles, des normes de qualité environnementale ont été établies (ANNEXE A). En plus d'une liste prioritaire, une liste de vigilance a été dressée pour acquérir plus de connaissances sur 12 autres substances comme des produits pharmaceutiques ou des plastifiants. S'il est établi que des molécules de cette liste présentent un risque significatif alors elles seront ajoutées à la liste des substances prioritaires.

A partir de 2021, les émissions de polluants les plus dangereux seront interdites. Ces molécules constituent donc des cibles privilégiées pour les développeurs de nouveaux procédés de traitement avancé.

## 1.2.3 LES CAMPAGNES RSDE ET L'ARRETE DU 24 AOÛT 2017

Lors des campagnes RSDE 1 et 2<sup>3</sup>, 106 substances ont été recherchées dans les rejets des industries et des STEP urbaines. Les plus fréquentes et les plus toxiques pour l'environnement aquatique et la santé humaine ont été sélectionnées. Il s'agit de métaux ou de molécules organiques qui sont persistantes dans l'environnement ou dont les effets toxiques à faible dose ou sur le long terme ont été mis en évidence.

L'arrêté du 24 Août 2017 fixe ainsi des limites de rejet aux ICPE non seulement pour les indicateurs de pollutions (DBO, DCO, MES, phosphate, azote) mais également pour des substances chimiques qui appartiennent pour la plupart aux listes prioritaires européennes. D'autres molécules ont également été intégrées dans l'arrêté. Il s'agit par exemple du glyphosate et de son métabolite (AMPA) ou de l'arsenic et ses dérivés.

Certains secteurs d'activité ont une réglementation spécifique. Soit cette réglementation autorise des niveaux de rejets plus importants : c'est le cas par exemple des cokeries, autorisées à émettre 1,5 mg.L d'HAP contre 25 µg/L en temps normal ; soit la réglementation intègre d'autres molécules comme pour les tanneries et mégisseries. Ces dernières sont par exemple contraintes de satisfaire également aux normes de rejet en chrome (+dérivés) (1,5 mg/L) et en 4 chloro-3-méthylphénol (150 µg/L).

La liste des molécules construite à partir des campagnes RSDE donne un bon aperçu des substances peu ou pas traitées par les industries. Il est intéressant de recouper ces données avec la réglementation d'autres pays industrialisés afin d'établir une liste internationale de polluants prioritaires sur lesquels il sera proposé d'évaluer le potentiel des complexes d'inclusion.

---

<sup>3</sup> Recherche et de réduction des rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau

	Liste des 53 substances caractéristiques du bon état <b>chimique</b> des eaux : - les 21 substances (ou familles de substances) dangereuses prioritaires de l'annexe X DCE - les 24 substances (ou familles de substances) prioritaires de l'annexe X de la DCE - et les 8 substances (ou familles de substances) de la liste I de la directive 2006/11			Liste des 9 polluants caractéristiques du bon état <b>écologique</b> des eaux	
	Les Substances Dangereuses Prioritaires de la DCE (SDP)	Les Substances Prioritaires de la DCE (SP)	Substances "Liste I" de la directive 2006/11 non incluses dans la DCE	en souligné substances issues de la "Liste II" de la directive 2006/11, non incluses dans la DCE	
Objectifs DCE sur les rejets	Suppression des rejets à l'échéance <b>nov 2021</b> ou <b>déc 2028</b> ou <b>août 2033</b>	Réduction des rejets (bilan d'avancement pour 2018)	Pas d'objectifs DCE sur les rejets	Pas d'objectifs DCE sur les rejets	
Objectifs de réduction nationaux * (année de référence 2004)	50 % du flux des rejets à l'échéance <b>2015</b>	30 % du flux des rejets à l'échéance <b>2015</b>	50 % du flux des rejets à l'échéance <b>2015</b>	pour celles soulignées, 10 % du flux des rejets à l'échéance <b>2015</b>	
Substances ou famille de substances	Composés du Tributylétain (TBT) (Tributylétain-cation)	Chlorure de méthylène (Dichlorométhane)	Perchloréthylène (Tétrachloroéthylène)	<u>Arsenic</u>	
	Diphénylétherbromés (tétra/ penta/ hexa et hepta) bromodiphényléther ***	Octylphénols (Para-tert-octylphénol)	Trichloroéthylène	<u>Chrome</u>	
	Nonylphénols (4-(para)-nonylphénol)	Diuron	Aldrine	<u>Cuivre</u>	
	Chloroalcane C10-C13	Nickel et ses composés	Tétrachlorure de carbone	<u>Zinc</u>	
	Somme de 5 HAP = Benzo (g,h,i) Pérylène Indeno (1,2,3-cd) Pyrène Benzo (b) Fluoranthène Benzo (a) Pyrène Benzo (k) Fluoranthène	Plomb et ses composés	DDT (Dichlorodiphényl trichloroéthane)	Chlortoluron	
		Fluoranthène	Dieldrine	Oxadiazon	
		Chloroforme (Trichlorométhane)	Isodrine	<u>Linuron</u>	
		Atrazine	Endrine	<u>2,4 D</u>	
		Mercure et ses composés	Trichlorobenzène (TCB)		<u>2,4 MCPA</u>
	Cadmium et ses composés	Chlorpyrifos			
	Hexachlorobenzène	Naphtalène			
	Anthracène HAP	Pentachlorophénol			
	Pentachlorobenzène	Benzène			
	Hexachlorocyclohexane (Lindane)	Simazine			
	Hexachlorobutadiène	1,2 Dichloroéthane			
	Endosulfan (total) ***	Alachlore			
	Trifluraline ****	Chlorfenvinphos			
	DEHP Di (2-éthylhexyl)phthalate ****	Isoproturon			
	<b>Substances récentes, à supprimer ou réduire mais sans objectif national de réduction défini à ce stade **</b>				
	Dicofol **	Aclonifène **			
	(PFOS) Acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés **	Bifénox **			
	Quinoxyfène **	Cyperméthrine **			
	Dioxines et composés **	Dichlorvos **			
Hexabromocyclododécane **	Terbutryne **				
Heptachlore (dont époxyde) **	Cybutryne **				
nombre de substances et familles de substances	<b>21</b>	<b>24</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	
	<b>53</b>				

Figure 1 : Polluants prioritaires faisant l'objet d'une réglementation (Agence de l'eau 2013)

## 1.3 INTERNATIONAL : LE CAS DE LA CHINE, DU JAPON ET DES ÉTATS UNIS

### 1.3.1 ETATS UNIS

Aux Etats Unis, les émissions de polluants sont régies par le Clean Water Act. En plus d'établir les bases d'une réglementation des émissions de polluants dans les eaux du pays, ce document fournit une liste de substances prioritaires pour lesquels l'agence de santé américaine (EPA) doit encore décider des critères de limitation de rejet. Aujourd'hui cette liste contient 130 molécules dont une grande partie est commune aux listes européennes.

### 1.3.2 CHINE

La Chine est confrontée à une pollution de l'eau très préoccupante. Les rejets d'effluents industriels toxiques s'effectuent sans traitement depuis des années mais les autorités chinoises travaillent aujourd'hui à restreindre cette pollution. Un plan d'action sur la pollution de l'eau visant à évaluer les risques sur la santé et l'environnement est actuellement en cours. Depuis le 28 Décembre 2017, Le ministère chinois de la protection de l'environnement a publié la première liste de polluants réglementé dans le pays. Cette liste présentée en ANNEXE B-2 cible 22 molécules mais pas de limites de rejets. Le contrôle de leur production et de leurs usages s'articulent autour de trois mesures :

- Les producteurs des substances listées doivent obtenir une autorisation de rejet
- L'état chinois va restreindre l'utilisation de ces substances dans certains produits et encourager les molécules de substitutions
- Les audits environnementaux seront renforcés

Cette liste permettra d'encadrer strictement l'utilisation des substances dangereuses, d'en réduire l'utilisation ou de trouver des substituts. Ces mesures sont annoncées dans un programme nommé 12FYP (12 Five Year Plan)<sup>4</sup>. Les paramètres suivis sont néanmoins assez restreint : DCO, NH<sub>4</sub>, azote total, phosphore total, hydrocarbures, phenols, plomb, mercure, chrome hexavalent et chrome total, arsenic. Seulement 7 de ces paramètres ont des objectifs de réduction clairement stipulés dans le 12FYP. Malgré cela, la disparité est grande entre les entreprises chinoises. Si certaines ont des standards aussi avancés que celles des pays européens ou américains, d'autres commencent tout juste à mettre en place des projets de réduction ou de traitement de leurs effluents. Certaines régions ont par ailleurs instauré leur propre réglementation locale, plus stricte. C'est le cas des provinces de Pékin, Guangdong ou Liaoning.

### 1.3.3 JAPON

Au Japon, 28 substances dangereuses sont intégrées à une liste prioritaire (ANNEXE B). Elles sont pour la plupart similaires aux substances européennes. Chacune de ces substances possède une valeur seuil à ne pas dépasser. La réglementation est régie par la Loi de contrôle sur la pollution de l'eau<sup>5</sup> qui s'applique de la même façon dans tous le pays. Néanmoins, les localités peuvent aussi établir une réglementation plus stricte qu'au niveau national. S'ajoute à cela un suivi de 27 autres molécules. Des données scientifiques sont actuellement collectées pour déterminer leur toxicité et, le cas échéant, proposer des valeurs réglementaires maximales d'émission.

---

<sup>4</sup> <http://chinawaterrisk.org/regulations/water-policy/12th-five-year-plan/>

<sup>5</sup> <http://www.env.go.jp/en/laws/water/wlaw/index.html>



## 1.4 CONCLUSION

Les réglementations sur les effluents industriels liquides évoluent dans beaucoup de pays. Elles encadrent de nouvelles substances, interdisent l'émission des molécules les plus dangereuses ou encore réduisent les concentrations maximales autorisées.

Face à ce constat, le potentiel d'utilisation des complexes d'inclusion doit être étudié à travers différentes approches :

- Traiter les molécules actuellement réglementées avec un ratio efficacité/coût intéressant par rapport aux autres procédés de traitement.
- S'adapter à l'évolution de la réglementation sans nécessiter de nouveaux investissements (nouvelles molécules, nouveaux seuils...). Les molécules cages présentant une affinité pour un grand nombre de polluants seront mises en avant.
- S'intégrer dans un modèle d'économie circulaire en valorisant les polluants traités et/ou en permettant le recyclage des complexes d'inclusion.

## 1.5 LE CAS DES POLLUANTS GAZEUX

### 1.5.1 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILES (COV)

Les composés organiques volatils (COV) sont des substances caractérisées par leur grande volatilité c'est-à-dire qu'ils peuvent se disperser facilement dans l'atmosphère. Il s'agit de tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K (20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières (pression et température). Ils sont composés d'au moins un élément carbone et des éléments suivants : hydrogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, ou d'halogènes (fluor, chlore, brome...)

Les émissions de COV sont majoritairement issues de la combustion ou de l'utilisation de solvants. Les sources d'émissions sont très diversifiées mais l'industrie est à l'origine d'environ 31% des émissions totales (CITEPA<sup>6</sup>)

Il est proposé dans cette étude de s'intéresser particulièrement aux COV car le nouveau Plan National Santé Environnement 3 (PNSE 3 2015-2019), maintient comme objectif une réduction des émissions de ces polluants (Action 50). La liste présentée en ANNEXE 1 cible particulièrement les hydrocarbures halogénés et aromatiques.

---

<sup>6</sup> <https://www.citepa.org/fr/>

**Tableau 1 : Réglementation relative au rejet des COV dans l'air. (INERIS, 2011)**

Nature des COV présents	Normes
Rejet total de COV à l'exclusion du méthane, lorsque le flux horaire est > 2 kg/h	110 mg C/m <sup>3</sup>
	Si technique d'oxydation pour éliminer les COV : 20 mg C/m <sup>3</sup> ou 50 mg C/ m <sup>3</sup> si rendement d'épuration > 98 %
Rejet total de COV visés à l'annexe III de l'arrêté du 2 février 1998, lorsque le flux horaire est > 0,1 kg/h	20 mg COV / m <sup>3</sup>
	En cas de mélange : 20 mg COV / m <sup>3</sup> pour les COV visés à l'annexe III (se rapporte à la somme massique des différents composés)
	110 mg C/ m <sup>3</sup> pour l'ensemble des composés
Substances à phrases de risque R45, R46, R49, R60 et R61, lorsque le flux horaire est ≥ 0.01 kg/h	2 mg COV / m <sup>3</sup> (se rapporte à la somme massique des différents composés)
COV halogénés étiquetés R40 ou R68, lorsque le flux horaire est ≥ 0.1 kg/h	20 mg COV / m <sup>3</sup> (se rapporte à la somme massique des différents composés)
Lorsque le flux horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.a est > 0.5 g/h, à l'annexe IV.b est > 2 g/h, à l'annexe IV.c est > 5 g/h, et à l'annexe IV.d est > 25 g/h.	Valeurs limites des émissions fixées par arrêté préfectoral d'autorisation.

VLEc : Valeur limite des émissions en concentration dans les effluents canalisés, exprimée en mg de carbone total ou de composé organique spécifique par mètre cube d'air sec rejeté rapporté aux conditions normales de température et de pression. En ce qui concerne les émissions diffuses, les VLE sont fixées par arrêté préfectoral.

m<sup>3</sup> : normaux mètres cube (273 k ; 101.3 kPa)

### 1.5.2 LES GAZ A EFFET DE SERRE (GES)

La France s'est engagée depuis plusieurs années à entreprendre des actions de réduction de ses GES, notamment à travers son plan climat. Elle respecte également les protocoles internationaux (Kyoto 2010) et plus récemment les engagements de Paris (2015). L'objectif de réduction des GES est de 3% par an soit des émissions divisées par 4 d'ici 2050.

Les principaux gaz à effet de serre émis sont le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>). Des enjeux économiques important entourent leur réduction par les industries. En 2015, 18 pays et une province canadienne avaient déjà mis en place une taxe carbone dont les montants varient entre 118 €/tCO<sub>2</sub> (pour la Suède) à moins de 0.9 €/tCO<sub>2</sub> (pour le Mexique)

En France, la taxe carbone s'élève à 30,5 €/tCO<sub>2</sub> et va progressivement grimper à 100 €/tCO<sub>2</sub> en 2030<sup>7</sup>. Certaines molécules cages ont la capacité de complexer les gaz et ouvrent des perspectives intéressantes de séquestration et de valorisation des polluants gazeux. On peut citer par exemple les clathrates connus pour piéger le méthane (hydrate de méthane). Les propriétés de ces molécules et l'éclairage nouveau (technique et économique) qu'elles apportent aux enjeux de la capture des GES seront présentés dans cette étude.

<sup>7</sup> <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/fiscalite-carbone>

## 2 Choix des polluants cibles prioritaires

L'évaluation du potentiel d'un procédé de traitement nécessite soit d'identifier des applications particulières (niches) soit de sélectionner des polluants modèles. Ces derniers permettront de comparer l'efficacité de traitement avec des technologies conventionnelles. Le nombre important de molécules chimiques présentes sur le marché (près de 100 000 molécules commercialisées en Europe) nécessite de faire un choix. Il doit s'appuyer sur les problématiques de traitement rencontrées dans l'industrie, notamment sur les composants de la DCO dite réfractaire ou sur la fréquence des polluants présents dans les listes prioritaires.

Il est proposé dans cette étude d'évaluer le potentiel des complexes d'inclusion pour des effluents salins mais aussi des les molécules réfractaires, difficilement éliminés par les techniques actuelles. Ces molécules sont communément appelés micropolluants.

### 2.1 LES MICROPOLLUANTS : DEFINITION

Les micropolluants regroupent des substances organiques ou minérales détectées dans l'environnement à de très faibles concentrations (ng/L-µg/L) et dont les propriétés toxiques, bioaccumulatives ou de persistance sont susceptibles d'impacter négativement l'environnement ou les organismes vivants. Certains micropolluants sont qualifiés d'émergents lorsqu'ils sont nouvellement détectés grâce à l'amélioration de la surveillance et des techniques analytiques et que leur comportement, leur devenir ainsi que les risques qui leur sont associés ne sont pas encore suffisamment connus.

### 2.2 CHOIX DES MICROPOLLUANTS CIBLES

L'émergence d'une technologie de traitement dépend en premier lieu de sa capacité à répondre à une problématique réglementaire. Par la suite, le coût du traitement entre en jeu. Au regard des substances chimiques réglementées ou suivies dans les différents pays industriels, il est pertinent de sélectionner des molécules dites modèles caractérisées par :

- Une forte persistance environnementale
- Une toxicité et une écotoxicité importante (reprotoxique, mutagène, cancérigène...)
- Une faible biodégradabilité
- Une activité biologique néfaste (telles qu'une perturbation endocrinienne)
- Une réglementation appliquée ou en cours d'élaboration
- Une grande fréquence de détection dans l'environnement

Au regard des nombreuses études relatives à la fréquence de détection des micropolluants dans le monde et des réglementations identifiées en 1.2.3 et 1.3 ou des fréquences de détections dans les eaux (Tableau 2), les familles de polluants proposés dans cette étude sont regroupées dans le Tableau 3

**Tableau 2 : Substances fréquemment retrouvées (hors pesticides) dans les eaux de surfaces en France (2013)**

Nom de la substance	Famille	Nb de points de mesure	Taux de recherche	Points non conformes	
				Nb	%
benzo(ghi)pérylène+indéno(123cd)pyrène	HAP	1031	59,36%	626	60,72%
Cuivre	Métaux et métalloïdes	696	40,07%	128	18,39%
Mercure	Métaux et métalloïdes	609	35,06%	78	12,81%
Zinc	Métaux et métalloïdes	643	37,02%	70	10,89%
Benzo(a)pyrène	HAP	1031	59,36%	22	2,13%
Arsenic	Métaux et métalloïdes	643	37,02%	11	1,71%
Tributylétain	Organostanniques	930	53,54%	15	1,61%
Chrome	Métaux et métalloïdes	643	37,02%	7	1,09%
Cadmium	Métaux et métalloïdes	785	45,19%	6	0,76%
Fluoranthène	HAP	1031	59,36%	6	0,58%
Nickel	Métaux et métalloïdes	600	34,54%	3	0,50%
Chloroforme	COHV, solvants chlorés, fréons	866	49,86%	3	0,35%
PBDE	PBDE	683	39,32%	2	0,29%
Pentachlorobenzène	Benzène et dérivés	1260	72,54%	2	0,16%
Dichlorométhane	COHV, solvants chlorés, fréons	866	49,86%	1	0,12%
Ethyl hexyl phthalate	Phtalates	866	49,86%	1	0,12%
Tétrachloroéthylène	COHV, solvants chlorés, fréons	866	49,86%	1	0,12%
4-tert-Octylphenol	Composés phénoliques	1211	69,72%	1	0,08%
Hexachlorobenzène	Benzène et dérivés	1335	76,86%	1	0,07%
Pentachlorophénol	Composés phénoliques	1447	83,30%	1	0,07%

Source : Agence de l'eau

**Tableau 3 : Famille de molécules modèles choisies dans cette étude et limite de rejet industriel.**

Famille	Exemples de Molécules	Valeur limite de concentration de rejet	Propriétés physico chimiques *	
			Solubilité (mg/L) à 25 °C	Log Kow
Phénols	Nonylphénol	25 µg/L	7	5,76
	Octylphénol	25 µg/L	0	-
	Pentachlorophénol	25 µg/L	14	5,12
	4-tert-Octylphenol	25 µg/L	0	-
HAP	Fluoranthène	25 µg/l	0	5,16
	Anthracène		$4.34.10^{-2}$	4,45
	Naphtalène		31	3,30
	Benzo (g,h,i) Pérylène		$2,6.10^{-4}$	6,63
	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	Somme = 25 µg/l	-	-
	Benzo (b) Fluoranthène		0.015	5,78
	Benzo (a) Pyrène		$1,62.10^{-3}$	6,13
Benzo (k) Fluoranthène		$8.10^{-4}$	6,11	
PFOS	Acide perfluorooctane sulfonique et ses dérivés	25 µg/l	$3,2.10^{-3}$	4,49
Métaux lourds	Cadmium	20 µg/L		
	Nickel, Arsenic, Plomb	200 µg/L		
	Chrome VI	50 µg/L		
	Chrome	100 µg/L		
	Mercure	25 µg/l		
	cuivre	150 µg/l		
	Zinc	800 µg/l		
Phtalates	Di(2-éthylhexyle) phtalate ( DEHP)	-25 µg/l	$2,7.10^{-1}$	7,6
Composés organiques volatiles (COVs)	Chloroforme	- - 110 mg C/m <sup>3</sup> - -	8000	1,97
	Dichlorométhane		13000	1,25
	Tétrachlorométhane		1160	2,83
	Trichloroéthylène		1280	2,61
	Chlorure de vinyl			
Organostannique	Composés du Tributylétain (TBT)	25 µg/L		
BTEX (COVs)	Benzène	-	179	2,13
	Toluène	74 µg/l	526	2,73
	Ethylbenzène	-	170	3,15
	P-Xylène	50 µg/l	165	3,15
Pesticides	Diuron	25 µg/l	42	2,68

D'après l'arrêté du 24 août 2017

\* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Cette liste de molécule sert de référence pour évaluer le potentiel des molécules cages dans le traitement des effluents aqueux et gazeux. Néanmoins, d'autres molécules pourront être intégrées en fonction du champ d'action particulier des molécules cages ou d'un intérêt économique particulier. C'est par exemple le cas de certains effluents salins ou résidus de teintureries. Une attention particulière sera portée aux :

- Lixiviats de décharge
- Aux colorants (méthyl orange, Disperse bleu...)

Lorsque les données sont disponibles, il est proposé de comparer le coût du procédé de traitement identifié à celui des procédés de traitements conventionnels.

## **2.3 LE CAS DES EFFLUENTS SALINS**

Les effluents salins sont des effluents riches en sels : ammonium, sulfate, chlorure... Ils sont générés par de nombreux secteurs industriels tels que l'agroalimentaire (salaisons), la chimie ou les tanneries. La gestion des lixiviats de décharge constitue aussi une problématique d'effluents salins. Cette forte concentration en sel les rend difficile à traiter car elle va par exemple perturber les traitements biologiques mais aussi différents procédés de traitement (oxydation, décantation, flottation...). Les techniques de filtration membranaires sont efficaces pour traiter les effluents salins mais couteux d'un point de vue énergétique (Kim et al., 2011). La possibilité de traiter les effluents salins par des procédés à base de complexe d'inclusion est un champ de recherche à part entière. Cette étude propose de s'intéresser au cas des hydrates de gaz considéré comme une solution innovante pour concentrer les effluents salins.

## **3 Les techniques actuelles de traitement des micropolluants**

Tout un panel de procédés de traitement est à disposition des industriels pour traiter les micropolluants contenus dans leurs effluents aqueux ou gazeux. Des combinaisons de procédés (du prétraitement au traitement d'affinage) sont généralement nécessaires pour atteindre les valeurs réglementaires de rejet.

L'utilisation des complexes d'inclusion intervient en fin de traitement au regard de la spécificité d'action de ces molécules. Il convient donc de comparer le potentiel de ces molécules vis-à-vis des procédés de traitement tertiaires conventionnels :

- Adsorption sur charbon actif
- Filtrations membranaires et osmose inverse
- Résines échangeuses d'ions
- Oxydation avancée

A noter que selon les molécules à éliminer et la composition de la matrice, les coûts engendrés peuvent varier fortement. Il est proposé d'estimer les coûts des différents procédés pour le traitement d'une eau de sortie de STation d'Épuration Urbaine (STEU).

### **3.1 ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF**

Les techniques d'adsorption sur charbon actif sont commercialisées depuis de nombreuses années et permettent d'éliminer pratiquement tout type de polluants.

Le charbon actif est très efficace pour éliminer les HAP et les phénols de l'eau (Dąbrowski et al., 2005; Lamichhane et al., 2016). Les résidus de médicaments sont également bien éliminés avec des rendements supérieurs à 90%. L'efficacité de traitement envers les métaux lourds dépend du temps de contact et de la dose de charbon. Le chrome, le zinc ou le plomb sont adsorbés rapidement (Armistiq (2014).

Le charbon actif l'un des matériaux adsorbants les plus utilisés pour traiter les polluants organiques de l'eau mais ils présentent certaines limites, les principales étant une faible vitesse d'adsorption et une saturation par la matière organique. Il faut parfois plusieurs heures pour que le charbon actif remplisse pleinement son rôle. De plus, certains polluants hydrophiles sont peu retenus, notamment les colorants issus de l'industrie du textile. Enfin, la régénération du charbon actif est très coûteuse et n'est que partielle.

### **3.2 FILTRATION MEMBRANAIRE**

Les procédés membranaires sont des séparations physiques sans aucune réaction chimique. Parmi ces procédés, on distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI). Elle se différencie en fonction du seuil de coupure de la membrane c'est-à-dire la capacité à pouvoir retenir des particules de tailles différentes.

Les avantages des procédés membranaires sont multiples : séparation nécessitant peu ou pas de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédés automatisables, dureté de l'eau traitée plus faible par rapport à d'autres procédés, sélectivité importante ou encore meilleure qualité chimique et microbiologique de l'eau traitée. L'inconvénient majeur de la filtration membranaire est son coût élevé (Fiévet et Crini, 2009).

### 3.3 LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

Les POA produisent des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ), espèces oxygénées très actives capables de réagir rapidement et de manière non spécifique sur de nombreuses molécules organiques, même difficilement oxydables par voie biologique ou par traitements chimiques conventionnels. D'autres radicaux oxygénés tels que les radicaux superoxydes ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) ou hydroperoxyde ( $\text{HOO}\cdot^-$ ) peuvent aussi être impliqués mais le radical hydroxyle  $\text{OH}\cdot$  est le plus réactif (Munter, 2001). Les POA peuvent théoriquement conduire à une minéralisation complète avec production de  $\text{CO}_2$ , d' $\text{H}_2\text{O}$  et d'ions inorganiques comme produits finaux. Généralement, la minéralisation complète n'est jamais atteinte ou nécessite un coût énergétique trop important.

Les POA les plus utilisés et les plus étudiés se basent sur l'UV ou l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et combinent par exemple le peroxyde d'hydrogène et l'UV ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), l'ozone et l'UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ), mais également la réaction Fenton en combinaison avec l'UV ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Plus récemment, la combinaison du persulfate et de l'UV ( $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) ou encore l'utilisation de photocatalyseur comme l'oxyde de titane ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) ont particulièrement attiré l'attention (Antoniu and Andersen, 2015; Chong et al., 2010; Olmez-Hanci et al., 2014).

#### 3.3.1 OZONATION

L'ozonation est très répandue pour le traitement des micropolluants. Elle est notamment associée au charbon actif dans les grandes stations d'épuration suisses. De par son caractère instable, l'ozone doit obligatoirement être produit sur le site d'utilisation. Son coût est limité mais du personnel qualifié est indispensable pour mettre ce procédé en œuvre. D'autre part, différentes études mettent en évidence la formation de sous produits de dégradation tels que les bromates.

L'étude Armistiq menée en 2014 montre une efficacité partielle (<30% d'abattement) de traitement sur certains métaux lourds (Cu, Zn, Pb, Cd) et aucun effet sur le chrome. Pour les molécules organiques ciblés comme les résidus de médicaments, les HAP ou les phénols, le traitement atteint 70 à plus de 90% d'élimination. Les pesticides sont moins bien dégradés ( $\approx 50\%$ )

#### 3.3.2 POA A BASE UV

Les procédés d'oxydation à base d'UV montrent une efficacité intéressante pour les molécules organiques réfractaires. Néanmoins, ils n'ont aucune efficacité sur les métaux lourds. La matrice est un facteur limitant de ces procédés. Si cette dernière est trop chargée en matière organique ou en divers inhibiteurs de radicaux hydroxyles alors l'efficacité du procédé est fortement diminuée. Les CAPEX et OPEX de ces procédés sont onéreux mais dépendent largement du volume et des molécules à traiter.

Les POA à base d'UV traite peu ou pas les métaux lourds. Par contre ils peuvent permettre d'atteindre des taux d'élimination très élevés (> 90%) pour un grand nombre de molécules organiques (pesticides, HAP, résidus de médicaments...). Comme dans le cas de l'ozonation, des sous produits peuvent être générés. Il convient donc de s'assurer de leur innocuité.

### 3.4 RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Les résines échangeuses d'ions sont des polyélectrolytes solides et insolubles se présentant sous forme de billes ou de poudre. Elles ont pour caractéristique de pouvoir échanger leurs ions mobiles avec des



ions de même charge, par l'intermédiaire d'un milieu, généralement l'eau, dans lequel les ions échangeables sont dissous.

Elles sont essentiellement utilisées pour le traitement des métaux lourds : cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, zinc. Elles présentent néanmoins un certain nombre d'inconvénients : leur saturation est rapide et nécessite donc une gestion des résines usagées, leur régénération est coûteuse, le coût d'investissement dépend fortement du débit à traiter.

### **3.5 BILAN**

L'efficacité de traitement des différentes procédés conventionnels est bien entendue variable selon les matrices traitées, la concentration des polluants ou les volumes à traiter. La qualité du charbon actif peut aussi engendrer une variation de l'efficacité de traitement.

A partir de données de la littérature, il est néanmoins proposé une synthèse de l'efficacité de traitement dans une eau de sortie de STEU par les principaux traitements existants pour les polluants cibles sélectionnés (Tableau 4 et 5).

Il est à noter que le charbon actif utilisé dans l'étude ARMISTIQ est du Filtrasorb 400 (Chemviron) et du CAG S35 fourni par PICA dans l'étude de Lesage. On peut noter une faible efficacité de l'adsorption des HAP par le charbon actif dans l'étude ARMISTIQ alors que ces molécules apolaires sont généralement bien traitées (Lamichhane et al., 2016). Ceci peut s'expliquer d'une part par la forte présence de matière organique qui entre en compétition avec l'adsorption des HAP mais aussi par la très faible concentration initiale des molécules suivies (ng/L),

**Tableau 4 : Bilan technico-économique des traitements concurrentiels existants (OPEX)**

Polluants	Charbons actifs	Résines échangeuses d'ion	Osmose inverse	Oxydation avancée	Références
Phénols	+++	+	+++	+++	ARMISTIQ (2014) Agence de l'eau (2010)
HAP	+	0	++	++	ARMISTIQ (2014) Lesage (2009)
PFOS	++	+++	++	++	Ineris (2013)
Métaux lourds	++	+++	++	0	ARMISTIQ (2014) Agence de l'eau (2010)
Phtalates	++	+	+++	+++	ARMISTIQ (2014)
Composés organiques volatiles (COVs)	++	ND	+++	++	Ademe (2014) <sup>8</sup>
Organostannique	++	ND	++	ND	Agence de l'eau (2010)
BTEX (COVs)	++	0	+++	+	Agence de l'eau (2010) Lesage (2009)
Pesticides	++	0	+++	++	ARMISTIQ (2014)

**Tableau 5 : Comparaison technico-économiques des procédés identifiés**

	Charbons actifs	Résines échangeuses d'ion	Osmose inverse	Oxydation avancée	Références
Coûts moyen de traitement (OPEX) (€/m <sup>3</sup> )	0,11-0,16 (€/m <sup>3</sup> )	ND	Peu utilisé en sortie de STEP Eau potable : 0,4- 3 (€/m <sup>3</sup> )	0.015-0.3 (€/m <sup>3</sup> )	ARMISTIQ (2014) Cédat et al., 2016
Principaux Inconvénients	Coût de régénération + saturation	Coût de régénération + saturation	Demande énergétique + coût des membranes + encrassement membranes	Sous produits + Coût énergétique	Agence de l'eau (2010)

<sup>8</sup><http://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/composes-organiques-volatils-cov/solutions-maitriser-emissions-cov>  
Etude RECORD n°17-0334/1A

### 3.6 EVALUATION DU DEGRE DE LA MATURETE DES TECHNOLOGIES IDENTIFIEES

En fonction des données collectées dans la littérature ou auprès d'experts, il est proposé dans cette étude d'estimer le degré de maturité du procédé ou de la technologie identifiée. Pour cela, l'échelle présentée dans la Figure 2 est employée.

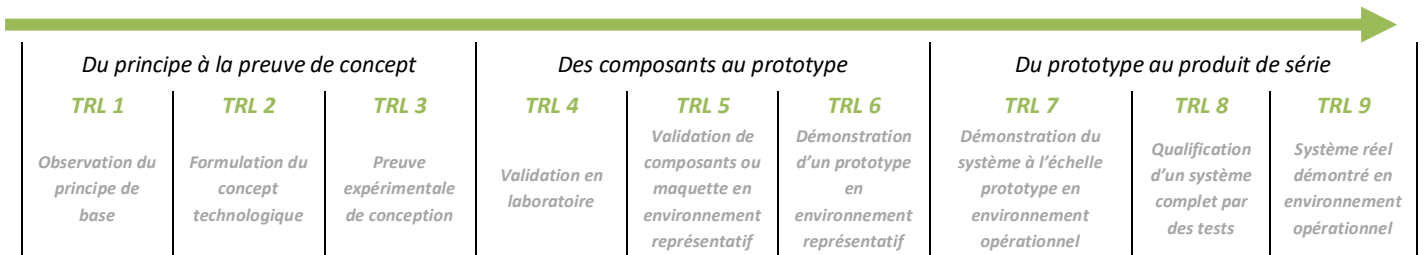


Figure 2 : Echelle de maturité utilisé dans l'étude. TRL = technology readiness level,

## 4 Les complexes d'inclusions

### 4.1 HISTOIRE

Les complexes d'inclusion sont vraiment mis en lumière suite à l'obtention du prix Nobel de Chimie de 1988 par à J. M. Lehn, D. J. Cram et C. J. Pedersen pour leurs recherches sur les cryptates, les sphérants, et les éthers couronnes. Depuis la chimie supramoléculaire n'a pas cessé de s'élargir et de se diversifier dans divers domaines tels que la biomimétique, la physique ou la science des matériaux. Aujourd'hui, l'intérêt des complexes d'inclusion s'étend au traitement des effluents. Depuis les années 1990, la littérature scientifique recèle de milliers de publications sur l'utilisation des molécules cages pour le traitement de polluants très divers.

### 4.2 DEFINITION

Un complexe d'inclusion est une association d'au moins deux molécules : le substrat ou molécule invitée et le récepteur (hôte) (Figure 3). L'hôte est généralement une molécule de grande taille comme une enzyme ou composés cycliques, capable de lier et de stabiliser la molécule invitée. En 1987, Donald Cram donne une définition précise des complexe d'inclusion : « des complexes composés d'au minimum deux molécules ou ions s'arrangeant mutuellement dans une unique structure stabilisée par des forces intermoléculaires » (Cram, 1988). En effet, ces complexes sont caractérisés par des liaisons chimiques faibles, non covalentes, (de type liaisons hydrogènes ou forces de Van Der Waals) qui vont permettre de stabiliser ou de libérer la molécule invitée en fonction des conditions du système.

Ils se classent généralement en trois grandes catégories : les podants (ligands acycliques à chaîne ouverte), les cryptands (ligands macrobicycliques et macropolycycliques) et les couronnes (ligands macrocycliques, parfois classés avec les cryptands).

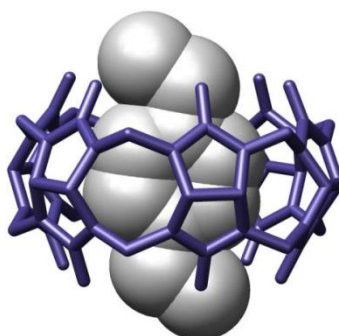


Figure 3 : Exemple de complexe d'inclusion : pseudorotaxane constitué d'un cucurbiturile renfermant un axe p-xylylènediammonium<sup>1</sup>

### 4.3 DISTINCTION ENTRE DEUX APPROCHES DE TRAITEMENT

Au regard de la littérature, deux approches de traitement ont été identifiées :

- La première est basée sur l'encapsulation d'un polluant par une molécule hôte. Le couple hôte/invité formé est ensuite séparé de l'effluent traité. Reste ensuite à dissocier le complexe pour valoriser ou éliminer le polluant, recycler la molécule cage ou éliminer le complexe hôte/invité si la réutilisation n'est pas possible.

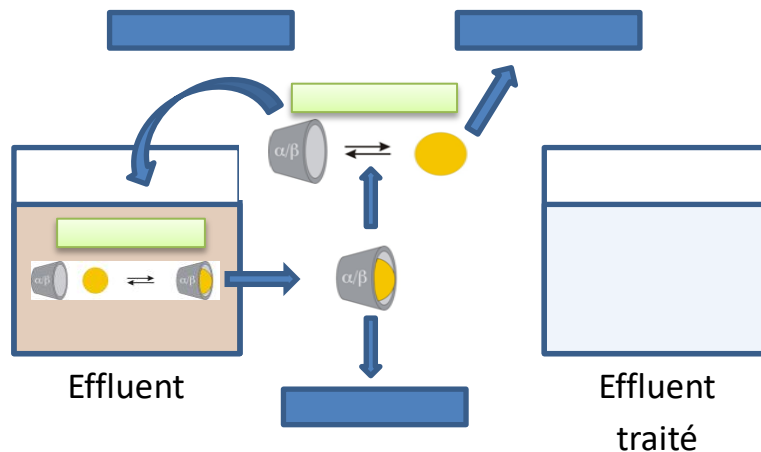


Figure 4 : Traitement par encapsulation d'un polluant

- La seconde approche est basée sur la possibilité de concentrer la pollution par l'intermédiaire de molécules cages, généralement des clathrates. Dans ce cas, le couple hôte/invité est composé d'un gaz (molécule hôte) et d'une structure à base de molécule d'eau (+ d'additif). Ces hydrates sont extraits de l'effluent et dissociés pour récupérer les molécules d'eau d'une part et le gaz d'autre part.

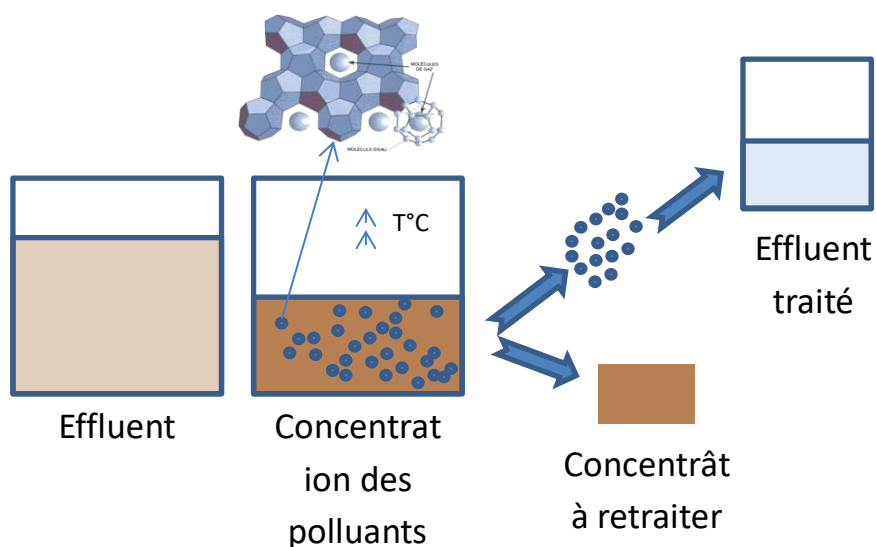


Figure 5 : Schématisation d'un traitement par concentration de la pollution par des hydrates de gaz

### 4.3.1 APPROCHE 1 : L'ENCAPSULATION ET LA SEPARATION DES POLLUANTS

La cinétique d'encapsulation ou de la séparation de la molécule invitée est un paramètre clef des complexes d'inclusion. La forme et la taille de la cavité de la molécule hôte va conditionner le type de molécule invitée capable d'être complexée : c'est l'encombrement stérique. La sélectivité des molécules hôtes est donc particulièrement importante. Si le ligand est trop petit par rapport à son hôte, alors les liaisons nécessaires à la stabilité du complexe ne pourront pas se mettre en place. Au contraire, si le ligand est trop grand, alors la cavité de la molécule hôte ne sera pas en mesure de l'accueillir.

De nombreuses classes de molécules « hôte » peuvent former des complexes d'inclusion. Elles sont souvent nommées molécules cages et sont capables de complexer une grande diversité de substrats. Les plus répandues sont les éthers couronnes, les calixarènes ou les cyclodextrines. Leurs propriétés physico-chimiques conditionneront la cinétique de complexation et de décomplexation ainsi que la nature des molécules encapsulées. Pour chaque complexe d'inclusion, il est ainsi possible de déterminer une constante d'association qui reflète la force d'interaction entre la molécule hôte et la molécule invitée.

Dans une perspective d'utilisation des molécules cages dans le traitement des effluents, une cinétique de complexation qui permet un échange rapide entre l'hôte et l'invité est à privilégier. Cette propriété permettra non seulement un traitement rapide des polluants visés (complexation) mais aussi de recycler la molécule hôte (décomplexation) dans l'optique d'une réutilisation dans le procédé.

La fin du traitement nécessite une étape de recyclage de la molécule cage ou une élimination du couple hôte/invité. Cela nécessite soit de développer des molécules cages immobilisés sur support (type résine), soit une étape de filtration (insolubilité du couple hôte/invité nécessaire).

### 4.3.2 APPROCHE 2 : LA CONCENTRATION DES POLLUANTS

La concentration des polluants par l'intermédiaire des clathrates hydrates est une approche très récente. Celle-ci cible particulièrement les effluents salins. Les procédés mis en place doivent intégrer et optimiser différents paramètres :

- La pression
- La température
- La vitesse de formation des hydrates
- Le choix de l'additif
- La capacité de stockage de l'hydrate formé
- La récupération des calories lors des changements de phases.

La décontamination des effluents par les hydrates de gaz est un procédé complexe où chaque étape doit faire l'objet d'une optimisation :

- Formation des hydrates
- Dissociation des hydrates pour la récupération d'une part des additifs, d'autre part de l'eau purifié et enfin du gaz utilisé pour initier la formation des hydrates.
- Traitement de l'effluent concentré

## 4.4 PARAMETRES CLEFS DU TRAITEMENT

La capacité d'une molécule hôte à former un complexe d'inclusion avec un polluant réfractaire ouvre un champ d'action extrêmement intéressant pour l'industrie. Il devient possible de traiter sélectivement des molécules qui pourraient à terme être valorisées. Certains métaux constituent une cible privilégiée.

Il est possible de dissocier la molécule invitée de la molécule hôte en déstabilisant les liaisons faibles qui stabilisent le complexe. Il est donc nécessaire de connaître pour chaque molécule hôte, les paramètres clefs qui conditionnent cette stabilité. Des conditions d'utilisation pourront être alors formulées pour optimiser la complexation ou la décomplexation.

Différentes constantes sont généralement étudiées : la constante d'équilibre ( $K_c$ ) et la constante de dissociation ( $K_d$ ). Leur valeur va dépendre du milieu dans lequel se réalise la réaction. Les paramètres majeurs à prendre en considération dans l'utilisation de molécules cages pour le traitement des effluents sont :

- La température
- Le pH
- La teneur en eau de la solution à traiter
- La caractéristique de la matrice à traiter
- La disponibilité des polluants
- La toxicité

Pour chaque molécule étudiée, les performances de traitement seront regardées en fonction des paramètres sélectionnés. Il est ainsi proposé dans cette étude de s'intéresser aux molécules cages les plus prometteuses en se basant sur :

- La littérature scientifique
- Les entretiens d'experts nationaux et internationaux (Liste en ANNEXE G)
- Les propriétés physico-chimiques

Les critères retenus pour définir une molécule cage idéale sont :

- Une facilité de synthèse et une bonne disponibilité sur le marché
- Une facilité d'approvisionnement
- Des propriétés physico-chimiques qui rendent le complexe hôte/invité stable chimiquement, thermiquement et mécaniquement tout en étant modulables
- Des capacités d'adsorption forte envers une diversité de molécules cibles
- Une sélectivité importante
- Une efficacité constante dans des conditions variable de température, de pH ou de qualité de la matrice.
- Une forte capacité de régénération
- Un coût compétitif par rapport aux traitements conventionnels

## 4.5 LES CLASSES DE MOLECULES CAGES RETENUES

Au regard de la littérature, six classes de molécules cages ont été identifiées (Tableau 6). Parmi celles-ci, les cyclodextrines, éthers couronnes, calixarènes et clathrates feront l'objet d'une étude approfondie au regard de leur fort potentiel d'application pour le traitement des effluents aqueux et/ou gazeux ;

Les deux autres classes de molécules seront présentés car leurs applications pour le traitement des effluents est possibles mais reste très prospectives voire peu probables.

**Tableau 6 : Classes de molécules cages retenues pour l'étude et principales utilisations environnementales**

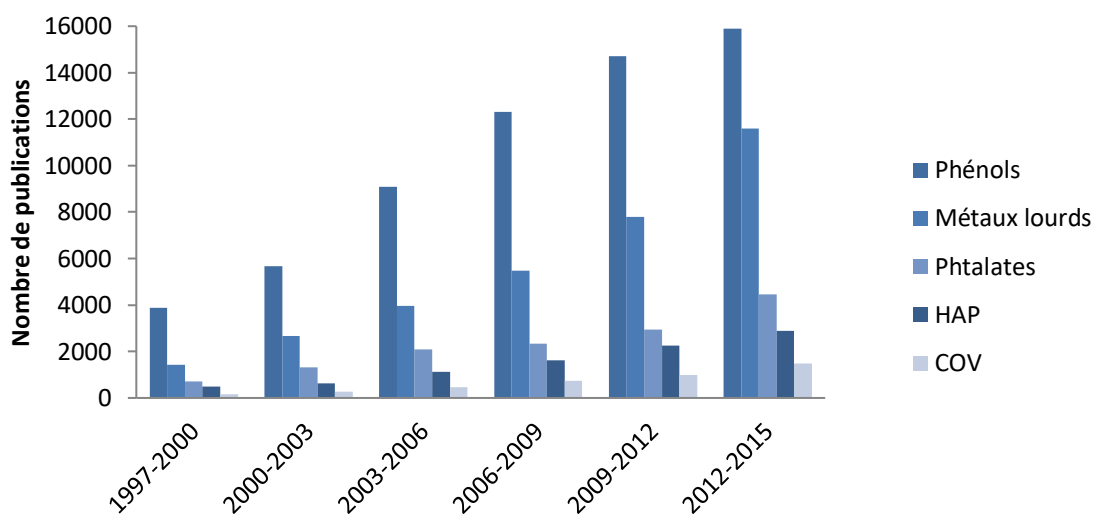
	<b>Molécules cages</b>	<b>Applications potentielles</b>
<b>CLASSES PRINCIPALES</b>	les éthers couronnes	Récupération des métaux lourds
	les calixarènes	Récupération des métaux lourds
	les cyclodextrines	Récupération métaux lourds, traitement des micropolluants organiques
	les clathrates hydrates	Désalinisation, séquestration des GES, Concentration des polluants salins
<b>CLASSES SECONDAIRES</b>	les cucurbituriles	Traitements des teintures et colorants
	les porphyrines	Capture gaz, photodégradation

## 4.6 OCCURRENCE

L'occurrence des molécules cages dans la littérature scientifique donne un aperçu de leur potentiel pour le traitement de certains polluants. En partant de la liste de polluants prioritaires (+ colorants), ou des GES, il est proposé ici de vérifier le nombre d'occurrence sur les 18 dernières années (1997/2015) pour chaque classe de molécule cage.



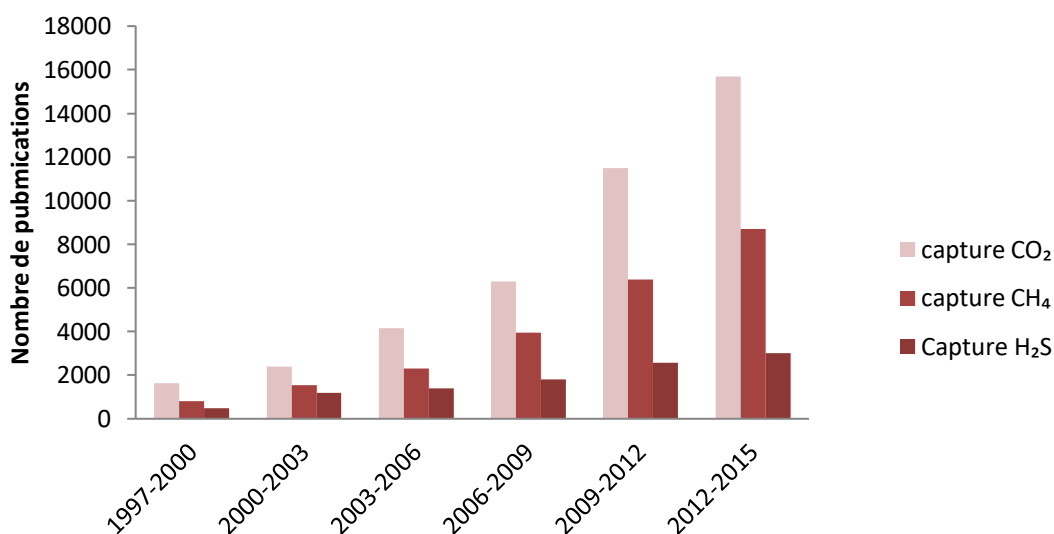
#### 4.6.1 CYCLODEXTRINES



Mots clefs : “cyclodextrins” + “phenols” ; “heavy metals” ; “phthalates”; “PAH”; “VOC”

Les cyclodextrines ont été très étudiées pour leur capacité à se complexer avec les phénols et les métaux lourds.

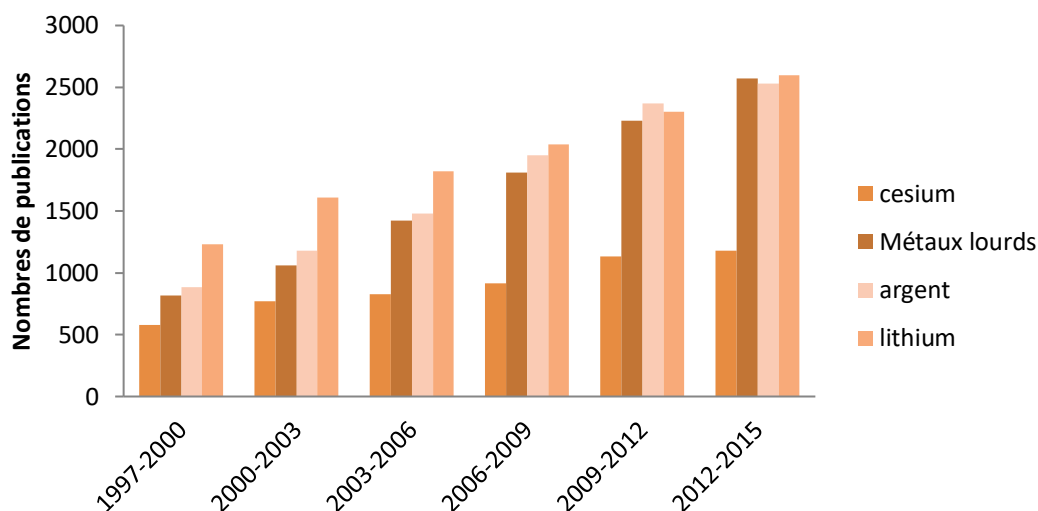
#### 4.6.2 CLATHRATES HYDRATES



Mots clefs : “gas hydrates” + “capture CO<sub>2</sub>” ; “capture CH<sub>4</sub>” ; “capture H<sub>2</sub>S”

Les clathrates sont essentiellement étudiés pour leurs applications dans la capture des GES. Néanmoins, certaines études commencent à s’intéresser à leur capacité à complexer des COVc ou même des métaux lourds. La perspective la plus novatrice des clathrates hydrates est leur application dans le traitement d’effluents (lixiviats, effluent de fracturation hydraulique...) où ils permettent de concentrer la pollution.

#### 4.6.1 ÉTHERS COURONNES

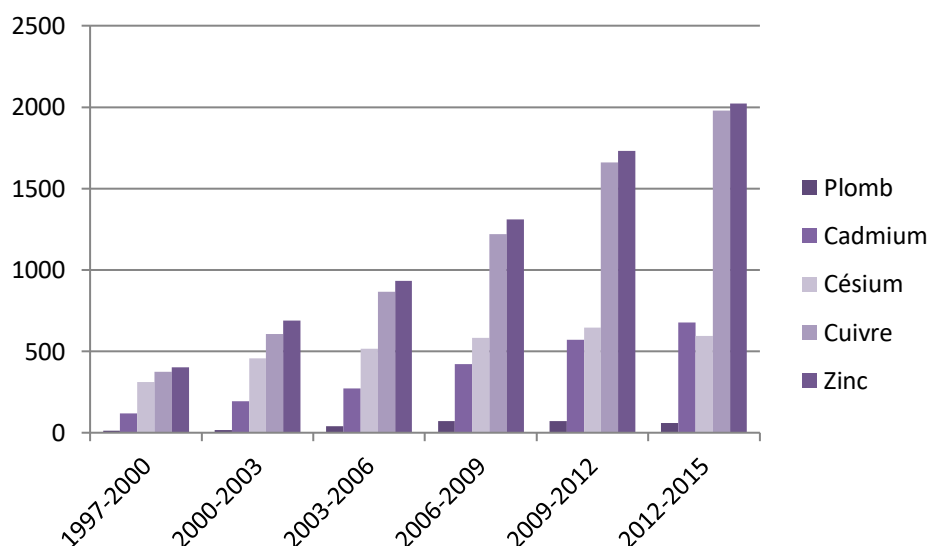


Mots clefs : Crown ethers + « heavy metal removal » ; « cesium removal » ; « silver removal; lithium removal »

Les éthers couronnes sont avant tout utilisés dans l'extraction des métaux précieux (lanthanides et actinides). Ces molécules ne sont pas utilisées pour le traitement des molécules organiques. Leurs applications potentielles dans le traitement des effluents sont donc la captation des métaux lourds et des terres rares.

Plusieurs études s'intéressent également à la récupération des métaux lourds dans l'industrie nucléaires (césium, strontium...). Les perspectives de traiter ou de valoriser certains métaux grâce aux éthers couronnes seront explorés.

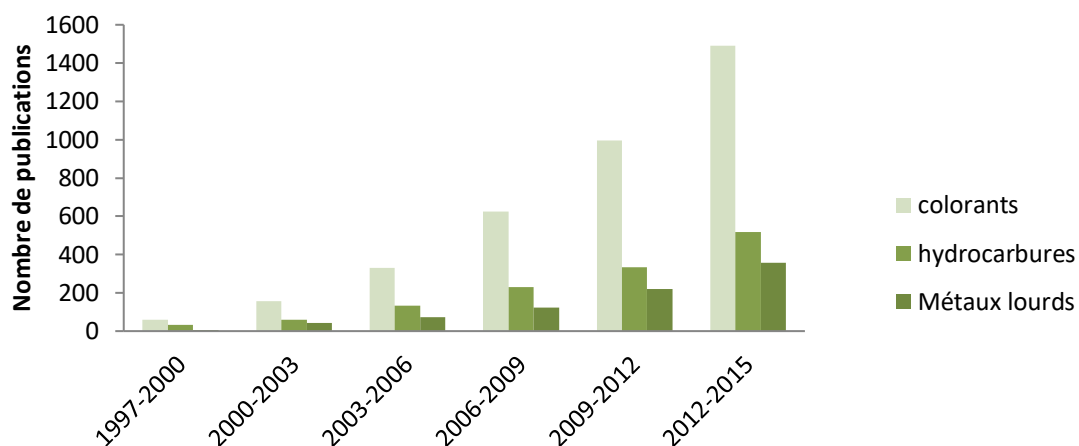
#### 4.6.1 CALIXARENES



Mots clefs : Calixarene + Pb » ; « Cadmium » ; « Copper; Zinc, cesium »

Au même titre que les éthers couronnes, les calixarènes visent le traitement des métaux lourds et certains radionucléides

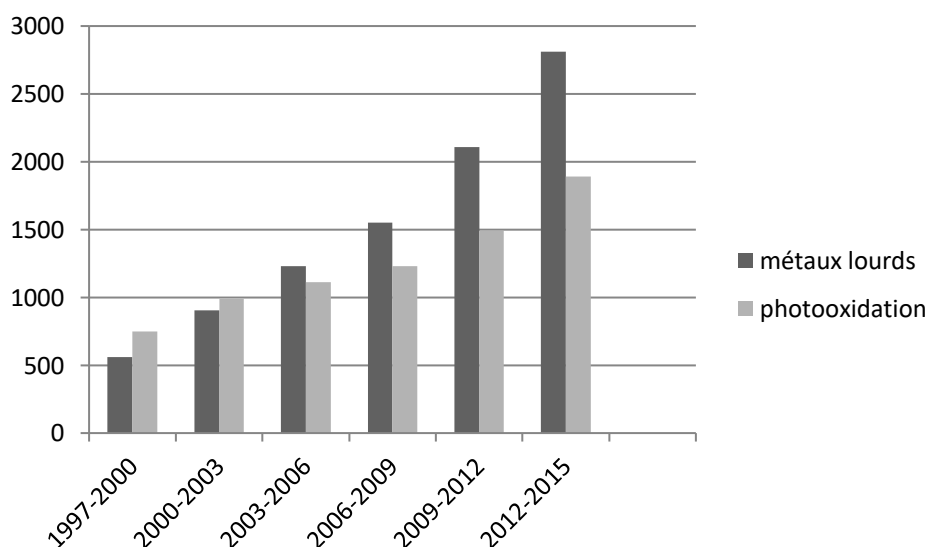
#### 4.6.2 CUCURBITURILES



Mots clefs : Cucurbiturils + « dyes » ; « hydrocarbons » ; « heavy metals »

L'intérêt des cucurbiturils pour le traitement des effluents est très récent. Ils sont très étudiés pour la capture des colorants dans les effluents de teintureriers ou de tanneriers. Un potentiel d'utilisation émerge toutefois pour le traitement des hydrocarbures et des métaux lourds.

#### 4.6.3 PORPHYRINES



Mots clefs : « Porphyrin » + « photooxydation » ; Porphyrin + « heavy metals removal »

L'utilisation des porphyrines dans le traitement des effluents semble être limitée au regard de la littérature. Cette molécule est utilisée dans des matériaux capables de capter des métaux lourds. Dans une moindre mesure on retrouve des matériaux à base de porphyrine qui ont été étudiés pour leur capacité à améliorer la photooxydation de diverses molécules organiques

## Chapitre II - ETAT DE L'ART ET POTENTIEL D'APPLICATION DES MOLECULES CAGES

Pour chaque classe de molécules, un bref historique sera tout d'abord proposé. Il s'agit de comprendre l'évolution des applications de ces molécules jusqu'au traitement des effluents. Par la suite, la description de leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques permettra d'orienter leur utilisation pour le traitement de polluants modèles. Pour certains de ces polluants, des conditions optimales de traitement seront identifiées.

A partir des données collectées dans la littérature ou auprès d'experts, une analyse technico-économique sera réalisée pour déterminer la faisabilité d'industrialiser certains traitements prometteurs.

Pour terminer, un tour d'horizon des applications industrielles existantes sera proposé. Il sera appuyé par une base de données brevet.

### 1 Les Cyclodextrines

La famille des cyclodextrines est certainement la plus connue et la plus étudiée. L'utilisation des cyclodextrines est croissante dans divers domaines, allant de la cosmétique à l'agro-alimentaire. Ces molécules s'avèrent non toxiques pour l'homme car issues de l'amidon, un polymère de glucose. Elles sont fabriquées en grande quantité par des procédés non polluants. Leurs propriétés physico-chimiques semblent très intéressantes pour une application de dépollution des effluents. Elles se classent donc parmi les molécules cages à fort potentiel dans cette étude.

#### 1.1 HISTORIQUE

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides cycliques formées d'unités de glucoses. Il s'agit de molécules naturelles issues d'une réaction enzymatique : l'amidon est dégradé par la cyclodextrine glucoamylase (CGTase) ( Del Valle, 2014). Ces composés ont été découverts pour la première fois en 1891 par Villiers mais ce n'est qu'en 1904 que Schardinger montre la structure cyclique des cyclodextrines. Il identifie l'enzyme impliquée et la bactérie qui la produit : *Bacillus macerans*. En 1938, la structure chimique des cyclodextrines est décrite dans les travaux de Freudenberg. Son équipe montre alors un assemblage cyclique d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons (1,4) glucosidiques.

Il faut attendre les années 50 pour entrevoir les premières utilisations industrielles de complexes d'inclusion à base de cyclodextrine. Depuis, les travaux sur les cyclodextrines n'ont cessé de se poursuivre. Des avancées majeures dans les années 70 ont abouti par exemple à l'utilisation des cyclodextrines en chromatographie (Szejtli et al.).

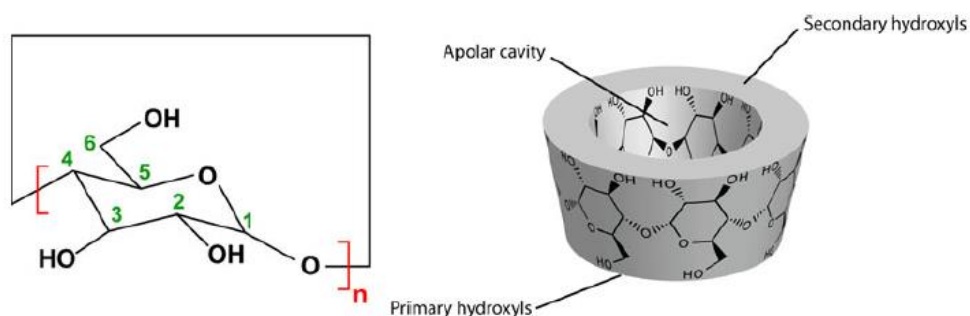
Le nombre croissant de publications sur la complexation de polluants et le développement de technologie de remédiation à base de cyclodextrines montrent l'intérêt croissant pour ces molécules dans le secteur de la dépollution. Le taux de publication est passé de 2,6 par jour en 1990 à plus de 5,6 en 2005, selon le laboratoire indépendant Cyclolab. Rien qu'en 2017, l'occurrence « cyclodextrins » abouti à plus de 5 000 publications sous le moteur de recherche Google scholar.

## 1.2 STRUCTURE ET PROPRIETES DES CYCLODEXTRINES

L'extérieur des cyclodextrines est hydrophile alors que la cavité qu'elle forme est hydrophobe. Elles peuvent ainsi former des complexes d'inclusion avec une grande diversité de molécules hydrophobes. Cette propriété va contribuer à l'essor des cyclodextrines jusqu'à aujourd'hui, notamment pour le traitement des effluents liquides et gazeux.

Les cyclodextrines natives possèdent une structure en tronc de cône délimitant une cavité en leur centre (Figure 6). Elles se présentent sous 3 formes natives : l' $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ -CD) la  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) et la  $\gamma$ -cyclodextrine ( $\gamma$ -CD) et sont respectivement composées de 6, 7 ou 8 unités de glucopyranose liées entre elles par la liaison covalente  $\alpha$ -1-4. (Figure 6).

Les principales propriétés physico-chimiques des cyclodextrines sont regroupées dans le Tableau 7. Les cyclodextrines peuvent contenir jusqu'à 12 unités de glucopyranose mais ces homologues sont difficiles à synthétiser et à purifier à l'échelle industrielle. Ils sont donc beaucoup moins étudiés que les 3 types de cyclodextrines présentés ici (Crini et al., 2002)



**Figure 6 : Structure native des cyclodextrines. ( $\alpha$ -CD :  $n=6$  ;  $\beta$ -CD :  $n=7$ ;  $\gamma$ -CD= 8) (Landy et al., 2012)**

Les cyclodextrines sont solubles dans l'eau de part leur propriété hydrophile. La  $\beta$ -CD est la moins soluble des trois cyclodextrines natives. Si la solubilité augmente avec la température, elle diminue en présence de solvants organiques. L' $\alpha$ - et la  $\beta$ -CD sont par exemple insolubles dans le méthanol, l'éthanol ou l'acétone.

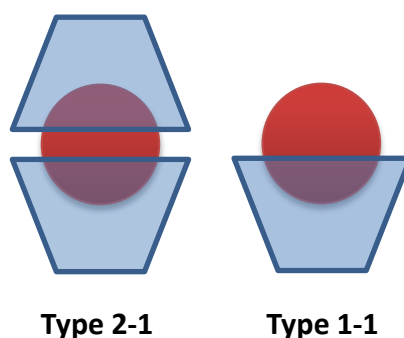
## 1.3 FORMATION DES COMPLEXES D'INCLUSION

La formation de complexes d'inclusion à partir de cyclodextrine peut prendre place en phase solide, liquide ou gazeuse. Cependant les molécules d'eau jouent un rôle majeur dans le phénomène de complexation. Celles présentes dans la cavité apolaire de la molécule déstabilisent le complexe, ce qui favorise leur remplacement par des molécules moins polaires. Ce phénomène permet alors à des molécules invitées d'être plus facilement complexées même si la complémentarité stérique n'est que partielle. (Lichtfouse et al., 2011)

La taille de la cavité des différentes cyclodextrines va conditionner le type de molécule pouvant former un complexe d'inclusion. L' $\alpha$ -CD présente la plus petite cavité de l'ordre de 174 Å. Cette propriété lui permet de complexer de petites molécules. La  $\gamma$ -CD possède une cavité plus grande, capable de complexer par exemple des HAP de grande taille comme l'anthracène. La  $\beta$ -CD est la plus intéressante

pour complexer un grand nombre de molécules (Del Valle, 2004). Sa faible solubilité est un inconvénient mais la possibilité de la modifier chimiquement a permis d'étendre ses applications.

La complexation d'une cyclodextrine et d'une molécule invitée est la situation la plus fréquente et caractérise le type 1-1 : une molécule hôte pour une molécule invitée Figure 7. Néanmoins, dans certaines conditions, le complexe d'inclusion peut être formé par plusieurs cyclodextrines ou molécules invitées. C'est le cas lorsqu'une molécule dépasse de la cavité d'une cyclodextrine et est complexée par une seconde cyclodextrine (type 2-1). Une cyclodextrine seule peut aussi parfois interagir avec plusieurs molécules (ex : type 1-2).



**Figure 7 : Exemple de complexes d'inclusion à base de cyclodextrine (adapté de Crini et al., 2015)**

La formation du complexe d'inclusion va modifier les propriétés physico-chimiques de la molécule invitée. Ainsi, une molécule hydrophobe complexée dans la cavité apolaire d'une cyclodextrine devient soluble en milieu aqueux. Le complexe formé peut aussi contribuer à stabiliser des molécules initialement instables. Enfin, la cyclodextrine a la capacité d'agir comme un catalyseur dans certains cas, engendrant l'accélération de réactions chimiques avec la molécule complexée.

**Tableau 7: Principales caractéristiques physico-chimiques des cyclodextrines natives. Adapté de (De Valle et al., 2014)**

Caractéristiques	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Nombre d'unités	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972,9	1135	1297,1
Volume de la cavité (Å <sup>3</sup> )	174	262	427
Diamètre de la cavité (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Diamètre de la périphérie (Å)	14,6 ± 0,4	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4
Hauteur du cône (Å)	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Nombre de molécules d'eau dans la cavité	6-8	11-12	13-17
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/L)	145	185	232
Température de fusion (°C)	275	280	275
pKa à 25°C	12,3	12,2	12,1
Pouvoir rotatoire	150,5	162,5	177,4

## 1.4 LES DERIVES DE CYCLODEXTRINES

La présence de groupes hydroxyles sur les cyclodextrines permet de greffer d'autres structures chimiques. Ces dernières vont leur apporter différentes propriétés chimiques telles qu'une solubilité plus importante, une fonction magnétique, une capacité accrue de se complexer ou bien la possibilité d'être greffée à différents supports

Plus de 1 500 dérivés de CDs ont été répertoriés dans la littérature. Les molécules ayant la meilleure solubilité sont les plus utilisées (Tableau 8).

Les principaux dérivés de cyclodextrine sont basés sur la  $\beta$ -CD dont la taille de la cavité est la plus adaptée pour se complexer avec les polluants de l'eau.

**Tableau 8 : Caractéristiques des principales cyclodextrines modifiées (adapté de Euvrard et al., 2007)**

Cyclodextrines modifiées	dénomination	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité (g.L <sup>-1</sup> )
2-0-méthylée	CRYSMEB	1191	220
Triméthylée	TRIMEB	1429	310
Sulfobutyléthérée	SBE- $\beta$ -CD	2163	>500
Méthylée	RAMEB	1312	>500
Diméthylée	DIMEB	1331	570
hydroxypropylée	HP- $\beta$ -CD	1400	>600

## 1.5 APPLICATIONS

### 1.5.1 APPLICATIONS CONVENTIONNELLES

Les cyclodextrines sont utilisées depuis de nombreuses années dans différents secteurs industriels. Une liste non exhaustive des applications des cyclodextrines a été dressée dans le Tableau 9.

Le secteur pharmaceutique est un grand consommateur de cyclodextrines. Elles favorisent notamment la solubilité des molécules, participent à une meilleure absorption du médicament (biodisponibilité) ou encore limitent certains effets secondaires.

Au-delà de leur utilisation dans le domaine pharmaceutique, agro-alimentaire ou cosmétique, les cyclodextrines ont également des applications dans le domaine de la chimie catalytique et de l'analyse. Les séparations chirales en chromatographie restent encore aujourd'hui l'une des principales applications des cyclodextrines.

Plus récemment, les cyclodextrines sont utilisées en industries textiles dans le but de capter les odeurs ou favoriser la coloration du tissu.

**Tableau 9 : Principales applications des cyclodextrines (Crini et al., 2001)**

Exemples de propriétés	Substances concernées
<p><b>Applications alimentaires</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>stabilité de produits volatils</li> <li>résistance à l'oxydation</li> <li>résistance à la chaleur</li> <li>masquage d'odeurs indésirables</li> <li>extraction de composants indésirables</li> <li>prolongation des arômes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Menthol, moutarde, confiseries</li> <li>framboise, miel</li> <li>produits diététiques</li> <li>café, thé, limonène</li> <li>cholestérol (beurre, lait, œufs)</li> <li>bonbons, chewing-gum, épices</li> </ul>
<p><b>Applications cosmétologiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>diminution de l'effet irritant</li> <li>masquage d'odeurs désagréables</li> <li>amélioration du pouvoir moussant</li> <li>désodorisation dans les produits d'hygiène</li> <li>augmentation de la solubilité</li> <li>stabilité des parfums</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Acide rétinoïque</li> <li>mercaptans</li> <li>savons, mousses</li> <li>menthol, chlorophylle</li> <li>vitamines</li> <li>essence de citron</li> </ul>
<p><b>Applications pharmaceutiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>amélioration de la biodisponibilité</li> <li>diminution des effets secondaires</li> <li>augmentation de la solubilité</li> <li>stabilité de molécules volatiles</li> <li>stabilité de molécules oxydables</li> <li>stabilité de molécules hydrolysables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Indométacine</li> <li>phénylbutazone</li> <li>prostaglandines, vitamines</li> <li>menthol, camphre</li> <li>vitamines A et E</li> <li>acide acétylsalicylique</li> </ul>
<p><b>Applications agrochimiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>amélioration de la stabilité</li> <li>augmentation de la stabilité</li> <li>diminution de la toxicité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Insecticides</li> <li>1,3-dichloropropène</li> <li>herbicides, fongicides</li> </ul>

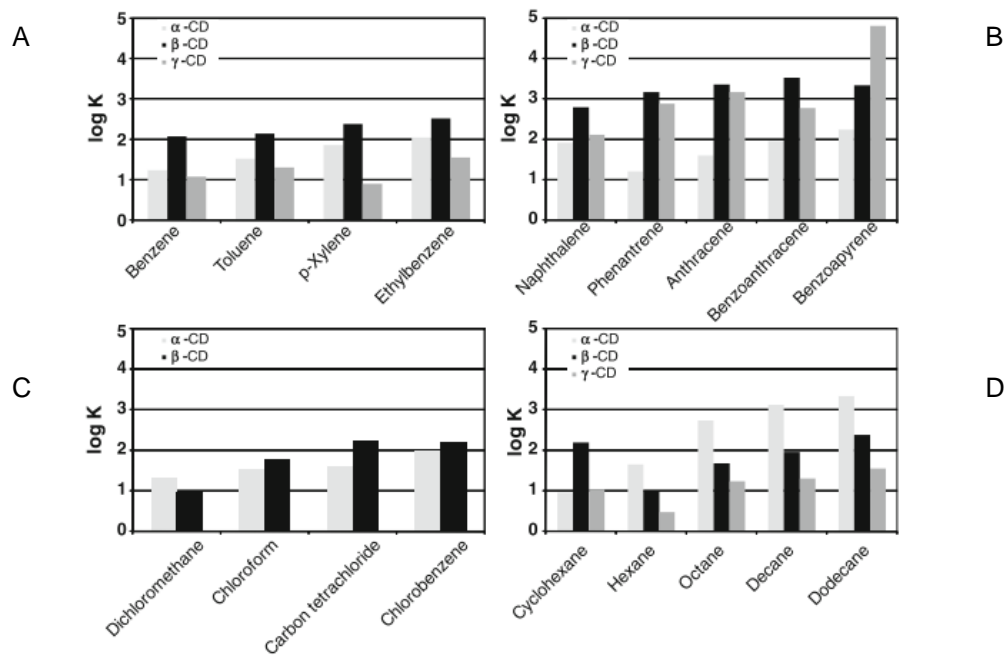
L'utilisation des cyclodextrines natives dans ces secteurs est avant tout due à leur non toxicité chez l'homme. (Szejtli 1982, 1996a). Aucun effet mutagène, teratogène ou carcinogène n'a été observé jusqu'à aujourd'hui. REF. Ces molécules s'hydrolysent lentement en glucose dans l'organisme. Différentes études toxicologiques montrent que la prise orale ne doit cependant pas excéder 2 g/jour chez l'homme.

### 1.5.2 NOUVELLES APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

Ces dernières années, une attention particulière a été donnée aux cyclodextrines pour leur capacité à capter une grande diversité de polluants. La mise en évidence d'une contamination de l'environnement par des micropolluants, présents à des concentrations de l'ordre du ng/L mais néanmoins toxiques, a accentué les recherches sur le potentiel de ces molécules (Alsbaiee et al., 2016).

Elles ont tout d'abord été utilisées pour solubiliser des polluants organiques hydrophobes présents dans les sols ou les sédiments. C'est le cas pour les HAP (Hanna et al, 2004; Viglianti et al., 2013; Badr et al., 2004; Mousset, 2014), les métaux lourds (Chatain et al., 2004; Li et al., 2009; Nyairo et al., 2016; Ye et al., 2014). La Figure 8 montre l'affinité des cyclodextrines natives pour différents polluants organiques.





**Figure 8 : Constantes de réaction issues de la littérature et répertoriées par Landy et al. (2012) pour différents BTEX (A), HAP (B), espèces chlorées (C) ou alcanes (D) avec les trois principales cyclodextrines natives**

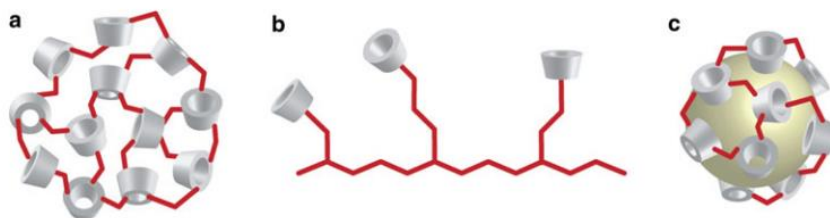
L'application des cyclodextrines au domaine du traitement des effluents a fortement progressé lorsqu'il est devenu possible de greffer ces molécules sur divers supports solides. Elles deviennent insolubles dans l'eau et forment un matériel adsorbant performant et réutilisable pour le traitement des effluents.

## 1.6 TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR LES CYCLODEXTRINES

Pour rendre les cyclodextrines insolubles et permettre ainsi leur utilisation pour le traitement des effluents, il deux grandes méthodes de préparation :

- la polymérisation des CDs ;
- Immobilisation des CD sur support : greffage sur une matrice insoluble ou enrobage (silices, billes organiques synthétiques, fibres de polymère)

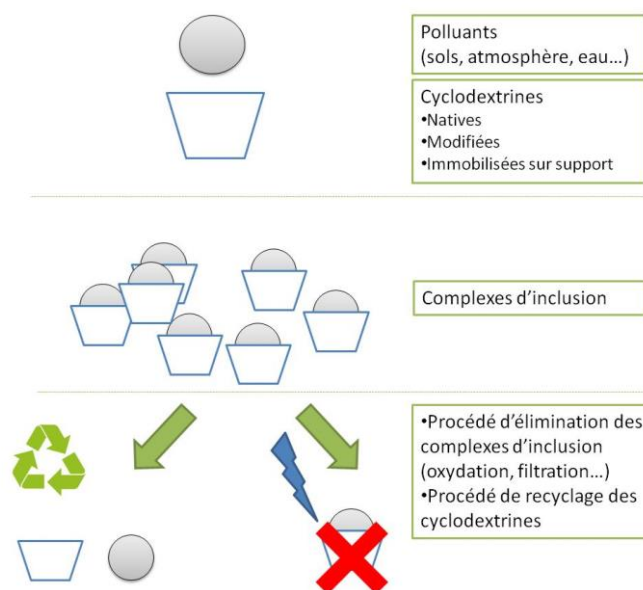
La Figure 9 représente schématiquement ces méthodes qui ont pour la plupart été testée à l'échelle du laboratoire sur un panel de micropolluants.



**Figure 9 : Principaux types de matériels couplés à des cyclodextrines. Polymères de cyclodextrines (a) ; réticulation des cyclodextrines (b) ; cyclodextrines greffés sur support insoluble (c) (Landy et al., 2012)**

En fonction des polluants complexés et du type de cyclodextrine utilisé, deux cas de figure se présentent : soit le complexe d'inclusion est éliminé par des procédés de traitement complémentaires

(oxydation, filtration, osmose inverse...), soit le complexe d'inclusion est dissocié et la cyclodextrine est recyclée dans le procédé. La Figure 10 présente les différentes voies de traitement existant.



**Figure 10 : Utilisation des cyclodextrines dans l'environnement (adapté de Landy et al., 2012)**

Il est proposé dans cette étude d'identifier les procédés de traitement des effluents à base de cyclodextrines en ciblant particulièrement les polluants prioritaires identifiés. Les paramètres d'influence des procédés de traitement et leur possible industrialisation feront l'objet d'une attention particulière.

### 1.6.1 TRAITEMENT PAR LES POLYMERES DE CYCLODEXTRINES

#### 1.6.1.2 EFFICACITE DE TRAITEMENT

Les cyclodextrines peuvent former des réseaux par le biais d'un agent de couplage qui a une réaction directe avec les groupes hydroxyles. Ces polymères permettent de traiter simultanément les polluants organiques et inorganiques. Ils forment un réseau moléculaire tridimensionnel avec des propriétés mécaniques et thermiques qui rendent possible une utilisation dans des réacteurs à colonnes.

Le Tableau 10 regroupe les principaux agents de liaison qui peuvent former des polymères applicables aux traitements des polluants prioritaires. Lorsque l'information est donnée, la capacité de charge du polymère est indiquée.

L'agent de couplage le plus largement étudié est l'épichlorhydrine (Gidwani (2014)) connu depuis une cinquantaine d'année. Les polymères formés sont insolubles et facilement extraits de l'eau et traitables pour un réemploi ou une élimination (Bradu et al., 2013). Ils ont la capacité d'être totalement régénérés sans perte d'efficacité et peuvent donc être réutilisés des dizaines de fois (Landy et al., 2012).

**Tableau 10 : Principaux polymères de cyclodextrines utilisés pour le traitement de molécules prioritaires dans les effluents.**

Polluants	Agents de liaison et cyclodextrine	Matrice	Conditions de traitement	Efficacité d'adsorption	Charge maximales	décomplexation	Références
Naphtalène et dérivés (HAP)	β-CD +Epichlorydrine surface active : 23 m <sup>2</sup> /g	ED	10-μM HAP à 22 °C	98%	ND	ND	Orprecio (2003)
Phénols		ED	Variation T°C	>90%	10 mol/ mol de CD	Methanol Flux: 1mL/min	Romo et al., (2007)
2,4-dichlorophenol (2,4-DCP)		ED	concentration initial : 0.67 mmol/L	0.16 mmol/g	ND	ND	Li et al.(2010)
Pesticides (dont Atrazine)		ED	0.400 g CD (pH 6.8) w	0-90 % selon dérivés et pesticides	ND	ND	Lui et al. (2011)
Chrome (CrVI)	β-CD +Diisocyanate	ND	10 mg/L de CrVI	51-100%	ND	ND	Mahlambi (2009)
Chrome, Cuivre, Nickel, Argent et Etain	β-CD +1,4-butanediol diglycidyl	Eau industrielle	Batch 25 L, 1g/L de polymère pH =8,8 60 min de temps de contact	70-100% selon les métaux	ND	ND	Charles et al., (2013)
83 micropolluants	β-CD +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et tetrahydrofuran (THF) (poudre) surface active : 35 à 263 m <sup>2</sup> /g	ED ED + acide humiques	[micropolluants] = 1μg/L	0-98% selon les molécules	22 mg de BPA/g de P-CDP	BPA : 10 mL de méthanol pendant 5 min →5 cycles sans perte de performance	Ling et al., (2017)

PFOA	$\beta$ -CD +Decafluorobiphenyl (poudre)	ED	Expérimentation en batch.	Abaissement de 1 $\mu$ g/L à <10 ng/L soit 99%	34 mg de PFOS/ g de DFB-CDP (CA= 53 mg/g)	400 mg de matériel contaminé dans 1L de méthanol pendant 24h → 5 cycles sans perte d'efficacité	Xiao et al., (2017)
Produits pharmaceutiques (dont progesterone)	Acide citrique + $\alpha$ $\beta$ et $\gamma$ -CD (granules)	E D	Différents concentration initiale, pH, T°C,	85 à 95%	Entre 8 et 9 mg/mg de cyclodextrine/min	Ethanol/eau (30/70%). 8 cycles sans perte d'efficacité	Moulaheene et al (2015)
COVs (toluene)	CRYSMEB+epichlorohydrin (EP)	Phase gazeuse	30 $\mu$ C, 5 ppm de VOC + 30 mg de CD	10 à 60% selon le polymère	ND	ND	Favier et al., (2011)

ED = Eau déminéralisée ; ES : eau de surface

L'étude de Ling et al (2017), en plus de montrer l'efficacité d'un polymère de cyclodextrine poreux (P-CDP) sur près de 83 micropolluants, compare son efficacité au charbon actif. Leurs résultats montrent que l'influence de la matière organique sur l'efficacité du traitement est minime pour la P-CDP alors qu'elle est notable pour le charbon actif. Ils concluent que la matière organique présente dans les effluents peut engendrer une saturation du charbon actif contrairement à la P-CDP. D'autre part la cinétique de complexation des molécules avec la P-CDP peut être jusqu'à 200X plus rapide que celle du charbon actif ou d'autres dérivés de cyclodextrine (Alsbaiee et al. (2016)). La comparaison a été notamment réalisée pour le bisphénol A (Tableau 11). Le taux de charge proche de 20mg/g de P-CDP pour le BPA apparaît être équivalent aux meilleurs charbons actifs du marché. Reste à savoir si ce taux est similaire pour les autres molécules (non communiqué).

La cinétique de capture du polluant cible est beaucoup plus rapide que pour les autres adsorbants. Néanmoins la capacité d'adsorption du charbon actif reste plus importante que la P-CDP. Cette P-CDP a fait l'objet d'un brevet détaillé en ANNEXE C.

Sur le même principe, Xiao et al. (2017) ont synthétisé un polymère de cyclodextrine (Decafluorobiphenyl +  $\beta$ -CD) pour capter spécifiquement l'acide perfluorooctanoïque (PFOA). Les résultats montrent une affinité 10 fois plus importante pour ce polymère que pour le charbon actif et une possibilité de régénération par le méthanol (5 cycles sans perte d'efficacité). Le taux de charge de cette molécule s'élève à environ 34 mg de PFOA par gramme de cyclodextrine.

Cette méthode appliquée à un effluent contenant 1  $\mu$ g/L de PFOA permet de passer en dessous de la valeur réglementaire aux USA soit 70 ng/L. Les auteurs concluent au fort potentiel de synthétiser spécifiquement des polymères de CD pour cibler des polluants réfractaires. En effet, une méthodologie similaire peut s'appliquer à d'autres polluants. Néanmoins, cette étude est réalisée en batch sur de l'eau déminéralisée. Il est donc nécessaire de valider ces résultats sur une matrice plus complexe.

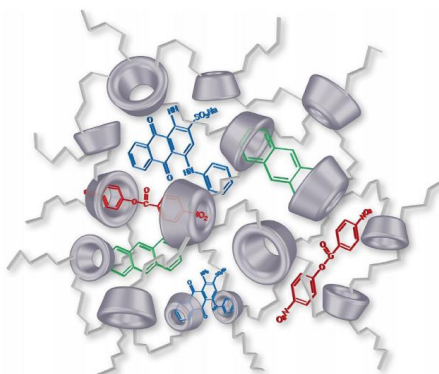
La seule étude identifiée ayant utilisée une matrice naturelle est celle de Charles et al. (2013). Le polymère de cyclodextrine synthétisé permet d'abattre efficacement les métaux lourds présents dans l'effluent. La comparaison avec d'autres matériaux adsorbants montre que le polymère de cyclodextrine rivalise avec un polymère d'amidon ainsi qu'une combinaison entre un charbon actif et un mélange de résine.

**Tableau 11 : comparaison des performances d'adsorption du bisphénol A par différents adsorbants (Alsbaiee et al. (2016))**

Adsorbant*	% capture en 10 s	% capture à l'équilibre	Capacité d'adsorption (mg BPA/g adsorbant)
Polymère de CD poreuse (P-CDP)	89	95	22
Polymère de CD non poreuse (NP-CDP)	39	84	19
CDP + Épichlorohydrine	20	93	22
Charbon actif en granulé DARCO	52	99	24
Charbon actif Norit	37	98	24

\*Brita AC,  $S_{BET} = 507 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), DARCO (GAC,  $S_{BET} = 612 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), Norit ( $S_{BET} = 984 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),

Les polymères de cyclodextrine prennent la forme de gel ou d'hydrogel à la fois hydrophobe et hydrophyle (amphiphile). Leurs propriétés physiques et chimiques (cohésion d'un solide mais capacité de diffusion d'un liquide) permettent d'encapsuler les polluants (complexe d'inclusion) mais aussi de les adsorber ou de les absorber (complexe d'association). Dans ce second cas, le polluant est capté par la structure 3D du gel et non pas uniquement dans une cavité de cyclodextrine. Cela permet notamment de cibler des polluants dont la taille est incompatible avec celles de la cavité des cyclodextrines impliquées. Le champ d'action de ces polymères est donc multiplié (Figure 11).



**Figure 11 : Illustration des différentes propriétés de captures des polluants par la structure 3D des cyclodextrines polymérisées (encapsulation et sorption) (Morin Crini et al., 2017)**

### 1.6.1.3 POTENTIEL D'INDUSTRIALISATION

L'avantage des polymères de cyclodextrines se trouve dans leur simplicité de synthèse (une étape dans l'eau) qui ne nécessite pas de température ou de pression trop importante (50-80 °C à pression ambiante) ou de produit chimique toxiques. Cependant les agents de liaisons utilisés pour interconnecter ces réseaux de cyclodextrine (comme l'épichlorhydrine) sont généralement toxiques est issus de l'industrie du pétrole. L'épichlorhydrine est facile à obtenir et bon marchés (1 à 10 euros/ kg pour l'épichlorhydrine selon la quantité et sa pureté). L'épichlorhydrine peut désormais être produite de façon biosourcée à partir de glycérol végétal (société Advanced Biochemical Thailand (ABT))

Les principaux désavantages de ces polymères sont le manque de reproductibilité vis-à-vis de la capture des polluants.

Il est complexe de produire un matériel avec une efficacité reproductible car, malgré des conditions de synthèses identiques (T°C, concentration en soude, en agents de liaison...), la densité des interconnexions entre polymères est difficile à prévoir et à contrôler. Des réactions exothermiques se produisent au cœur des molécules lors de la synthèse et font donc varier localement les conditions.

D'après Crini et al. (2017), la seule entreprise à proposer un matériel dont l'efficacité est reproductible est la société Cyclolab (Hongrie). Il s'agit d'un polymère de CD- $\beta$  interconnectés par l'épichlorhydrine. Elle n'est cependant pas produite à des quantités industrielles. Cette société communique des prix de l'ordre de 15 euros pour 1 g soit 15 000 euros/Kg.

D'autre part, l'équipe de recherche menée par William Ditchel a développé un polymère de CD poreux, qui permet de capter un grand nombre de polluants ( $\approx$  200) à des vitesses 15 à 200X plus rapide que le charbon actif avec une capacité d'adsorption équivalente au charbon actif. Ce polymère est breveté et commercialisé par l'entreprise Cyclopure (voir détail en 1.10.1 page 51). Il constitue à l'heure actuelle le projet le plus abouti en terme de traitement des micropolluants par les cyclodextrines. En effet, l'ensemble des étapes d'un procédé de traitement a été abordé :

### **Synthèse :**

- Etape 1:  $\beta$ -CD + carbonate de potassium + Tetrahydrofuran (THF) --> mélange à 500 degrés pendant 2 jours La suspension orange obtenue et filtrée
- Etape 2 : Le solide jaunâtre obtenu est activé par trempage dans l'eau (30 min), dans le Tetrahydrofuran (15 min) et dans le carbonate de potassium (15 min). Il est finalement séché dans un bain d'azote à -196 degrés (77 K) pendant 10 minutes puis 2 à 3 jours à température ambiante.

Cette étape de synthèse est décrite à l'échelle du laboratoire mais une production à l'échelle industrielle semble envisageable au regard du nombre d'étape nécessaire et des composés commerciaux utilisés. Le coût de synthèse n'est pas communiqué. A titre de comparaison le procédé de fabrication du charbon actif nécessite de très hautes températures pour sa fabrication ainsi qu'une activation physique ou chimique.

### **Complexation :**

Possibilité de complexer près de 200 micropolluants (concentration environnementale ( $\mu\text{g/L}$ ) à des vitesses 15 à 200 X plus rapides que le charbon actif. La capacité d'adsorption est équivalente à celui du charbon actif.

Le gain de temps de traitement par rapport à un charbon actif est intéressant au niveau industriel. Néanmoins il faut considérer l'étape de décomplexation qui implique une étape de filtration pour récupérer le polymère.

### **Décomplexation :**

La décomplexation est réalisée avec un solvant très commun : le méthanol. Selon les auteurs, la P-CDP peut être régénérée jusqu'à 5 fois sans perte d'efficacité.

Le coût global du procédé n'a pas été communiqué par la société Cyclopure. Néanmoins, les premiers éléments tendent à montrer qu'il pourrait devenir rapidement rentables au regard des coûts importants de la fabrication et de la régénération des charbons actifs

## **1.6.1.4 CONCLUSION**

Les polymères de cyclodextrines permettent de capter un large panel de polluants d'intérêts grâce à une structure 3D qui permet une synergie entre des propriétés de complexation et des propriétés de sorption. Ces polymères deviennent très intéressants de part leur vitesse d'adsorption plus importante (jusqu'à 200 X) que le charbon actif avec une capacité de charge équivalente (montré pour le BPA). Ces données sont néanmoins à confirmer sur d'autres polluants et sur des matrices plus complexes ou des phénomènes de compétition entre molécule pourraient se produire.

La plupart des études s'intéressant à l'utilisation des polymères de cyclodextrine dans la dépollution d'effluents utilisent des matrices synthétiques avec un seul polluant. Il n'y a pas d'étude relatant de systèmes pilotes en flux continue sur matrice réelle et sur un volume important. Les études actuelles sont réalisées en batch.

Les études identifiées montrent néanmoins un fort potentiel des polymères de cyclodextrine. L'aspect économique de ces nouveaux matériaux n'est pas disponible pour le moment. Nous estimons que les projets les plus aboutis se situent entre un TRL 4 et un TRL 6.

## 1.6.2 TRAITEMENT PAR LES CYCLODEXTRINES FIXEES SUR SUPPORT

Une seconde approche de traitement par les cyclodextrines consiste à les coupler à des supports organiques ou inorganiques. Ces supports adsorbants sont ensuite mis au contact de la matrice à traiter. Le phénomène d'adsorption par les cyclodextrine étant réversible, ces supports présentent l'avantage de pouvoir être régénérés et réutilisés.

Ces matériaux présentent une forte capacité d'adsorption des polluants, même à faible concentration. Les différentes études identifiées (Tableau 12) sur cette thématique sont principalement réalisées en laboratoire (effluents reconstitués).

## 1.6.3 PRINCIPAUX SUPPORTS

Les principaux supports identifiés sont les suivants

- Chitosan ( polyoside composé de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine )
- Cellulose
- Silice
- Nanotubes de carbones

Le Tableau 12 : Principaux supports insolubles utilisés avec la cyclodextrine synthétise les données collectées dans la littérature sur l'efficacité des cyclodextrines fixées sur support en fonction des polluants prioritaires et de la matrice.

**Tableau 12 : Principaux supports insolubles utilisés avec la cyclodextrine.**

Support	Polluants	Matrice + composition	Efficacité d'adsorption	Références
<b>Chitosan</b>	Phtalates	Eau industrielle	Adsorption de 3,21 mg/g	Chen et al., 2007
<b>Cellulose</b>	Nonylphenol	ED + polluant (entre 12 et 82 mg/l)	Entre 83 et 92 %	Bonenfant et al. (210)
<b>Silice</b>	p-nitrophenol, p-nitroaniline, m-nitrophenol, p-chlorophenol and phenol	ED +Polluants : 0.22 mM	Entre 0,15 et 0.36 mmol/ g de CD	Bibby and Mercier (2003)
	Mercure	ED + Mercure ( $2,5 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-3}$ M)	0.16 mmol/g de CD	Belyakova et al. (2007)
<b>Nanotubes de carbone</b>	PCB	ED	Jusqu'à 90% dans les meilleures conditions	Shao et al., (2010)
	Pesticide (DDT et DDE)	ED + 0.060-0.270 µg/mL de pesticides	Jusqu'à 90% dans les meilleures conditions	Sawicki et Mercie (2006)

ED= Eau déminéralisée



L'ozone a été utilisé pour régénérer un polymère de  $\beta$ -CD fixé sur un support de Silice (Bhattarai et al. 2014). Grâce à ce procédé, les polluants (hormones, PFOS, BPA) sont détruits au sein de la cavité de la cyclodextrine qui est alors réutilisable. Sept cycles peuvent être réalisés sans forte perte d'efficacité. Cette étude a fait l'objet d'un brevet publié en 2014 et décrit en ANNEXE F.

L'immobilisation des cyclodextrines sur support solide permet de capter un large panel de micropolluants. Les études restent très en amont d'une utilisation à plus grande échelle. En effet, les matrices identifiées sont exclusivement des matrices simplifiées (polluants + eau déminéralisée) et les polluants sont étudiés en mono composé. Aucun procédé à plus grande échelle n'a été repéré. Ce type d'étude ne dépasse pas le TRL 4.

D'autres matériaux ont été développés notamment par couplage de cyclodextrines à des matériaux magnétiques

#### **1.6.4 COUPLAGE B CYCLODEXTRINES / MATERIAUX MAGNETIQUES**

Des procédés sont en cours de développement pour extraire magnétiquement des polluants adsorbés par des couplages entre matériaux magnétiques et cyclodextrines. Ces procédés concernent majoritairement l'extraction de métaux lourds et parfois radioactifs. Pour l'heure, ces techniques ont été testées en laboratoire sur des effluents reconstitués. Les principales études sont regroupées dans Tableau 13

Les matériaux magnétiques utilisés sont des oxydes de fer (Zhang et al., 2014, Guo et al., 2015) qui eux-mêmes peuvent être couplés à des nanotubes de carbone (Dong et al., 2014) ou d'halloysite (Yang et al., 2013) ou des minéraux comme le montmorillonite (Xiao et al., 2013). Les cyclodextrines (principalement la  $\beta$ -CD) sont couplées aux composés magnétiques afin de créer ou d'améliorer la capacité d'adsorption du matériau. Ce couplage peut être réalisé selon deux procédés : la co-précipitation (Guo et al., 2015; Zhang et al., 2014) et le greffage (Dong et al., 2014; Xiao et al., 2013; Yang et al., 2013).

Certaines études démontrent que l'adsorption des polluants est liée au pH. En effet, les espèces chimiques en présence varient avec le pH et ont des affinités différentes avec le matériau adsorbant (Yang et al., 2013 ; Xiao et al., 2013). D'autres paramètres peuvent aussi influencer sur l'adsorption comme la présence d'autres polluants et la température (Badruddoza et al., 2011).

De plus, certains de ces matériaux présentent une bonne capacité de recyclage, perdant peu de capacité d'absorption et permettant ainsi d'effectuer plusieurs cycles utilisation-recyclage (Zhang et al., 2014 ; Badruddoza et al., 2011)

Ce couplage cyclodextrine/matériau magnétique reste peu répandu. Nous estimons que ces recherches sont à un TRL 3 ou TRL 4.

**Tableau 13 : Exemples de matériaux magnétiques associant des cyclodextrines**

Matériau absorbant	Polluants	Référence
Oxyde de fer / cyclodextrine Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CD	Cobalt [Co(II)] ; 1-naphtol	Zhang et al., 2014
Oxyde de fer / cyclodextrine Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CD	Europium [Eu(III)]	Guo et al., 2015
Cyclodextrine / nanotube d'hallowite / oxyde de fer	Uranium [U(VI)]	Yang et al., 2013
Cyclodextrine / nanotube de carbone multifeuillets / oxyde de fer	Nickel [Ni(II)]	Dong et al., 2014
Cyclodextrine / montmorillonite / oxyde de fer	Uranium [U(VI)]	Xiao et al., 2014
Carboxyméthyl-β- cyclodextrin / oxyde de fer	Cuivre [Cu(II)]	Badruddoza et al., 2011

## 1.7 AUTRES APPROCHES DE TRAITEMENT PAR LES CYCLODEXTRINES

Certaines études montrent la possibilité d'améliorer l'élimination de micropolluants par oxydation avancée à l'aide de CD (β-cyclodextrin et carboxyméthyl-β-cyclodextrine). Dans le cas d'un AOP par méthode Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe<sup>2+</sup>), les cyclodextrines permettent de former un complexe supramoléculaire composé du polluant ciblé (HAP, PCB, phénol), de Fe<sup>+2</sup> et de la cyclodextrine. En présence de peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles sont formés à proximité immédiate du polluant à dégrader. La présence de CD permet par exemple d'améliorer la dégradation des PCB d'un facteur 2. (Lindsey et al., 2003). De la même façon, Veignie et al. (2009) montre la possibilité d'améliorer la dégradation du benzo[a]pyrene par méthode Fenton en présence d'hydroxypropyl-β-cyclodextrin. Cette méthode de traitement ne permet pas de régénérer les dérivés de cyclodextrines pourtant très coûteux. D'autre part, le temps de réaction reste important (plusieurs heures).

## 1.8 INFLUENCE DE LA MATRICE SUR L'EFFICACITE DE TRAITEMENT

### 1.8.1 EFFET DE LA TEMPERATURE

Dans l'étude de Badruddoza et al (2013), l'augmentation de la température (25 à 55 °C) a un effet négatif sur la complexation de métaux (Plomb, cuivre et nickel) avec un nanocomposite à base de cyclodextrine étudié (CDpoly-MNPs). Les auteurs l'expliquent soit par une diminution des sites actifs disponibles ou bien par la diminution des liaisons faibles qui permettent la stabilité du complexe d'inclusion. Une température variant de 15 à 45 degrés n'a pas d'effet significatif sur la capacité d'adsorption des phénols en utilisant des polymères de β-CD (Romo et al., 2008). Par contre lorsqu'elle augmente de 25 à 50 degrés, elle permet une meilleure adsorption de la progestérone (Moulaheene et al., 2015).

La température influence fortement la formation des complexes d'inclusion à base de cyclodextrines. Une hausse de température augmente la solubilité du complexe d'inclusion tout en le déstabilisant. Même si la stabilité dépend de la molécule invitée, la plupart des complexes d'inclusion se désagrègent à des températures de l'ordre de 50-60 °C (Martin and Valle, 2014).

## 1.8.2 EFFET DU PH

Le pH optimal se situe à une valeur de 6 pour complexer des métaux dans l'étude de Badruddoza et al (2013) La capacité de complexation augmente entre pH 2 à 6. Concernant la progestérone, le pH (2 à 12) ne modifie pas son taux d'abattement par un polymère de cyclodextrine (Moulaheene et al., 2015). Le pH semble influencer sur le type de complexe d'inclusion qui se forme. Le plus commun est le type 1 :1. Dans l'étude de (Peeters et al., 2002), la complexation de l'itraconazole (antifongique) forme des complexes d'inclusion de type 1-2 à pH 2 et 1-3 à pH 7. Concernant les métaux, Hu et al. (2011) montre que l'adsorption du cuivre par la  $\beta$ -CD augmente rapidement entre un pH 3 et un pH 8 (41 à 99%) puis se stabilise. Cette différence s'explique principalement par la modification des charges à la surface des CD (positive à faible pH et négative à fort pH)

Le pH joue donc sur la stabilité générale du complexe et donc sur sa vitesse d'association ou de dissociation. Néanmoins son influence est très variable d'un polluant à un autre.

## 1.8.3 PRESENCE DE MATIERE ORGANIQUE

Les études qui s'intéressent à l'influence de la matière organique sur l'efficacité de complexation des polluants aux CD sont très peu nombreuses. La majorité des études utilisent des matrices simplifiées. Néanmoins, Ling et al.,(2017) montre que l'influence de la matière organique naturelle sur l'efficacité d'adsorption des polymères de  $\beta$ -CD est minime, contrairement au charbon actif. Hu et al. (2011) montre que la présence d'acide fulvique, très présent dans la matière organique, augmente la capacité d'adsorption du cuivre par un polymère de  $\beta$ -CD. Des études complémentaires restent à mener pour vérifier ces premières conclusions.

## 1.9 PRODUCTIONS INDUSTRIELLES ET PRIX DU MARCHÉ

Les fournisseurs de cyclodextrine ultrapure de grade laboratoire ne seront pas présentés ici. Seuls les fournisseurs capables de produire des quantités industrielles de cyclodextrines sont référencés.

Le prix des cyclodextrines varie fortement selon qu'elles soient natives ou modifiées. La  $\beta$ -cyclodextrine semble être la moins chère sur le marché avec un coût de l'ordre de 4 000 €/t. Les cyclodextrines hydroxypropylées et méthylées coûtent 11 000 €/t et 18 000 €/t, respectivement

Quatre fournisseurs principaux de cyclodextrines ont été identifiés :

- Roquettes Frères (France)
- Wacker (Allemagne)
- Cyclolab (Hongrie)
- CTC (inc) (USA)

Tableau 14 : Bilan des tarifs actuels du marché des cyclodextrines

Molécule fournisseurs	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD	CD-EPI	HP- $\beta$ -CD	RAMEB	P-CDP
Roquette	-	4000 €/t	-	-	11 000 €/t	18 000 €/t	
Wacker	-	4000 €/t	-	-	-	-	
Cyclolab	-	-	-	15000€/t	-	-	
CTC	-	-	-	-	-	-	
Cyclopure							Estimation 3000€/t

## 1.10 START UP INNOVANTES

Deux sociétés investissant spécifiquement dans le traitement des effluents par le moyen de cyclodextrines ont été identifiées.

### 1.10.1 CYCLOPURE

Cyclopure est une société américaine fondée en 2016 par William Ditchel, expert dans le domaine des structures organiques covalentes. En 2016, il co-publiait un article dans la revue *Nature* sur un nouveau polymère de  $\beta$ -CD mésoporeux (CD-MP) qui offre une grande surface de contact contrairement aux autres matériaux à base de CD (Alsbaiee et al., 2016). Les vitesses d'adsorption obtenues s'avèrent être de 15 à 200 fois plus importantes que celle du charbon actif.

Ce nouveau matériau est à la base des produits proposés par la société Cyclopure. En faisant varier ces structures chimiques, le polymère synthétisé peut prendre différentes formes qui vont lui permettre de s'adapter aux propriétés chimiques d'un polluant cible pour le complexer. A titre d'exemple, le bisphénol A a été adsorbé à hauteur de 95 % en 10 seconde par le CD-MP. La société revendique le traitement de plus de 200 polluants.

Cyclopure a spécifiquement développé une CD-MP ciblant les composés perfluorés (le PFOA et le PFOS). Ce matériau appelé CD-PFAS a 10 fois plus d'affinité pour le PFOA que le charbon actif et permet l'adsorption complète de cette molécule en quelques heures. La capacité de charge est affichée à 34 mg de PFOS/g de polymère

Cette société collabore avec le fournisseur Waker.

### 1.10.2 BIOSTART

La start-up Biostart a développé un polymère à base de cyclodextrine. Il a la capacité de capter un large spectre de micropolluants chimiques et biologiques dans les eaux usées. Des tests ont été menés dans des laboratoires privés pour évaluer l'efficacité du traitement notamment sur les PCB, certains pesticides ou des dérivées d'hydrocarbures.

D'après la société, les tests en laboratoire sont concluants et un essai en conditions réelles dans une station d'épuration est en cours. La société Suez suit l'évolution de ce procédé de traitement. Les clients visés sont les sociétés de traitement des eaux usées et les industriels. Biostart envisage de s'intéresser également à la dépollution des sols et de l'air. Cette société a remporté le concours Young Biotech Award 2016, organisé par le Génompolé d'Evry, qui récompense l'innovation biotechnologique alliant science et potentiel industriel.

## 1.11 PROJETS INDUSTRIELS OU SEMI -INDUSTRIELS TERMINES

### 1.11.1 TRAITEMENT DES COV

En 2006, un projet INTERREG mené conjointement par l'Université du Littoral, Côte d'opale, la société SOCREMATIC (racheté depuis par Waterleau) et l'ADEME, s'est intéressé au potentiel des cyclodextrines pour la capture des COV. Une cyclodextrine sulfobutylée fournie par la société Wacker a été utilisée dans un pilote (200 L). Le procédé fonctionne mais des difficultés pour le lavage et le recyclage de la cyclodextrine sont apparues. Sans recyclage, le système n'est pas rentable.

Depuis le rachat de SOCREMATIC par la société Waterleau, il n'y a pas eu de suite au projet. Le potentiel de ce procédé reste néanmoins intéressant pour une phase industrielle.

### 1.11.2 TRAITEMENT DES TEINTURES

De 2013 à 2015, un projet européen nommé LIFE DYES4EVER a démontré la faisabilité d'utiliser les cyclodextrines pour encapsuler les résidus de teintures non fixés sur les tissus. Ceci afin de permettre de les retirer des eaux usées pour les réutiliser dans le procédé. L'eau usée traitée peut aussi être réutilisée. Un pilote semi industriel (30 Litres) a été mis en place à la société Colorprint en Espagne pour traiter une partie des effluents industriels.

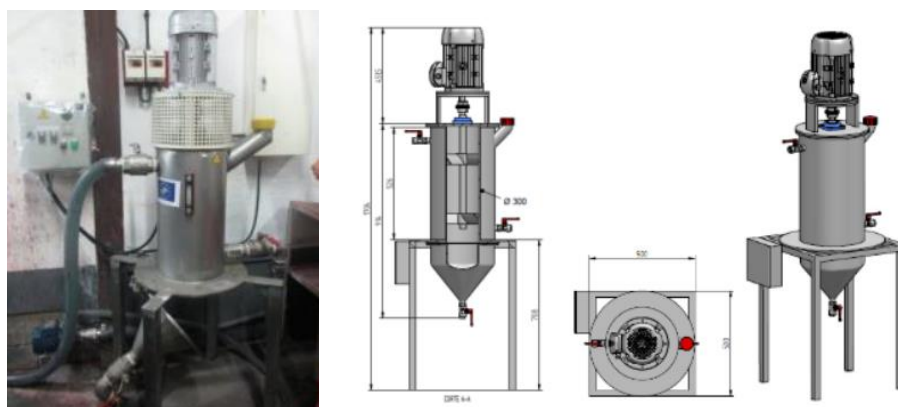


Figure 12 : Plan du prototype installé à la société Colorprint

La Figure 13 présente les étapes du traitement de l'effluent. La cyclodextrine utilisée est l'EPI-CD. La durée de traitement est de 30 minutes. Les auteurs cherchent désormais des solutions pour sécher le complexe qui est récupéré en sortie.

Le complexe CD + teinture a pu être directement réutilisé pour teindre du tissu.

Les auteurs concluent que la récupération des teintures permettrait d'économiser 25 000 euros par an à la société Colorprint. Même si les tests avec le pilote sont concluants, le prix de la CD-EPI est le principal frein au développement industriel du procédé. Ce pilote a atteint un TRL 6 à 7.



Figure 13 : Etape du traitement de l'effluent

Les pilotes identifiés sont issus de recherches financées par des organisations publiques (Europe, ADEME). Il est fort à parier que différents projets industriels sont menés de façon confidentielle.

## 1.12 BREVETS

Référence	Inventeurs	Titre et description	Date de publication,
<b>US 6459011 B</b>	Matthew A. Tarr, Michele E. Lindsey.	<p>Oxydation sélective des polluants utilisant simultanément la chélation catalytique des métaux et la complexation des polluants organiques.</p> <p>Procédé de dépollution par oxydation. Le procédé utilise la capacité des cyclodextrines ou des dérivés de cyclodextrines à complexer les polluants et les métaux (en solution, dans le sol ou en surface) pour former un groupe hydroxyle à proximité des polluants et ainsi les oxyder. Le groupe hydroxyle est formé par une réaction entre le catalyseur métallique et le peroxyde d'hydrogène. Le catalyseur métallique peut être Fe<sup>2+</sup>, et la technique utilise alors la réaction de Fenton.</p>	1 octobre 2002
<b>US 8049056 B2.</b> <b>US 9409216 B1</b>	Raymond G. Ball.	<p>Procédé d'oxydation chimique et ses composés.</p> <p>Procédé pour réduire la contamination dans le sol et les eaux souterraines où les oligosaccharides cycliques peuvent être utilisés, par exemple, pour transporter des oxydants, transporter des activateurs, solubiliser les polluants organiques et favoriser la biodégradation.</p>	9 août 2016
<b>US 20030146172 A1</b> <b>US 6787038 B2.</b>	Mark Brusseau, Thomas Boving, William Blanford, Eric Klingel, John McCray, Xiaojiang Wang.	<p>Extraction de polluants des nappes phréatiques.</p> <p>Méthode qui utilise une cyclodextrine pour extraire des polluants des eaux souterraines à l'aide d'un puits vertical circulant.</p>	7 septembre 2004
<b>US 6024879 A</b> <b>EP 0934231 B1</b> <b>DE 69702924 D1</b> <b>DE 69702924 T2</b>	Bruno Perly, Cecile Baudin, Pascal Gosselin	<p>Purification de l'eau au moyen de cyclodextrines.</p> <p>Procédé de purification de l'eau qui utilise une cyclodextrine pour extraire des substances organiques en particulier des polluants olfactifs, tel que la (-)géosmine et le (+)2-méthyl-isobornéol.</p> <p>Le procédé met en contact la cyclodextrine avec l'eau polluée pour que la cyclodextrine adsorbe le(s) polluant(s), puis sépare la cyclodextrine de l'eau traitée.</p>	23 août 2000

<p><b>US 9624314 B2</b></p>	<p>William R. Dichtel, Alaaeddin Alsbaiee, Brian J. Smith, Juan Hinestroza, Diego Alzate-Sanchez, Leilei Xiao, Yuhan Ling, Damian Helbling.</p>	<p>Matériaux polymères poreux à base de cyclodextrine et leurs procédés de fabrication et d'utilisation.</p> <p>Utilisation d'un polymère de cyclodextrine pour éliminer les polluants organiques de l'eau. Le polymère peut être régénéré par lavage plusieurs fois sans que cela diminue sa performance.</p>	<p>18 avril 2017</p>
<p><b>CN 104530437 A</b></p>	<p>Yan Feng, Zhang Ting, Li Junping, Chen Zhuo, Li Jianhua.</p>	<p>Preparation method of cyclodextrin grafted chitosan polymer with water pollutant separating property.</p> <p>L'invention permet de préparer un dérivé de cyclodextrine greffé de chitosane avec une fonction d'adsorption de polluants de l'eau. L'adsorbant est préparé par greffage chimique direct entre l'aldéhyde cyclodextrine et le chitosane. L'adsorbant a une performance stable, a une faible toxicité et est biodégradable. Il peut être utilisé dans le prétraitement des effluents, dans les domaines de la libération de médicament et de la reconnaissance moléculaire.</p>	<p>22 avril 2015</p>
<p><b>WO 2013059285 A1</b></p>	<p>Rominder P.S. Suri, Bikash BHATTARAI</p>	<p>Silica particles coated with beta-cyclodextrin for the removal of emerging contaminants from wastewater</p>	<p>25 avril 2013</p>

Parmi cette liste de brevet, deux ont été analysés (ANNEXE C et D) car déposés par les start up Cyclopure et Biostart. Le brevet Biostart revendique des taux d'abattement entre 7 et 70 % pour certains métaux lourds, pesticides ou HAP mais pour des concentrations initiales comprises entre 100 et 500mg/L, très au dessus des concentrations environnementales. Le brevet Cyclopur revendique le traitement de près de 200 micropolluants à des concentrations initiales de 1µg/l.

## 1.13 CONCLUSION SUR LE POTENTIEL DES CYCLODEXTRINES

La cyclodextrine est la molécule cage la plus étudiées pour le traitement des polluants organiques et inorganiques. La  $\beta$ -CD est la moins onéreuse des cyclodextrines natives. Elle est donc utilisée pour synthétiser différents dérivés, largement étudiés sur tout un panel de micropolluants.

Les polymères de cyclodextrines ont le plus fort potentiel d'industrialisation de part leur simplicité de synthèse, la possibilité de les réutiliser et leur capacité à cibler soit des polluants spécifiques, soit un grand nombre de polluants. Ceci est possible en greffant des groupements à la surface de la cyclodextrine. Ainsi les deux seules start up identifiées ont développé un polymère de  $\beta$ -CD (Cyclopure et Biostart). De plus, un procédé semi-industriel permettant de recycler les teintures utilise l'EPI-CD, un autre polymère de  $\beta$ -CD.

Malgré l'efficacité de ces polymères de CD (rapidité de complexation, orientation de la sélectivité), le coût de la fabrication de ces matériaux limitent leur expansion. Il est nécessaire de trouver des filières industrielles capables de synthétiser ces molécules à moindre coût pour concurrencer le charbon actif non seulement sur l'efficacité de traitement mais aussi sur l'aspect économique. Une autre approche consisterait à associer les polymères de CD à d'autres procédés de traitement afin atteindre les seuils réglementaires qui ont tendances à se durcir. La possibilité de récupérer des métaux à forte valeur ajoutée par la complexation avec les CD n'est pas une option très intéressante. En effet, l'objectif principal de ces molécules est de capter des polluants à l'état de traces. La quantité récupérée ne serait pas suffisante.

Les CD immobilisés sur support n'ont pas franchies le TRL 3 ou TRL 4 mais ont un potentiel intéressant pour le traitement des effluents industriels. Plus stable thermiquement et chimiquement que les polymères, ces matériaux pourraient permettre d'atteindre les niveaux de rejets réglementaires, notamment pour les métaux lourds.



## 1.14 BILAN

Le Tableau 15 présente les procédés de traitement qui ont été identifiés comme les plus prometteurs pour une application dans le traitement des effluents.

**Tableau 15 : Bilan des principales applications des cyclodextrines dans le traitement des effluents**

Procédés de traitement	Polluants	Cyclodextrines	TRL	Performances
Traitement des micropolluants par des polymères de cyclodextrines	Des centaines (produits pharmaceutiques, pesticides, HAP...)	EPI- $\beta$ CD	Majorité des travaux TRL 3 (quelques mL). Commercialisé par Cyclolab (Hongrie)	0-100%
		P- $\beta$ CDP CD-PFAS	Polymère cyclopure TRL 8 (commercialisé)	0-100% Performant pour les molécules chargées positivement
		Polycondensat de cyclodextrine (Polymère)	Polymère Biostart TRL 7/8 (essais sur site)	7-70%
Traitement des micropolluants par des cyclodextrines immobilisés sur support	Grandes diversités de polluants (métaux lourds, phénols, phtalates.)	$\beta$ CD + silice/chitosane/cellulose/nanotubes	Majorité des travaux TRL 3 (quelques mL).	0-100%
Amélioration traitement oxydation avancée	PCB	carboxyméthyl- $\beta$ -cyclodextrine	TRL 2/3	Facteur 2
Traitement effluents de teintureries	Yellow 106 Red 83:1	EPI $\beta$ -CD	TRL 6/7	100% dans les conditions optimales

## 2 Les clathrates hydrates

### 2.1 INTRODUCTION

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins qui se forment lorsqu'une molécule invitée (gaz) d'une forme et d'une taille adaptée est incorporée dans une molécule hôte composée de molécules d'eau. Ils existent sous trois formes distinctes sous la dénomination : structure I, structure II et structure H.

Les hydrates les plus abondants sont composés de méthane. Plusieurs milliards de mètres cubes sont potentiellement piégés dans les fonds océaniques. Leur exploitation comme source d'énergie est envisagée mais se heurte à des défis techniques liées aux grandes profondeurs. Plus de 130 gaz peuvent potentiellement conduire à la formation d'hydrates.

L'intérêt des industriels pour les hydrates c'est d'abord porté sur les moyens de lutter contre leur formation dans les pipelines. Ils sont capables s'accumuler et de boucher les conduits. De nombreux travaux se sont donc penchés sur la compréhension des mécanismes régissant la formation des ces molécules.

Plus récemment, les hydrates ont été largement étudiés pour la séquestration de gaz à effet de serre, notamment le dioxyde de carbone ou le méthane. Deux autres axes majeurs sont d'intérêt dans cette étude : l'utilisation des hydrates dans des procédés de désalinisation et de traitement d'effluents aqueux.

### 2.2 HISTORIQUE

Les hydrates de gaz ont été découverts en 1810 par Sir Humphry Davy. En 1823, Michael Faraday a mis en évidence qu'un hydrate de gaz pouvait se former en associant 10 molécules d'eau et une molécule de chlore. Depuis cette époque, les hydrates de gaz ont été continuellement étudiés en tant que matériau à changement de phase (MCP). Les principaux sujets d'étude sont l'identification des phases d'équilibre, les conditions de formation et de dissociation ou encore la structure des cristaux.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, Villard a mis en évidence l'existence d'hydrates de méthane, d'éthane, et de propane. Depuis le début du siècle, l'évolution des publications sur cette thématique est exponentielle (Figure 14)

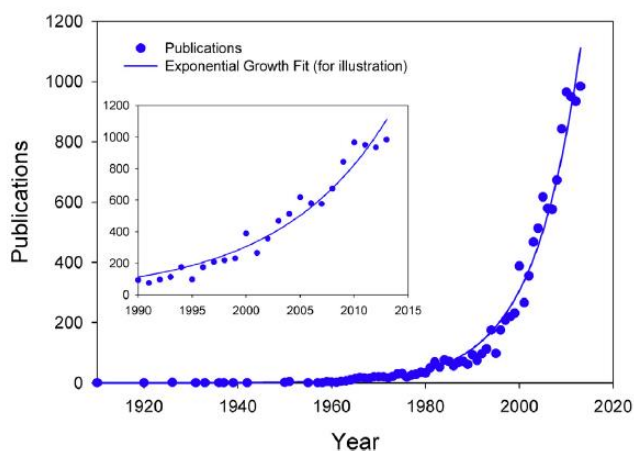


Figure 14 : Etudes publiées sur le thème des clathrates hydrates depuis le début du siècle.

## 2.3 STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les hydrates de gaz sont des complexes d'inclusion non stœchiométriques formés de molécules d'eau. Ils forment des mailles de différentes tailles stabilisées par des liaisons hydrogènes. Ces structures moléculaires peuvent accueillir des molécules de gaz hôtes de faible poids moléculaire mais aussi des composés organiques volatiles. La complexation dépend des conditions physico-chimiques environnantes qui doivent généralement être de faibles températures (0-3 °C) et de hautes pressions (40-90 bars). Les molécules complexées sont physiquement encapsulées dans les mailles du complexe mais les liaisons impliquées sont faibles.

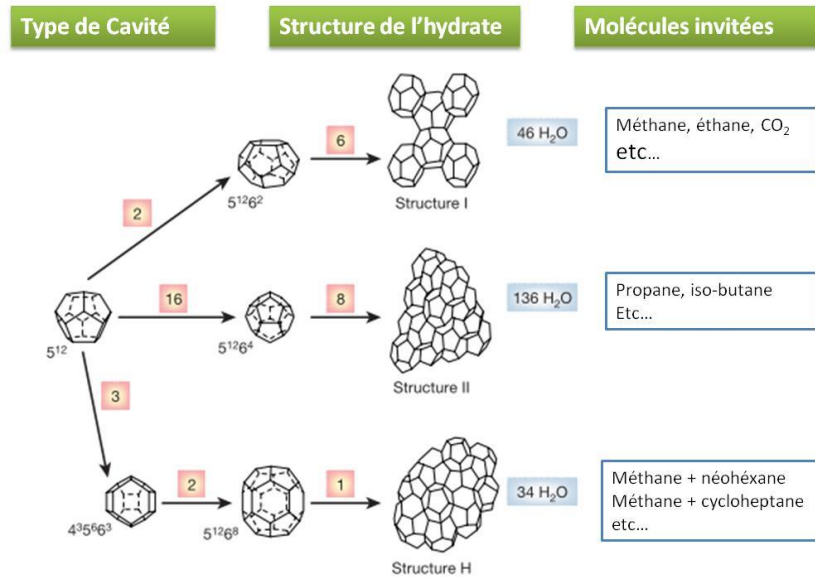


Figure 15 : Structure des différents types d'hydrates (adapté de Sloan, 2003)

Les hydrates de gaz sont classés selon leur forme géométrique, leur taille et le nombre de cages contenues dans les unités élémentaires (Figure 15). Comme vu en introduction, ils en existent 3 types : structures I, II et H.

### 2.3.1 HYDRATES DE STRUCTURE I

L'unité élémentaire de cet hydrate possède 46 molécules d'eau qui forment deux types de cages, une petite et une grande. Le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont connus pour former des hydrates de structure I et N<sub>2</sub> des hydrates de structure II.

### 2.3.2 HYDRATES DE STRUCTURE II :

Ce type d'hydrate est composé d'unité élémentaire de 136 molécules d'eau qui forment aussi une petite ou une grande cage.

### 2.3.3 HYDRATES DE STRUCTURE H :

Chaque unité élémentaire contient 34 molécules d'eau qui peuvent former 2 types de petites cages ou une très grande. La formation du type H nécessite l'association de deux gaz pour être stable. Cette structure permet d'accueillir des molécules de gaz de grande taille comme le butane mais nécessite la

présence de molécules de gaz plus petites qui permettent de combler les cavités restantes et donc de stabiliser l'ensemble.

Pour favoriser la formation d'hydrates, des promoteurs sont généralement employés. Ils vont permettre de réduire la pression nécessaire à la formation des hydrates, augmenter la température (généralement basse) ou encore modifier la sélectivité des molécules.

Deux catégories sont définies :

- Les additifs chimiques : le principal est le tetrahydrofurane (TFH). D'autres promoteurs sont également utilisés (propane, cyclopentane, acétone...). Ces derniers peuvent être recyclés dans les procédés (Kang and Lee, 2000) .
- Les additifs qui changent la structure de la molécule cage. On peut citer les sels de tetra-n-butylammonium.  
Les structures formées sont des semi-clathrates de peralkyloniums. Ces sels forment, en présence d'eau et en l'absence de gaz, un cristal de semi-clathrates hydrates, même à la pression atmosphérique

## **2.4 LES APPLICATIONS DES CLATHRATES HYDRATES ET SEMI CLATHRATES POUR LE TRAITEMENT**

Les hydrates de gaz sont très largement étudiés pour leur capacité à capter des GES (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...) mais aussi pour leur application dans des procédés de désalinisation de l'eau de mer. Dans une moindre mesure, certaines études se sont intéressées au traitement de COV chlorés par ces molécules cages.

### **2.4.1 LA SEQUESTRATION DES GES**

La réduction des émissions de gaz à effet de serre par l'industrie est un objectif actuel majeur. Différents procédés de stockage ont par exemple été testés pour le CO<sub>2</sub> (adsorption, absorption séparation membranaire...) (Yamasaki et al., 2003), mais différents inconvénients techniques persistent tels qu'une consommation énergétique importante ou encore l'apparition de corrosion.

Le développement de procédé de séquestration à base d'hydrates de gaz permettrait de répondre à certains de ces inconvénients.

Des états de l'art très documentés sur les performances des procédés de capture de différents gaz à effet de serre, principalement le CO<sub>2</sub> et le méthane, sont disponibles dans la littérature scientifique (Babu et al., 2015; Eslamimanesh et al., 2012). En 2013, un rapport Record citait les hydrates comme procédés de séquestration du CO<sub>2</sub> (Lopez et al., 2013) et concluait alors à une faible maturité de la technologie. Plus récemment, d'autres applications ont été envisagées, notamment pour la séquestration ou le recyclage de puissants gaz à effet de serre comme le sulfure d'hydrogène ou le tétrafluoroéthane fluorométhane (Eslamimanesh et al., 2012; Kim et al., 2017) . La majorité des procédés sont actuellement en phase d'essais ou de pilote de laboratoire mais aucune utilisation industrielle n'a été identifiée.

#### **2.4.1.2 PRINCIPE**

Les gaz à effet de serre contenus dans les fumées industrielles (CO<sub>2</sub>, méthane...) sont captés dans des réacteurs pour former des hydrates de gaz. Ce procédé permet alors de récupérer les gaz, de les stocker ou de les valoriser énergétiquement.

### 2.4.1.3 POTENTIEL DU PROCEDE

Les principaux avantages des procédés de séparation des gaz à base d'hydrates sont leur forte capacité de stockage ( $35 \text{ m}^3$  à plus de  $170 \text{ m}^3/\text{m}^3$  d'hydrate (Linga and Clarke, 2017; Duc et al., 2007) pour une consommation énergétique relativement faible. Il s'agit d'une technologie propre étant donné que le solvant utilisé est l'eau. Ces procédés ont notamment la capacité de capturer à la fois l' $\text{H}_2\text{S}$  et le  $\text{SO}_2$ , évitant un prétraitement dans le cas d'une utilisation en précombustion dans les centrales thermiques à cycle combiné à gazéification intégrée (CCGI) (Babu et al., 2015). La plage de température de ces procédés se situe généralement entre 273 et 283 K (environ 0-10 °C). Les pressions nécessaires peuvent atteindre des dizaines voire des centaines de bars (Duc et al., 2007; Yang et al., 2017) mais l'utilisation de promoteurs les abaissent notablement. Dans certaines conditions, des pressions de quelques bars sont suffisantes. Kang et al. (2000) montre par exemple que l'ajout d'1 mol % de THF permet de baisser la pression nécessaire de 83,5 bar à 4,75 bar à 275 K (17 mol %  $\text{CO}_2$  et 83 mol %  $\text{N}_2$ ).

La plus grande limite du procédé réside dans le fait que pour augmenter la capacité de stockage de ces hydrates, il est nécessaire d'augmenter la pression. Dès lors le procédé ne peut pas être compétitif vis-à-vis des procédés conventionnelles qui utilisent des amines. Il serait nécessaire de développer un additif capable de maintenir la capacité de stockage tout en diminuant la pression opérationnelle.

### 2.4.1.4 PILOTES A GRANDE ECHELLE

#### Procédé SIMTECHE

La majorité des pilotes est à l'échelle du laboratoire. Parmi les plus aboutis, on peut citer le procédé SIMTECHE développé par le laboratoire national de Los Alamos (Figure 16). Il s'agit d'un réacteur continu qui permet de capter 90 % du  $\text{CO}_2$  avec le THF comme promoteur (6.9 MPa and 279.3 K). Il permet également de compresser le  $\text{CO}_2$  et le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) pour une utilisation commerciale ou une séquestration dans le sous sol. Néanmoins, l'inconvénient des réacteurs continus est la possibilité que les hydrates formés bouchent le système. De plus, le temps de résidence dans le réacteur est insuffisant pour assurer un taux de conversion maximal.



Figure 16 : Pilote du procédé SIMTECHE

### 2.4.1.5 ICAP INNOVATIVE CO<sub>2</sub> CAPTURE

Le projet européen iCap Innovative CO<sub>2</sub> Capture mené de 2010 à 2014 a regroupé un consortium international de 8 pays et était alloué d'un budget de 6,3 millions d'euros. Seule une partie des travaux concernait les hydrates de gaz. Après avoir défini les paramètres thermodynamique et les transferts de masses à l'échelle du laboratoire, le procédé de capture du CO<sub>2</sub> a été testé à l'échelle industrielle.

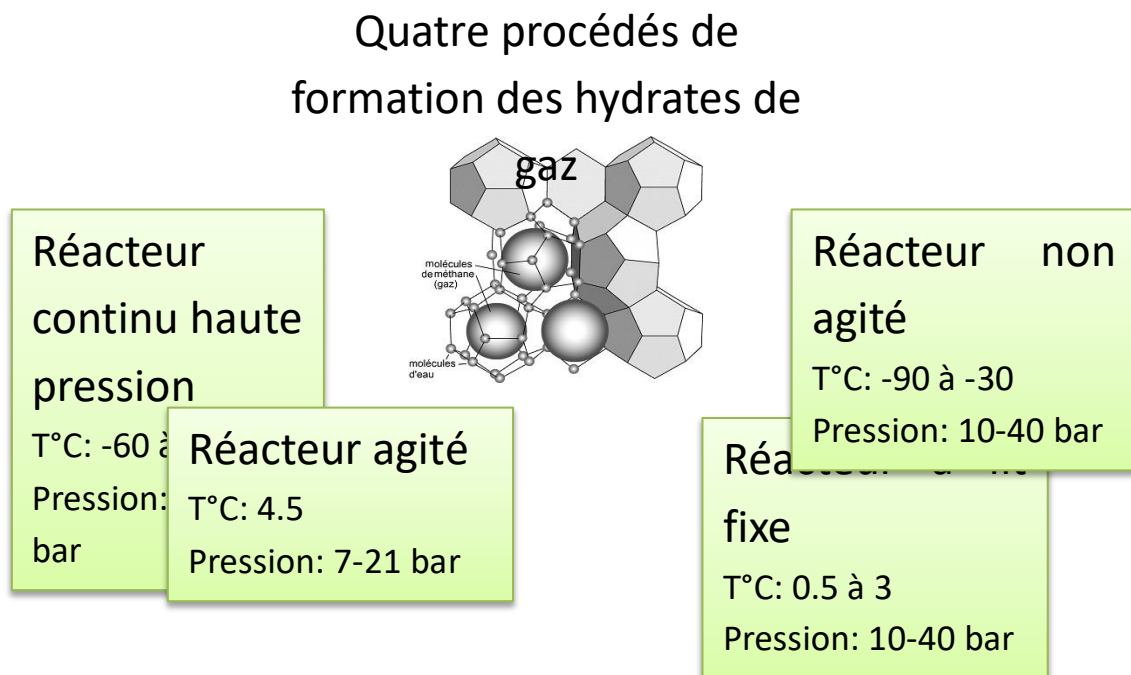
Il a été montré la possibilité de former des hydrates à des pressions inférieures à 5 bar voire très proche de la pression atmosphérique dans certains cas. La sélectivité pour les dioxydes d'azote (N<sub>2</sub>) et de carbone (CO<sub>2</sub>) est bonne. Néanmoins, la concentration en CO<sub>2</sub> des gaz sortant des centrales thermiques à charbon (15%) est trop faible.

D'autre part, à faible pression, le stockage des hydrates est faible et implique d'utiliser de gros réacteurs et un fort débit. Pour limiter l'OPEX et le CAPEX, une pression supérieure à 40 bars est nécessaire mais dans ce cas, la facture énergétique devient trop importante.

Les instigateurs du projet en ont conclu que les hydrates de gaz ne sont pas adaptés à la capture du CO<sub>2</sub> en phase de post-combustion.

### 2.4.1.6 REACTEUR A FLUX CONTINU : ECOLE DES MINES (SAINT ETIENNE)

Un pilote de captage de CO<sub>2</sub> par formation d'hydrates mixtes de TBAB et gaz est en place depuis 2013 à l'école des Mines de Saint Etienne (Brantuas, 2013). Il est composé d'une colonne à bulles d'un volume de 50 litres où le gaz est injecté dans une solution de TBAB. Le réacteur a été conçu pour une production en continue de 43,4 kg/h d'hydrates mixtes de TBAB et CO<sub>2</sub>. La formation d'hydrate se produit en quelques heures. Il reste néanmoins à montrer la reproductibilité du procédé et à acquérir des données sur le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide ainsi que sur la quantité d'hydrates produite. L'attention doit aussi se porter sur l'amélioration de la maîtrise du dégazage du système pour éviter les pertes de solution et de gaz. Ce pilote a un TRL 4 à 5.



**Figure 17 : Présentation des principaux procédés de formation des hydrates (Babu et al., 2015)**

Selon Babu et al. (2015), sur les 4 types de pilotes existants (Figure 17), le plus prometteur est un réacteur à lit fixe (RLF). Il permet notamment d'augmenter la surface de contact entre le liquide et le gaz, d'améliorer la cinétique de réaction. De plus, il ne nécessite pas d'énergie pour mélanger la solution. Les RLF sont conçus avec des matériaux poreux comme la silice ou la mousse de polyuréthane. Le gaz se dissout dans les pores des matériaux qui offrent de multiples zones de formation des hydrates. Selon les mêmes auteurs une industrialisation serait possible en développant un procédé en 4 étapes : pressurisation, formation d'hydrate, dépressurisation ou stimulation thermique, décomposition des hydrates.

A l'heure actuelle, aucun des quatre types de pilote cité n'a été développé à l'échelle industrielle.

#### 2.4.1.7 COUTS

Selon différentes études et extrapolations, les coûts de capture du CO<sub>2</sub> par les hydrates seraient de l'ordre de 22 à 40 €/tCO<sub>2</sub> capturé. Le prix varie selon la concentration en CO<sub>2</sub> des fumées. Plus le CO<sub>2</sub> est concentré moins sa capture est chère (Duc et al., 2007). Pour le procédé SIMTECHE, des prix variant de 6,4 à 6,9 \$/t CO<sub>2</sub> sont avancés. Ces coûts se rapprochent des autres procédés de séparation du carbone tels que l'absorption (10 à 70 \$/tCO<sub>2</sub>) ou l'adsorption (≈ 30 \$/tCO<sub>2</sub>) (Aaron and Tsouris, 2005) bien qu'il est parfois difficile de comparer ces coûts, souvent calculés sur des bases différentes (OPEX, CAPEX, énergie...)

#### 2.4.1.8 TOXICITE

Les additifs utilisés pour la formation des hydrates de gaz dans le projet iCap (TBAB, MAPA, DEEA) ont fait l'objet de tests écotoxicologiques. Il en ressort que l'ensemble des additifs sont biodégradables exceptés le TBAB. La toxicité aigue mesurée sur les planctons (eau douce et eau de mer) est modérée (EC 50 > 10 mg/L). La toxicité sur le long terme n'a pas été mesurée.

Même si la toxicité des additifs envers des organismes modèles était mise en évidence, la mise en place d'un procédé fermé ne présenterait pas de risques pour l'environnement. Il faudrait néanmoins prévoir la récupération et le recyclage de ces additifs dans le système global.

### 2.4.2 LA DESALINISATION

Dans les années 60, le potentiel des hydrates dans les procédés de désalinisation de l'eau de mer a été démontré à l'échelle du laboratoire. A l'époque, ce procédé n'était pas économiquement viable pour un développement industriel. La désalinisation par formation d'hydrates est classée dans la catégorie de cristallisation, congélation.

#### 2.4.2.2 PRINCIPE

Ce procédé de désalinisation est basé sur la formation d'hydrates par injection de réfrigérant dans l'eau de mer. Les hydrates formés sont récupérés et séparés de la saumure résiduelle. L'eau traitée est par la suite obtenue par chauffage des hydrates. Ce procédé est comparable à la technologie référence qui est aujourd'hui le procédé d'osmose inverse.

#### 2.4.2.3 POTENTIEL DU PROCEDE

Dans les années 2000, une étude importante a été menée sur la désalinisation par la formation d'hydrates (McCormack and Niblock, 2000). Le réfrigérant utilisé est le R141b (Hydrochlorofluorocarbure). Le procédé fonctionne mais les rendements sont faibles à cause de la nécessité de filtrer les hydrates formés, du sel étant piégé dans les espaces interstitiels des complexes

d'inclusion. Il est à noter que le réfrigérant utilisé est un gaz à effet de serre et destructeur d'ozone dont l'interdiction est proposée pour 2030.

Les recherches se sont poursuivies conduisant à améliorer la production d'hydrates et à diminuer les coûts du procédé. Les taux d'élimination du sel se situent aujourd'hui entre 50 % et 93 %, encore trop faible pour la production d'eau potable (Cha and Seol, 2013; Karamoddin and Varaminian, 2014; Park et al., 2011). L'efficacité des procédés dépend du gaz utilisé (cyclopentane, R141b...) et des traitements supplémentaires appliqués (filtration, post-lavage, osmose inverse...). Ces post-traitements sont indispensables dans l'optique de produire de l'eau potable (Han et al., 2017).

L'utilisation du procédé de formation d'hydrates comme pré-traitement à l'osmose inverse est proposé et semble économiquement intéressant (Han et al., 2016; Lee et al., 2016).

Ce procédé est prometteur avec des coûts se rapprochant peu à peu de ceux des technologies commercialisées à l'heure actuelle. Cependant il doit encore être optimisé pour être fonctionnel à plus grande échelle (Linga and Clarke, 2017) . Les principaux verrous actuels restent :

- une cinétique de formation des hydrates relativement lente
- une limitation des performances due à une forte production de chaleur qui accompagne la formation des hydrates (réaction exothermique).

### 2.4.3 TRAITEMENT DES EFFLUENTS

L'utilisation des hydrates pour dépolluer les effluents industriels est une approche très récente. Elle est décrite en 4.3.2 page 29. Elle consiste à concentrer la pollution en formant des hydrates de gaz. Les hydrates sont ensuite dissociés pour récupérer d'une part le gaz qui sera ensuite réutilisé dans le procédé et d'autre part l'eau épurée.

Song et al (2016) ont mis en place un procédé basé sur cette approche pour extraire des métaux lourds (Chrome, cuivre, nickel et zinc) dans un effluent synthétique (matrice simplifiée). Pour former des hydrates, le gaz réfrigérant R141b a été utilisé. Ainsi le procédé est réalisé à pression ambiante et à une température de 4 °C. Après une étape de rinçage des hydrates, les auteurs observent un abattement de tous les métaux à des valeurs comprises entre 88 et 90%. Néanmoins de nombreux verrous persistent pour industrialiser cette méthode.

L'un des potentiels d'utilisation des hydrates se situent dans la décontamination des eaux industrielles fortement concentrées en sels. C'est le cas des eaux de production issues de l'industrie du pétrole ou du gaz de schiste. Ces eaux contiennent en effet de fortes concentrations en sel, des résidus d'hydrocarbures ou encore des métaux lourds. Fakharian et al., (2017) ont notamment montré qu'il était possible d'éliminer 80 à 85 % des composés minéraux dissous dans l'effluent en utilisant du gaz naturel compressé comme initiateur d'hydrates. En France, la société BGH s'intéresse à la décontamination des eaux de fracturation hydraulique (extraction des gaz de schiste). Ce procédé pourrait également s'adapter au traitement des lixiviats de décharges. Dans ce cas précis, le gaz issu de la dégradation des déchets pourraient être utilisé pour former des hydrates de gaz et ainsi permettre la concentration de la pollution. A notre connaissance, aucune étude scientifique n'a spécifiquement ciblée le traitement des lixiviats par les hydrates de gaz. Cette application nécessite donc une preuve de concept et un suivi expérimental. Elle reste donc très éloignée d'un déploiement industriel.

#### 2.4.3.2 POTENTIEL D'INDUSTRIALISATION

La société BGH développe plusieurs procédés visant à traiter l'eau à partir de la formation d'hydrate de gaz. Un prototype a été installé à l'école des mines de Saint Etienne (TRL 6) ; L'application première envisagée étant le traitement des effluents issus de la fracturation hydraulique.



## 2.5 BREVETS

Le brevet de BGH WO2017060456 (2017) décrit un procédé où la molécule hôte (ex : cyclopentane) est adsorbée sur un matériau hydrophobe et apolaire comme du charbon actif. L'innovation repose sur le fait que la surface de contact entre l'eau et la molécule hôte favorise la formation de clathrates et ne nécessite pas de mélangeur. Le gain économique revendiqué est de l'ordre de 72 à 76% sur l'ensemble du procédé. Le procédé nécessite 10 kWh/m<sup>3</sup> contre 45 kWh/m<sup>3</sup> auparavant. D'autre part, la cristallisation est très courte, de l'ordre de 2 minutes. Contre 80 minutes dans l'état de l'art ;  
Impureté traitée : 1mg/L à 500g/L

### Procédés Osmose directe/formation de clathrates hydrates

Ce procédé décrit dans le brevet WO2016156494 (2016) utilise la formation de clathrates hydrates pour diminuer les coûts de traitement par osmose directe.

L'osmose directe repose sur l'utilisation d'une membrane semi perméable et d'un agent osmotique concentré. L'agent osmotique (ex : NaCl, carbonate d'ammonium, bicarbonate d'ammonium...) provoque une pression osmotique qui permet à l'eau de traverser la membrane. L'eau est donc épurée mais mélangée à l'agent osmotique qu'il faut recycler. Actuellement les agents osmotiques utilisés sont recyclés en chauffant l'eau entre 60 et 100 °C, engendrant un coût énergétique important.

Le procédé développé repose sur la formation de clathrates à partir d'une molécule hôte telle que des gaz de faible masse moléculaire (O<sub>2</sub>, N, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Argon, krypton, Xénon...) des hydrocarbures halogénés ou des hydrocarbures gazeux (méthane, propane, éthane...)

Le cyclopentane et le cyclohexane sont privilégiés car la cristallisation peut se faire sous pression atmosphérique et à des températures supérieures à zéro degrés (7 °C pour le cyclopentane). Le cyclopentane n'est pas miscible dans l'eau et les clathrates hydrates formés ont une densité de 0,95, autrement dit, ils flottent sur la solution concentrée en agents osmotiques et peuvent donc être facilement séparés.

Une fois les clathrates formés, l'agent osmotique est concentré et peut donc être recyclé dans le procédé.

L'eau est extraite par fusion des clathrates et la molécule hôte peut à son tour être recyclée

### Limites

Ce procédé revendique le traitement de solutions aqueuses dont les concentrations initiales à traiter sont très importantes : de 1mg/l à 500 g/L. Ce procédé n'est pas adapté pour le traitement des micropolluants (concentration < mg/l) mais plutôt pour des effluents concentrés :

- Les eaux saumâtres
- Les lixiviats de décharges
- Les eaux de production pétrolière

Numéro brevet	Inventeurs	Titre / description	Date de publication
<b>WO2015162180 EP2937125 US2017044024</b>	Bruno Mottet  BGH	Procédé de traitement d'une solution aqueuse contenant des matières dissoutes par cristallisation de clathrates hydrates Ce procédé permet de produire simultanément de l'eau purifiée et des matières solides ou des solutions très concentrées en matières dissoutes.	2015
<b>WO2016156494 A1 EP3075713</b>	Bruno Mottet  BGH	Procédé de purification de l'eau par osmose directe et cristallisation de clathrates hydrates.  Installation pour la mise en oeuvre de ce procédé.	2016
<b>WO2017060456 A1</b>	Bruno Mottet  BGH	Procédé pour cristalliser des clathrates hydrates, et procédé de purification d'un liquide aqueux utilisant les clathrates hydrates ainsi cristallisés.	2017
<b>US9643866 B2</b>	Ju Dong Lee, Hyoung Jae Kim, Joung Ha Kim, Jae Il Lim	Method for treating water by using salt desorption process of gas hydrate	2017

## 2.6 CONCLUSION SUR LE POTENTIEL DES CLATHRATES HYDRATES

Les clathrates hydrates ou hydrates de gaz sont principalement étudiés pour la capture des gaz à effet de serre. Si des additifs permettent de diminuer la pression opérationnelle et de travailler à température ambiante, la capacité de stockage des hydrates est limitée. Actuellement, les procédés développés ne permettent pas de concurrencer les technologies conventionnelles telles que les amines. Parallèlement, les hydrates de gaz intéressent beaucoup pour leur capacité à concentrer les polluants. La désalinisation à partir d'hydrate de gaz est un débouché prometteur pour produire de l'eau potable mais les taux d'abattement du sel sont encore trop faibles (50 à 93% selon les procédés). Ces procédés de désalinisation pourraient s'intégrer comme pré-traitement avant l'osmose inverse pour augmenter la durée de vie des membranes coûteuses. Une autre approche consiste à traiter des effluents industriels contenant de fortes concentrations en sels, en hydrocarbures ou en métaux lourds. La société BGH s'intéresse à ce marché et a développé un pilote industriel (TRL 6 à 7) qui permettrait par exemple de traiter les effluents issus de la fracturation hydraulique. Une option envisagée est le traitement des lixiviats de décharge. Les hydrates de gaz ne sont cependant pas une solution pour traiter les éléments traces présents dans les effluents.

## 2.7 BILAN

Le Tableau 16 présente les procédés de traitement qui ont été identifiés comme les plus prometteurs pour une application dans le traitement des effluents.

**Tableau 16: Bilan des principales applications des clathrates hydrates dans le traitement des effluents**

Procédés de traitement	Polluants	Additifs/gaz	TRL	Performances
Capture des GES	CO2	THF	TRL 6	90% de capture
		TBAB	TRL 4/5	Formation de 43,4 kg d'hydrate par heure
Désalinisation pour la production d'eau potable	Sel	cyclopentane, R141b	TRL 4/5	Elimination du sel : 50 à 93%
Traitement d'effluents industriels à haute teneur en sel	Métaux lourds Résidus de pétrole	Cyclopentane	TRL 6/7	ND
	Métaux lourds	R141b	TRL2/3	Environ 90 %

## 3 Les éthers couronnes

### 3.1 HISTORIQUE

La découverte du premier polyéther macrocyclique est reportée par Lüttringhaus et al en 1937 lors de ses recherches sur la chimie des cycles. Cependant, ce n'est qu'en 1967 que Pedersen parvient à la synthèse d'un polyéther macrocyclique et à sa complexation avec un sel alcalin (Pedersen, 1967). Le dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane, plus trivialement nommé éther dibenzo-18-couronne-6, est le premier composé de la famille des éthers-couronnes (Figure 18).

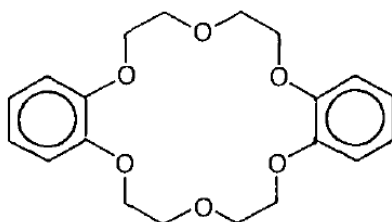


Figure 18 : polyéther macrocyclique dibenzo-18-couronne-6 obtenu par Pederson

Les éthers-couronnes sont donc des oligomères cycliques obtenus par répétition de l'unité éthylénoxy (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). A partir de sa première synthèse, Pedersen continue ses travaux avec la synthèse de 60 nouveaux composés, dans un but d'optimisation de la taille de cycle et de l'arrangement constitutionnel des atomes d'oxygène au sein de ces macrocycles (Figure 19) (Pedersen, 1987).

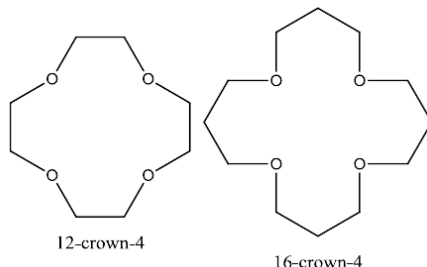


Figure 19 : Autres composés éthers-couronnes, 12-couronne-4 et 16-couronne-4

Il apparaît alors que ces composés montrent des propriétés extrêmement intéressantes pour la coordination sélective de métaux alcalins et alcalino-terreux. De plus, en jouant sur la longueur des chaînes aliphatiques, l'insertion d'hétéroatomes ou encore la fonctionnalisation du cycle, il est possible d'accéder à une large palette de propriétés et de jouer sur la sélectivité de ces molécules cages (Davis, 2001 ; Izatt, 1985, Hirakoa, 1992). Par ailleurs, les éthers-couronnes montrent une grande flexibilité : solubilité à la fois en milieu aqueux (fonction éther) et en milieu organique (groupements éthylène), réversibilité rapide de la chélation.

Depuis, les éthers-couronnes font l'objet de travaux de recherche intenses, tant concernant leur synthèse et celle de leurs analogues ou leur caractérisation physico-chimique, que concernant leurs multiples domaines d'application.

## 3.2 RELATIONS STRUCTURE/PROPRIETES

### 3.2.1 ÉTHERS COURONNES SIMPLES

Les éthers-couronnes sont utilisés pour leur capacité de complexation, par création de liaisons avec le cation des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les composés organiques ioniques ou polaires (thio-urée, semicarbazide, sels de diazonium ou acétonitriles) (Davis, 2011 ; Hirakoa, 1992). Ces molécules invitées sont ensuite logées au sein de la cavité du macrocycle hôte, via des interactions ion-dipôle entre le cation et les oxygènes chargés négativement au sein du squelette macrocyclique du polyéther. Ces liaisons sont sélectives et sont régies par les paramètres suivants :

- Concordance entre la taille de la cavité de la couronne et le diamètre du cation (Figure 20) ;
- Nombre d'atomes d'oxygène donneurs donc leur effet sur la topologie de la couronne ;
- La charge du cation.

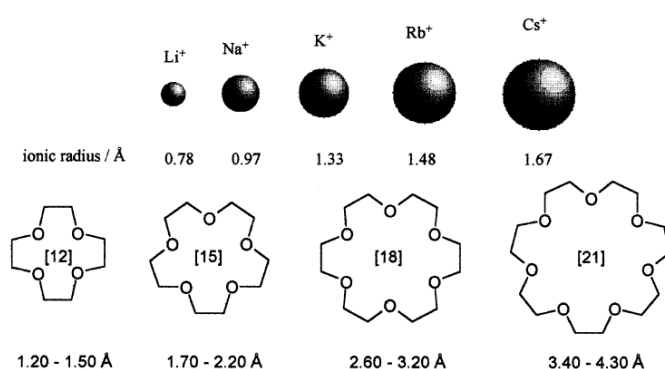


Figure 20 : Comparaison du rayon ionique des cations alcalins avec le diamètre de cavité des éthers-couronnes

Le paramètre le plus influent sur la sélectivité est évidemment la taille de la couronne. Celle-ci influence à la fois sur la capacité du cation ou de la molécule à loger dans la cavité, pour des raisons stériques, mais également sur la capacité du cycle chélateur à stabiliser électroniquement le complexe ainsi formé.

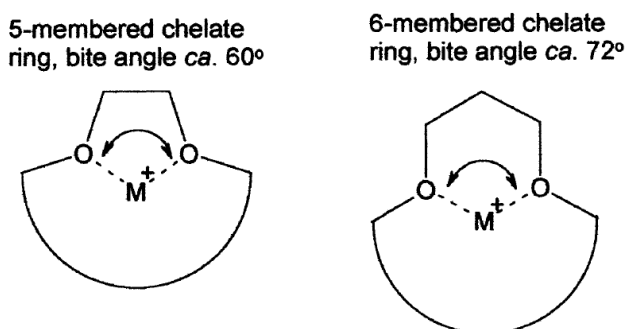


Figure 21 : Relation entre la taille de cycle et l'angle de morsure du ligand

Les éthers-couronnes peuvent donc être modulés en termes de taille de cycle suivant le cation cible qui doit être capté. Par exemple, l'utilisation du 15-couronne-5 permet la solvataion des ions Na>K>Cs>Li alors que son homologue 18-couronne-6 permet la solvataion des cations K>Cs>Na>Li (Lehn, 1975). En parallèle, l'arrangement des atomes donneurs d'oxygène influence sur la force de liaison

des cations avec les couronnes. Par exemple, le composé dicyclohexyl-18-couronne-6 ne présente pas d'affinité particulière pour le  $\text{Ca}^{2+}$  et une affinité croissante pour les ions  $\text{Hg}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ . Le composé dibenzénique lui correspondant quant à lui présente une affinité supplémentaire avec les ions argent. Les éthers-couronnes sont plutôt adaptés à la complexation des cations du groupe A, l'application aux cations du groupe B (métaux de transition) étant rendue difficile par les propriétés de l'oxygène. Les cations organiques peuvent également être complexés par certains éthers-couronnes. Par exemple le 18-couronne-6 forme des liaisons avec les ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ .

Les travaux autour de l'ajout d'hétéroatomes donneurs (N, S, P and Se) ou sur la fonctionnalisation des cycles ont permis un élargissement du champ d'application :

- Diversification des cations ou molécules invitées ;
- Reconnaissance plus rigoureuse des molécules ;
- Renforcement des liaisons hôte-invité.

### 3.2.2 ÉTHERS COURONNES ET HÉTÉROATOMES : AZA- ET THIOCOURONNES

Les mécanismes régissant la sélectivité des éthers-couronnes simples ayant été révélés rapidement par Pedersen, nombre de travaux se sont ensuite attachés à l'étude de l'introduction d'hétéroatomes dans les macrocycles. En effet, l'utilisation d'atomes d'azote ou de soufre s'est révélée intéressante, pour leur force basique (donneurs) plus faible que l'oxygène autant que pour les possibilités de substitution qu'ils offrent. Des composés à base de phosphore ou de sélénium ont également été étudiés (Davis 2011, Hirakoa, 1992).

#### 3.2.2.2 AZACOURONNES

Le terme azacouronne désigne un éther-couronnes ayant été modifié par l'ajout de groupement(s)N-H (Figure 22).

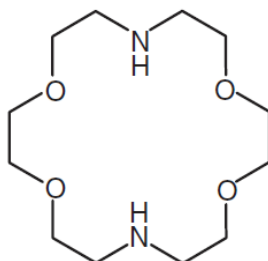
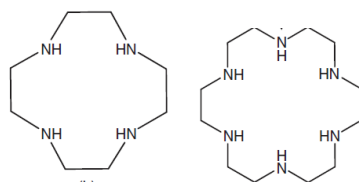


Figure 22: diaza-18-couronne-6

Dans un premier temps, l'ajout d'azote a permis de jouer sur les constantes de liaison des éthers cycliques avec les cations métalliques. Par exemple, le  $\log K_{\text{liaison}}$  du composé 18-couronne-6 avec le potassium  $\text{K}^+$  est de 6.1 alors qu'il est de 3.9 avec le monoaza-couronne correspondant (liaison plus faible).

Ensuite, l'utilisation d'azote a également permis d'élargir le champ d'application des couronnes simples, en permettant la complexation avec des cations de métaux lourds. Par exemple, des complexes de diaza-18-couronne-6 et Cu, Co, Ni, Zn, Cg, Hg ou encore Pb ont été reportés dans la littérature (Bu, 1997).

Si la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote est complète, on parle de cyclène. Il est ainsi possible d'obtenir tous les aza-homologues des éthers couronnes. Parmi ceux-ci, les tétraaza-12-couronne-4 et l'héxaaza-18-couronne-6 sont les plus communément utilisés (Figure 23) :



**Figure 23 : tétraaza-12-couronne-4 et hexaaza-18-couronne-6**

Les molécules ainsi formées sont très basiques et permettent la complexation de métaux de transition (Cu, Hg, Pd, Pt notamment) mais également des lanthanides et des actinides (Arpadjan, 1986). Enfin, certains de ces composés permettent de complexer deux cations, pour une stœchiométrie intéressante 2 :1.

### 3.2.2.3 LES AUTRES HETEROATOMES

#### Thiocouronnes

En parallèle, certaines études se sont attachées à la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre, du fait de sa plus grande taille et plus faible basicité (Baumann, 1999). De même que dans le cas des azacouronnes, les atomes d'oxygène peuvent être partiellement ou entièrement substitués.

Ces substitutions permettent d'ajuster la sélectivité des couronnes envers les cations ciblés. Par exemple, en comparaison au dicyclohexyl-18-couronne-6, sélectif pour le potassium et l'argent, le thio-correspondant doublement substitué permet de renforcer l'affinité pour l'argent par rapport au potassium. Ce changement de sélectivité peut être expliqué par la propension sur soufre à former des liaisons covalentes de coordination, ce qui engendre une plus grande directionnalité.

#### Autre hétéroatomes

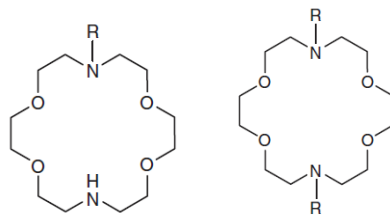
Enfin, des travaux sur la substitution des atomes d'oxygènes par des atomes de sélénium, de tellure ou de phosphore sont également à reporter et ont montrés des résultats encourageants pour la complexation de métaux de transition.

Ainsi, avec la diversification des atomes donneurs au sein du cycle, et leur influence sur la taille de cycle et sa topologie, il a été possible d'élargir le champ des composés invités aux métaux lourds et métaux de transition, puis aux éléments IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIIIA et VIIB. De plus, des travaux reportent également la complexation de différents sels organiques.

### 3.2.3 ÉTHERS COURONNES FONCTIONNALISÉS

#### 3.2.3.2 LARIATSMONO- ETDIBRACCHIAUX

Les lariats sont des dérivés d'éthers-couronnes où un ou deux des oxygènes du cycle sont remplacés par des atomes d'azotes, à partir desquels une ramification se forme (Figure 24) (Gokel, 1988 ; Gokel, 1992). Les nouveaux groupements chimiques ainsi ajoutés sont susceptibles d'augmenter l'indice de complexation de l'ion et la force de la liaison métal-cycle par rapport aux aza-homologues.

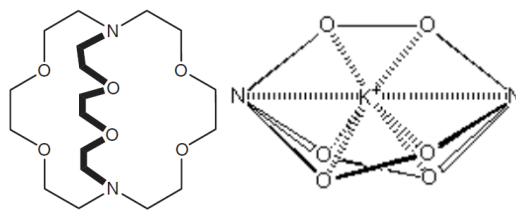


**Figure 24 : Exemples de lariats mono- et dibracchiaux**

Dans le cas de lariats monobracchiaux, le cation est stabilisé entre le plan médian du cycle et la ramification. Ainsi, il est intéressant d'ajouter à ces groupements des atomes susceptibles de stabiliser l'hôte, comme des groupements éthers non cycliques (oxygène donneur). Pour les lariats dibracchiaux, les groupements choisis sont généralement identiques et placés en position para de la couronne. Certaines études reportent enfin la synthèse de cycles encore plus substitués. Cependant il est à noter que plus le degré de substitution est important, plus la sélectivité sera forte et la configuration du couple lariat/métal influencée.

### 3.2.3.3 CRYPTANDS

Du fait de la flexibilité de leur squelette macrocyclique, les éthers couronnes et dérivés peuvent s'étendre ou se contracter dans une certaine mesure et accueillir des composés de rayons différents (dans gamme spécifique). Ainsi, pour certaines applications, des travaux ont eu pour objectif d'améliorer significativement la sélectivité en rigidifiant les molécules hôtes (Lehn, 1975). Ceci passe par la synthèse de composés tricycliques et tridimensionnels, capables d'encapsuler les composés invités: les cryptands (Figure 25).



**Figure 25 : [2,2,2]cryptand**

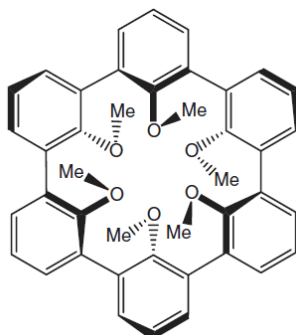
Les cryptands sont formés de trois chaînes reliées entre elles par deux atomes d'azote à leur extrémité. Lors de la complexation d'ions de diamètres important, comme le potassium qui ne peut pénétrer dans la cavité du [2.2.2]cryptand, les chaînes s'écartent légèrement pour former une couronne (Figure 25).

La configuration des cryptands et leur grande sélectivité engendrent des constantes de complexation largement supérieures à celle obtenues avec leurs homologues simples d'éthers-couronnes pour les métaux alcalins ou alcalino-terreux. De même que pour les éthers-couronnes simples, les propriétés peuvent être améliorées par l'ajout d'hétéroatomes ou de groupements ramifiant. En revanche la complexité de leurs chaînes les rend moins efficaces en milieu aqueux qu'en milieu organique. A noter que leur coût de synthèse est très important, freinant ainsi leur potentiel d'application au niveau industriel.



### 3.2.3.4 SPHERANDS

Les sphérands sont la dernière catégorie des dérivés d'éthers-couronnes, et de loin les composés les plus sélectifs. Ces composés sont très similaires de cryptands à cela près que leur synthèse fait intervenir des chaînes pré-organisées, de sorte à ce que le système formé corresponde parfaitement à la forme de l'hôte ciblé (Davis, 2011 ; Hirakoa, 1992).



**Figure 26 : Sphérand à motif aromatique**

Les possibilités sont alors infinies : augmentation du nombre de cycles aromatiques, combinaison à des éthers-couronnes simples (hémisphérands), combinaison à des cryptands (cryptosphérands) etc., sont reportés dans la littérature, pour une optimisation poussée de la sélectivité et un ciblage quasi-parfait du composé invité.

### 3.2.3.5 SUPPORTS

Il est à noter que l'utilisation des éther-couronnes pour l'extraction liquide-liquide est sujette à de nombreuses limitations comme des temps de séjours longs, l'utilisation de grandes quantités de solvant organique et la séparation difficile due à la formation d'émulsions par exemple. Ainsi, ces composés sont rarement utilisés sous forme libre mais plutôt sous forme supportée (extraction solide-liquide). Les supports rencontrés dépendent bien évidemment de l'application et permettent de conférer des propriétés particulières aux éthers ou au matériau plus généralement (porosité, acidité/basicité, influence stérique, force des liaisons...), mais également de simplifier les procédés de mise en œuvre (rapidité, régénération des composés, fonctionnement en continu). Parmi eux, on retrouve le plus communément les supports silice, les résines de type amberlite, le charbon actif, le chitosane ainsi qu'une gamme très large de polymères. Enfin, ces supports peuvent être mis en œuvre sous forme de disques, de films ou encore de colonnes.

Un certain nombre d'études porte sur les possibilités de régénération des éthers-couronnes supportés, et démontrent la facilité de décomplexation des systèmes étudiés :

**Tableau 17 : Potentiel de régénération de quelques éthers couronne supportés**

Type d'éther couronne	Support	Cation	Mode et efficacité de régénération	Références
Thio-couronne	Colonne SPE	Ag	HNO <sub>3</sub> , 92-100%	(Saad, 2006)
Dibenzo-18-couronne-5	Cellulose	Cu, Pb, Ni, Zn, Cd	CaCl <sub>2</sub> , 80%	(Fakhre, 2018)
Benzo-15-couronne-5	Cellulose+chitosan	Cd, Zn	-	(Mututuvari, 2014)
N-2-(4-amino-1,6-dihydro-1-méthyl-5-nitroso-6-oxopyrimidinyl)-15-crown-5	Charbon actif	Cu	EDTA, 85%	(Godino-Salido, 2014)
Aza-thio-couronne	p(GMA-O) et p(GMA-S)	Ag	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 98%	(Van De Water, 2020)
Dibenzo-18-crown-6 ; dibenzo-21-crown-7 ; di-tertbutyl-benzo-18-crown-6	Polymère d'inclusion	Cs	HCl, 99%	(Awuala, 2014)
Dibenzo-18-couronne-6	Polymère sulfonique	Sr, Na	HNO <sub>3</sub> , -	(Foos, 1995)

### 3.2.3.6 CONCLUSION

En résumé, depuis la découverte des éthers-couronnes, l'intérêt n'a cessé de croître pour ces composés. La littérature s'est enrichie de travaux visant à l'optimisation de ces macrocycles, d'abord en ajustant le diamètre de la cage, le nombre et la disposition des atomes d'oxygènes, puis des hétéroatomes (N, S, Se, P...) et enfin la fonctionnalisation plus ou moins poussée des cycles. Ces ajustements donnent alors lieu à une gamme de composés dont la sélectivité est croissante :

Ethers-couronnes < hémisphérands < cryptands ~ cryptasphérands < hémisphérands < sphérands

**Tableau 18 : Liste de cations traités par les éthers-couronnes**

Type d'éther-couronne	Cations traités
Éthers-couronnes simples	Alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Li, Cs, Sr, Ba) ; Pb ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Aza- et thiocouronnes	Alcalins et alcalino-terreux ; métaux de transition (Cu, Co, Ni, Zn, Hg, Pb, Pd, Pt)
Autres hétéroatomes	IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIIIA, VIIIB
Lariats, cryptands, sphérands	Mêmes cations mais sélectivité accrue

### 3.3 APPLICATIONS ACTUELLES

Les applications concernant les éthers-couronnes sont très variées, de la chimie à la biologie. Leur pouvoir de coordination a été utilisé en catalyse chimique ou pour l'extraction liquide/liquide aux interfaces eau/phase organique. Leurs versatilités en termes de solubilité et de transport en font de bons candidats pour une utilisation en détection (Li, 2017), dans les électrodes sélectives ou comme ionophores (Wei, 2015). Fonctionnalisés en sphérands, la rigidité induite est intéressante dans des applications de séquestration (Morrison, 2017).

Les éthers-couronnes sont également utilisés pour la séparation/purification sélective des métaux précieux dans les procédés miniers (Terres-Rares, métaux du groupe platine : PGMs et cuivre) (Izatt, 2009 ; Sun 2015 - Figure 27). Cette solution est en outre développée par IBC Advanced Technologies Inc depuis 2016 : le pilote SuperLig®.

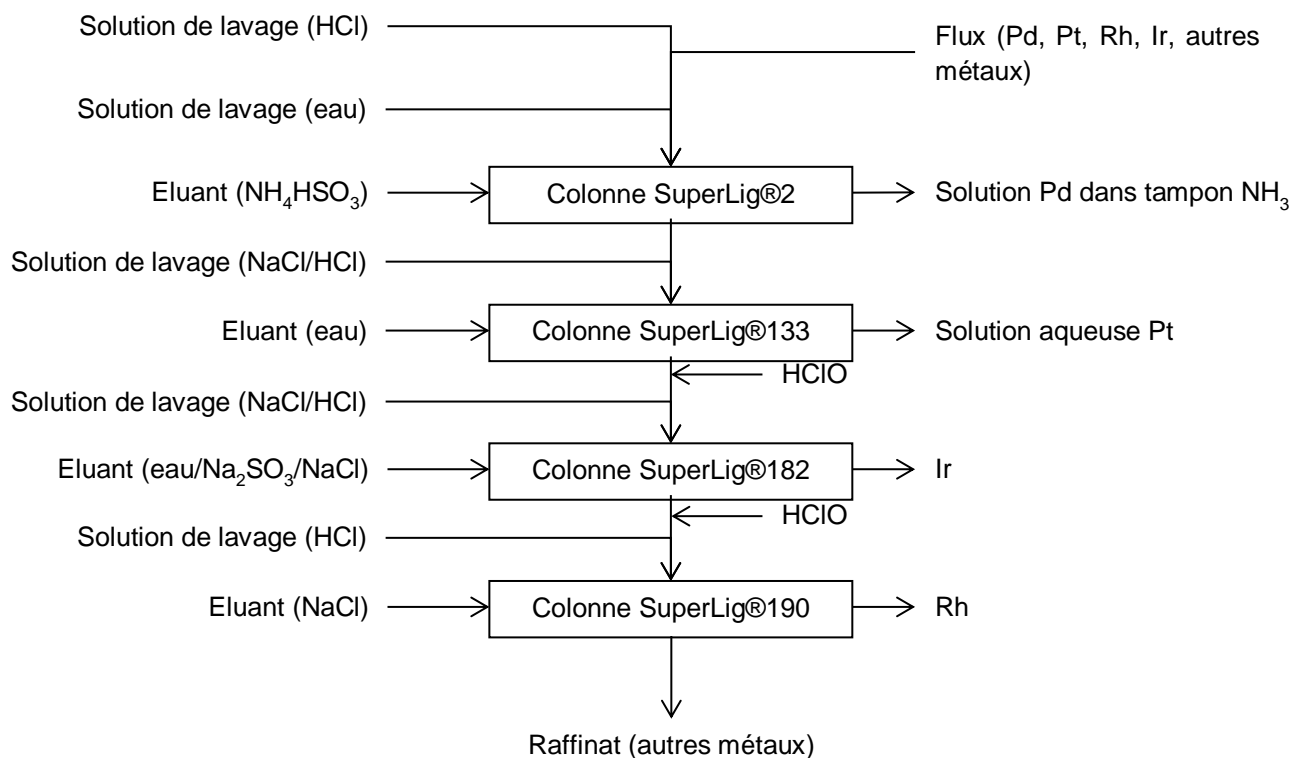


Figure 27 : Procédé à base d'éthers-couronnes pour la récupération sélective et quantitative de PGMs

### 3.4 APPLICATION POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Le traitement des effluents n'est pas le champ d'applications principal des éthers-couronnes en particulier en raison de leur coût. Néanmoins des domaines particuliers comme le secteur nucléaire développent l'utilisation de ces molécules. A noter également quelques applications pour la récupération de métaux stratégiques.

### 3.4.1 NUCLEAIRE

Les éthers couronnes montrent un potentiel intéressant pour le secteur du traitement des déchets nucléaires. De nombreux travaux s'intéressent aux capacités d'absorption sélective des ions tels que le Cs puisque ces molécules cages possèdent des cavités particulièrement bien adaptées aux rayons ioniques de l'élément radioactif (Antonio, 2009 ; Mohapatra, 2009 ; Dietz, 1996). Difficiles à capter puisqu'ils entrent en compétition avec un grand nombre de cations monovalents, ces ions hautement contaminant (longue durée de demi-vie ; mobilité dans les aliments, l'eau et les tissus musculaires en raison de ces similitudes avec le potassium) constituent un véritable challenge dans le domaine du traitement des déchets. Parmi les méthodes de décontamination développées, l'extraction solvant montre une efficacité de séparation des ions Cs prometteuse, néanmoins le coût des molécules est prohibitif et évite tout développement à grande échelle.

Des voies alternatives d'extraction ont été mises au point. On peut citer notamment les membranes polymères greffées d'éther couronnes avec effet séparateur.

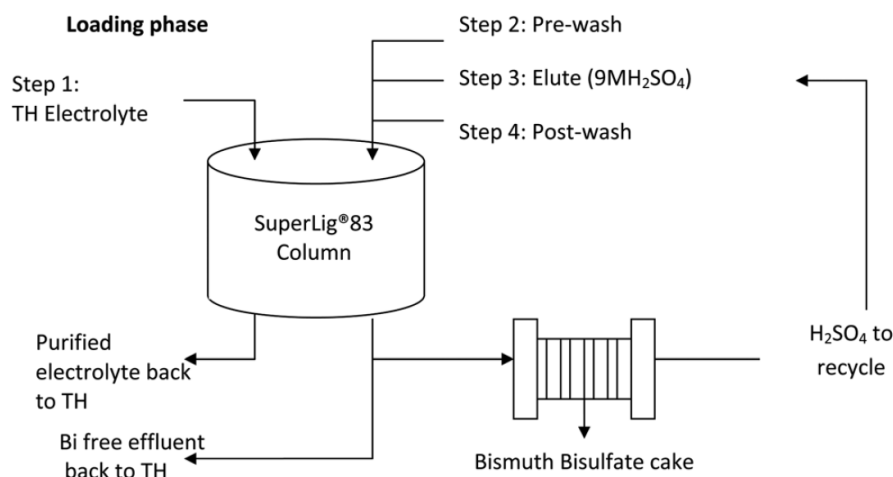
Mohapatra et al. (2009) ont par exemple étudié l'efficacité de telles membranes pour remédier le césium contenu dans une solution d'acide et ont démontré que le système est stable jusqu'à une concentration de 1 M d' $\text{HNO}_3$ . Cette solution pourrait donc être intéressante pour la pré-concentration d'effluents faiblement acides contenant des radio-éléments.

Awal et al. (2014) ont cherché à réduire les coûts sans nuire à l'efficacité de sorption du Cs. Leurs travaux sur le DB24C8 (famille éther couronnes : dibenzo-24-couronne-8 éther) supporté sur silice mésoporeuse permet d'atteindre une capacité d'adsorption élevée du césium de 77,70 mg/g, capacité conservée lors des tests réalisés en présence d'une concentration élevée en Na et K simulant les eaux contaminées de Fukushima. Afin de réduire les coûts, ils ont également évalué l'impact des cycles de régénération (élution par HCl) sur les propriétés de l'adsorbent et ont démontré qu'elles restent similaires jusqu'à 5 cycles avec une efficacité de régénération de 99%. S'ils concluent sur l'aspect positif de ces résultats, ils n'en demeurent pas moins que les effluents chimiques radioactifs produits lors des régénérations (acide et eaux de rinçage) tout comme l'adsorbant lui-même contaminé, vont constituer de nouveaux déchets chargés en Cs à prendre en charge.

Enfin, la compagnie IBC développe une solution de traitement des eaux contaminées par des éléments radioactifs. Ainsi, IBC a pu démontrer l'efficacité de ses colonnes de traitement SuperLig® à base d'éthers-couronnes sur le captage du césium et du strontium des eaux contaminées de Fukushima Daiichi, dans le cadre du projet « Validation of Technologies for Contaminated Water Management », dans la catégorie « Demonstration project for seawater purification technologies ».

### 3.4.2 TRAITEMENT DES EFFLUENTS MINIERES

L'utilisation des éthers-couronnes pour la séparation sélective des métaux précieux dans les procédés miniers (3.3) a été initiée et commercialisée par Izatt, Bradshaw et Christensen dans les années 1990, avec la création d'IBC Advanced Technologies Inc. Depuis, d'autres solutions ont été mises au point par IBC concernant l'utilisation des éthers-couronnes pour la purification des effluents miniers, principalement les électrolytes. Ainsi, ces molécules cages peuvent être utilisées pour la récupération du bismuth dans les électrolytes de cuivre, ce qui permet la production d'un cuivre métallique de grande pureté (Izatt, 2015). Le procédé commercialisé permet le traitement de 3 100 kg de Bi par mois (Figure 28). La capacité maximum de stockage dans la colonne est de  $0,18 \text{ mmol}_{\text{Bi}} \cdot \text{kg}^{-1}$ , soit une capacité de stockage de 17,9 kg de Bi par cycle (pour un volume utile de colonne de 973 L).



Reproduction de [Izatt, 2015].

**Figure 28 : Procédé de purification d'un électrolyte de Cu par des éthers-couronnes**

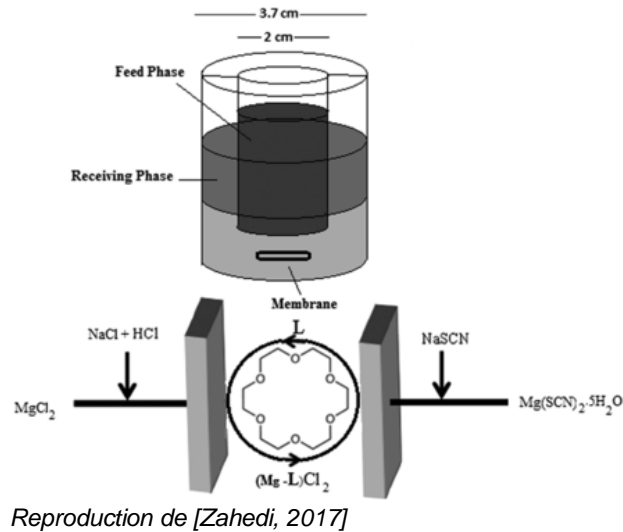
Par ailleurs, IBC commercialise également une solution à base d'éthers-couronnes (SuperLig®) permettant la purification d'acide sulfurique commercial par complexation des impuretés (mercure).

### 3.4.3 TRAITEMENT DE L'EAU

La sélectivité des complexes à base d'éther couronnes est aussi exploitée pour le traitement des eaux usées. En 2003, Swarts et al. ont par exemple contribué à développer une technologie d'affinage pour l'élimination du sodium contenu dans les eaux à l'aide d'éther couronnes greffés (dendrimère<sup>9</sup>) sur une membrane d'élastomère (benzo-15-couronne-5-éthers fonctionnalisés avec un groupe aldéhyde, nitro, amino, alcool, halide ou acide carboxylique) (Swarts, 2003). Le but de leur étude était de proposer une technologie réversible et économiquement intéressante pour un développement industriel qui viendrait en complément des procédés membranaires existants. Ils ont ainsi pu démontrer un rendement d'épuration des cations Na<sup>+</sup> de 76-92 % en un seul cycle pour un petit volume de solution (10 mL à 0,2 mg/L à 50-60°C). Ils ont également pu éprouver la répétabilité sur 10 cycles sans perte d'efficacité d'extraction. La capacité de piégeage du système reste néanmoins encore faible 1,5 g/m<sup>2</sup>, pour des traitements à plus grande échelle. Le potentiel de ce type d'arrangement est dans tous les cas important puisque, non seulement, la capacité de piégeage peut être augmentée avec des dendrimères de générations plus élevées mais aussi parce que le type de fonctionnalité peut être adapté pour capter d'autres cations comme les métaux lourds.

Quelques études préliminaires concernent la récupération de métaux dans les eaux salées ou eaux saumâtres d'osmose inverse. En particulier les travaux de Zahedi et al. peuvent être cités. Le groupe de recherche étudie le potentiel des éthers-couronnes pour l'extraction des éléments stratégiques dans l'eau de mer et les eaux issues des procédés de désalination. En 2017, Zahedi et Gashemi ont par exemple étudié l'extraction du Mg<sup>2+</sup> via une membrane liquide avec du 18-couronne-6 et du dibenzo (DB)-18-couronne-6. Les résultats sont encourageant mais encore très loin d'un transfert industriel (Zahedi, 2017).

<sup>9</sup> Les dendrimères sont des polymères « sophistiqués » qui possèdent une structure ramifiée reprenant la forme d'un arbre. Les ramifications permettent d'augmenter de manière exponentielle la capacité de charge des éthers couronnes sur le support. Les dendrimères sont classés par génération, ce qui se réfère au nombre de cycles répétés.



**Figure 29 : Extraction liquide-liquide du  $Mg^{2+}$  contenu dans une eau saumâtre**

### 3.5 INFLUENCE DE LA MATRICE SUR L'EFFICACITE DE TRAITEMENT

La stabilité et la sélectivité des complexes sont guidées par les interactions du cation avec à la fois le ligand et le solvant. En milieux aqueux, la sélectivité des ligands est réduite par rapport à du fait du caractère polaire de l'eau (Patai, 1980). En effet, dans un solvant moins polaire, les interactions électrostatiques entre cation et ligand seront accentuées.

Le pH du milieu est également un paramètre important et peut être utilisé comme facteur d'orientation, par exemple lors du transport d'ion  $Na^+$  d'une phase acide à une phase basique à travers une membrane liquide (Hirakoa, 1992). Certains éthers-couronnes sont également photo-réactifs, ce qui peut également être utilisé pour le transport d'ions. Enfin, la température peut également être utilisée comme facteur orientant dans certains cas. Néanmoins, la polarité du milieu semble être le facteur le plus influent.

### 3.1 INFORMATION TOXICOLOGIQUE

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude toxicologique sur les éthers couronnes de manière générale.

En ce qui concerne la toxicologie aiguë, quelques études ont été menées dans les années 1970-1980 sur la toxicité de certains composés vis-à-vis de bactéries (E. Coli), de la souris, du rat, du lapin ou encore du chien (Arenaz, 1989 ; Gad, 1978 ; Leong, 1974). Pour chacune des études, les éthers couronnes testés montrent une influence à court terme sur l'animal (tremblements, convulsion, vomissements, faiblesse musculaire...) avec un effet réversible une fois la dose supprimée.

En ce qui concerne la toxicologie chronique en revanche, les données sont très disparates, comme le montre le Tableau 19 dans lequel ont été renseignés les principales données (lorsque disponible) pour un petit échantillon d'éthers couronnes.

**Tableau 19 : Données de sécurité pour quelques éthers couronnes**

Composé	Oral DL <sub>50</sub> (mg/kg)	Cancérogénicité	Toxicité pour reproduction	Toxicité écologique
18-couronne-6	525 – Nausée, vomissements	Pas de données	Pas de données	<u>Toxicité</u> : pas de données <u>Persistance</u> : pas de données <u>Potentiel de bioaccumulation</u> : pas à prévoir
Benzo-12- couronne-4	Pas de données	Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.	Pas de données	Pas de données NB : L'évaluation du caractère PBT / vPvB n'est pas disponible car l'évaluation de la sécurité chimique n'est pas requise / n'est pas menée
Dibenzo-24- couronne-8	Pas de données	Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.	Pas de données	Pas de données NB : Cette substance/ce mélange ne contient aucun ingrédient considéré comme persistant, bio-accumulable et toxique (PBT), ou très persistant et très bio-accumulable (vPvB) à des niveaux de 0,1% ou plus.
Dicyclohexano- 18-couronne-6	176 – perte de poids, tremblements, convulsions	Pas de données	105 mg/lg (21 jours) – modification de l'embrayon	Pas de données
Cyclène	Pas de données	Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.	Pas de données	Pas de données - L'évaluation du caractère PBT / vPvB n'est pas disponible car l'évaluation de la sécurité chimique n'est pas requise / n'est pas menée
1-aza-12- couronne-4	Pas de données	Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.	Pas de données	Pas de données

Ce tableau montre que la toxicité de cette famille de molécule dépend inévitablement de la nature du composé aussi bien pour la toxicité chronique sur les organismes que pour la toxicité sur l'environnement. Le tableau met surtout en évidence que les données toxicologiques sur les éthers couronnés sont très peu souvent disponibles, et qu'une étude plus rigoureuse et approfondie devrait être menée au vue de l'intérêt grandissant pour l'utilisation de ces composés dans divers domaines (désalinisation de l'eau, séparation des terres rares, traitement des effluents radioactifs).

### 3.2 PRODUCTIONS INDUSTRIELLES ET PRIX DU MARCHÉ

Le niveau de maturité des technologies mettant en œuvre les éthers-couronnés reste plutôt à un stade prospectif avec seulement quelques unités pilotes laboratoires identifiées. Peu voire aucune information économique n'est mentionnée dans les études disponibles. A titre informatif, les prix du marché pour les produits de laboratoire utilisés dans les synthèses sont indiqués dans le Tableau 20.

En l'absence de réponse de la société IBC concernant ces tarifs, les coûts du procédé développé reste inconnu.

**Tableau 20 : Prix indicatifs des familles d'éthers-couronnés (produits de laboratoire)**

Catégories	Nb C	Formule	Prix (€/g)	Catégories	Nb C	Formule	Prix (€/g)
Simples	8	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	16,2	Fonctionnalisés	9	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	149
	10	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	7,0		11	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>x</sub>	128
	12	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	5,8		11	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub>	312
	14	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	24,4		13	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>6</sub>	447
	16	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	33,6		14	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub>	204
Dibenzo/Dicyclo	18	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	178		15	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	138
	20	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	12		15	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	903
	20	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	98		16	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>14</sub>	5 510
	22	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	53		16	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>	374
	24	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub>	293,2		18	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	832
	28	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>10</sub>	40	20	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub>	378	
Aza	8	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	227	28	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	54,2	
	10	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	128	Aza fonctionnalisés	16	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	1264
	12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub>	204		16	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	352
Cyclen	8	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	760		19	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83,4
	12	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub>	1 450		26	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66
Diaza	8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 000	28	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	3 670	
	10	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	187	Cryptands	18	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	550
	11	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub>	78		22	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	134
	12	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	181	Thio	6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	230

Prix indicatif sur [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) - Janvier 2018



### **3.3 START UP INNOVANTES**

S'il existe des développements en cours concernant l'utilisation des éthers-couronnes comme solution de traitement des effluents aqueux (autres que nucléaire), aucune communication n'a permis de les identifier lors de cette étude.

### **3.4 BREVETS**

Une recherche de brevets a été menée concernant l'utilisation des éthers-couronnes et/ou la reconnaissance moléculaire. Sur 1 700 brevets de l'EPO (European Patent Office) disponibles, seuls quelques-uns concernent le traitement des effluents. Ils sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 21 : Liste des brevets concernant les éthers couronnes**

Numéro brevet	Inventeurs	Titre / description	Date de publication
<b>US8715505(B2)</b>	T. C. Kipenny, L. C. Sengupta, C. S. Badorrek	Méthode pour désaliniser l'eau à l'aide éther couronnes	2013
<b>WO2013000567</b>	A.I.Al-Sarra, F. K. Alanazi, A. A.Radwan	Dérivé de chitosane, procédé pour sa préparation et son utilisation comme agent adsorbant	2013
<b>EP0433175(A1), P0433175(B1), CA2031749(A1), CN1053859(A), FI906107(A), FR2656150(A1)</b>	<i>COGEMA</i> J. Foos, M. Lemaire, A. Guy, V. Guyon, R. Chomel, A. Delosge, P. Doutreluingne, H.Le Roy	Process for recovering plutonium IV by means of a crown-ether	1991
<b>US5702608(A), FR2707416(A1),FR2707416(B1), GB2294800(A), GB2294800(B)</b>	<i>GENERALES DES MATIERES NUCLEAIRES</i> J. Foos, A. Guy, M. Lemaire, B. Leclere, G. Le Buzit, P. Doutreluingne	Process and installation for the decontamination of radioactive nitric effluents containing strontium and sodium	1997
<b>JP2014138923(A)</b>	<i>TOSHIBA CORP</i> S. Takahashi, N. Tsuchiya, Y.Nagamori	Pollutant remover and method for manufacturing the same as well as pollutant removal structure, pollutant removal method, and pollutant removal apparatus using the same	2014
<b>CA2944642(A1),CN106458962(A), EP3126343(A1), FR3019547(A1), JP2017520667(A), US2017044142(A1)</b>	V.Huc, P.Viel, E. Shilova	Nouveaux complexes pour la séparation de cations	2015
<b>CN103949221, CN103949221(A)</b>	X. Ding; C. Xu	Synthetic method of chitosan crown ether material for uranium adsorption	2014
<b>US5344624(A)</b>	<i>COGEMA</i> J. Foos, M. Lemaire, A. Guy, V. Guyon, R. Chomel, A. Delo Ge Andre, P. Doutreluingne, H. Le Roy	Method for recovering with the aid of a crown compound plutonium (IV) present in solutions, such as aqueous effluents, concentrated solutions of fission products and concentrated solutions of plutonium	1994
<b>CN106830262(A)</b>	<i>AUBON ENV PROT CO LTD</i> J. Liu	Heavy metal ion chelating agent for treating electroplating wastewater and preparation method and application of heavy metal ion chelating agent	2017
<b>CN105080497(A)</b>	Q. Ma, H. Liu, F. Meng, M. Bai, J. Yan Jilong, X. Gao, Q. Jia	Novel crown ether modified cellulose adsorbent capable of adsorbing heavy metals	2015

<b>CN103055816(A)</b>	Y. Gand, L. Yuxiao, B. Feifei, W. Jichao, W. Jianchen, C. Jing	Novel class of calixarene crown ether bond-type silicon-based adsorption materials and preparation method thereof	2012
<b>US7291316(B2)</b>	<i>BATTELLE ENERGY ALLIANCE, LLC</i> D. H. Meikrantz, T. A. Todd, C. L. Riddle, J. D. Law, D. R. Peterman, B. J. Mincher, C. A. McGrath, J. D. Baker	Cesium and strontium extraction using a mixed extractant solvent including crown ether and calixareneextractants	2007
<b>JP2011208234</b>	<i>SUMIMOTO METAL MINING CO</i> A.Sachihiro, H. Takashi, Y. Yohei	Method for recovering bismuth in copper electrolyte	2011
<b>KR20100036672(A)</b>	<i>LS NIKKO COPPER INC</i> H. H. Ki	Bismuth resin column of a molecular recognition technology system	2010
<b>US5179213(A)</b>	J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, V. B. Christensen, R. L. Bruening	Macrocyclic ligands bonded to an inorganic support matrix and a process for selectively and quantitatively removing and concentrating ions present at low concentrations from mixtures thereof with other ions	1993
<b>US5120443</b>	R. L. Bruening, B. J. Tarbet, R. M Izatt, J.S. Bradshaw	Processes for removing, separating, and concentrating Rhodium, Iridium and Ruthenium from solution using macrocyclic and non-macrocyclic polyalkylene-polyamine-containing ligands bonded to inorganic supports	1992
<b>US5179213(A)</b>	J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, V. B. Christensen, R. L. Bruening	Macrocyclic ligands bonded to an inorganic support matrix and a process for selectively and quantitatively removing and concentrating ions present at low concentration from mixtures thereof with other ions	1993
<b>US4943375(A)</b>	J. S. Bradshaw, M. R. Izatt, R.L. Bruening, J. J. Christensen	The process of separating a selected ion from a plurality of other ions in a multiple ion solution by contacting the solution with a macrocyclic ligand bonded to silica which selectively complexes with the desired ion	1990

Parmi ces brevets ayant recours à l'utilisation des éthers-couronnes pour le traitement des effluents aqueux, la majorité concerne le traitement d'effluents radioactifs et le captage d'éléments tels que le césium. Il apparaît que peu de brevets sont publiés concernant les éthers-couronnes pour le traitement d'effluents autres que les effluents nucléaires.

Cependant le brevet US8715505(B2) mérite d'être abordé puisqu'il concerne l'utilisation des éthers-couronnes greffés sur support charbon pour la désalinisation de l'eau de mer. L'eau de mer est directement introduite dans des réservoirs contenant le matériau éponge carboné. Les cinétiques de diffusion étant plutôt rapide, la séparation du sel de l'eau est efficace avec un abaissement de la salinité de 33 000 ppm à 5 000 ppm.

A noter également, le brevet US5179213(A) de Bradshaw et al. qui semble poser les bases des technologies SuperLig® proposées par IBC pour la séparation des Terres-Rares ou la purification des électrolytes (procédés miniers). Ce brevet traite d'un procédé sélectif et quantitatif de dépollution d'une solution aqueuse par un système éther-couronne supporté sur gel de silice, mise en œuvre sous forme de colonne dans laquelle passe l'effluent. Les cations cibles sont ici le plomb  $Pb^{2+}$  et le magnésium  $Mg^{2+}$ . Il apparaît que le système présenté permet d'abaisser la concentration en  $Pb^{2+}$  de 207 ppm à 30 ppb pour une solution de 50 mL et de 10 ppm à 30 ppb pour une solution de 250 mL. Enfin, il est possible de récupérer 99% du Pb complexé par un lavage de la colonne de silice avec 25mL d'EDTA.

Il en est de même pour le brevet US5120443 dans lequel divers ligands dont des éthers-couronnes sont supportés sur des colonnes de silice et utilisés pour la récupération du rhodium, iridium and ruthénium contenus dans des solutions aqueuses. Dans le brevet, 100 mL de solution (100 ppm Rh, 100 ppm Ru, 100 ppm Ir, 100 ppm Pt, 100 ppm Pd, 10 000 ppm Cu et 20 000 ppm Fe) sont transférés dans une colonne silice/éther-couronne. Le passage d'une solution de thiourée permet la récupération de 98% du Rh et du Ru et l'absence de toute trace de Pt, Pd, Ir, Fe ou Cu dans la solution de récupération. De même, le passage d'une solution de  $(NH_4)_2SO_4$ , permet la récupération quantitative et sélective de l'iridium.

### **3.5 CONCLUSION SUR LE POTENTIEL DE LA MOLECULE**

Les éthers-couronnes trouvent peu d'applications dans le domaine du traitement des effluents. La majorité des recherches porte sur la synthèse de nouvelles molécules et leur affinité à capter les ions mais les études sont rarement poussées à l'échelle pilote. Quelques travaux montrent le potentiel intéressant des éthers-couronnes greffés sur supports pour des applications de niche comme le traitement d'effluent nucléaire ou minier. Les performances des dispositifs demandent néanmoins à être confirmées par des essais en routine et sur des installations pré-industrielles puisque les capacités de traitement des pilotes identifiés dans l'étude dépassent rarement le litre.

Il est important de souligner les bonnes performances de récupération des métaux stratégiques du dispositif IBC (colonne de capacité 1 m<sup>3</sup>) pour des applications hydrométallurgiques (milieu chargé en métaux). IBC propose également l'utilisation de ces colonnes pour le traitement d'effluents aqueux industriels dilués pour l'élimination de traces de métaux polluants. Cette technologie nécessite toutefois d'être validée pour une telle application. Ce domaine en plein essor explore actuellement de nombreuses pistes de valorisation des métaux précieux. Les éthers-couronnes pourraient y avoir une place si leur faisabilité économique est démontrée.

### 3.6 BILAN

Le Tableau 22 présente les procédés de traitement qui ont été identifiés comme les plus prometteurs pour une application dans le traitement des effluents.

**Tableau 22 : Bilan des principales applications des éthers couronnes dans le traitement des effluents**

Application	Cation	Molécule	TRL	Performances
Captage de radioéléments dans des effluents aqueux	Cs	Benzo-éther couronne simple supporté	Majorité des travaux TRL 3 (1-25mL)	62-75% d'abattement
		Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	>90%
Récupération/purification sélective des Terres-Rares	Pt, Pd, Rh, Ir	Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% récupération
Récupération d'impureté dans des solutions électrolytes	Bi	Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% d'abattement
Désalinisation de l'eau	Na	Aza-éther couronne supporté	Majorité des travaux TRL 3 (10mL-30L)	80% d'abattement

## 4 Les calixarènes

### 4.1 HISTORIQUE

La description de la forme des calixarènes a été mise en évidence dans les années 80 par le chimiste Davis Gutsche. (Gutsche, 1983). La synthèse des calixarènes avait cependant déjà été réalisée au XIX<sup>ème</sup> siècle en mélangeant du formaldéhyde et des phénols dans un milieu très acide.

Dans les années 80, les calixarènes sont utilisés pour leur capacité de sélection des ions dans des électrodes ou encore dans des capteurs optiques (notamment pour la détection d'ions toxiques). Ils sont également utilisés dans la phase stationnaire en chromatographie liquide (HPLC)

L'utilisation des calixarènes dans le traitement des effluents est récente. Elle s'est largement développée ces deux dernières décennies lorsque les chimistes ont réussi à fonctionnaliser des calixarènes ou synthétisé des dérivés.

### 4.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Formés à partir de la réaction d'un phénol et d'un aldéhyde, ces molécules présentent une structure tridimensionnelle unique qui ressemble à un vase (calix en grec). Cette structure présente un nombre variable d'unités phénoliques (n) reliées par un pont méthylénique. Le nombre de phénol peut varier entre 4 et 16 mais les plus couramment rencontrés sont les calixarènes à 4, 5, 6 et 8 unités phénols.

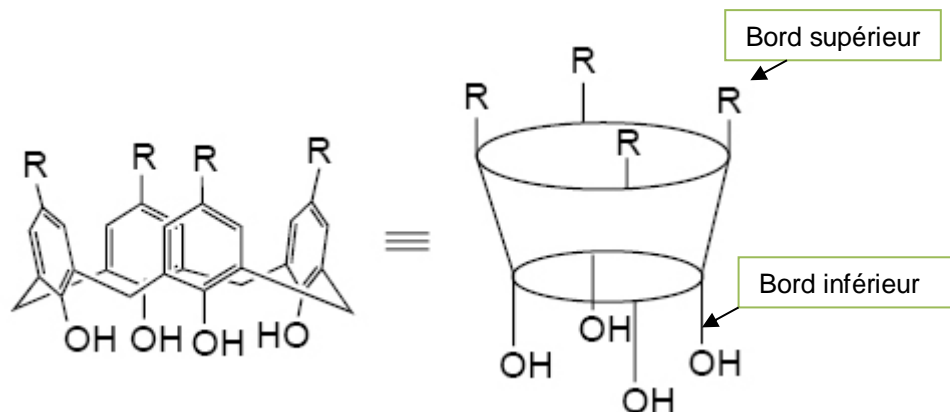


Figure 30 : Calix(4)arène et sa représentation en forme de coupe.

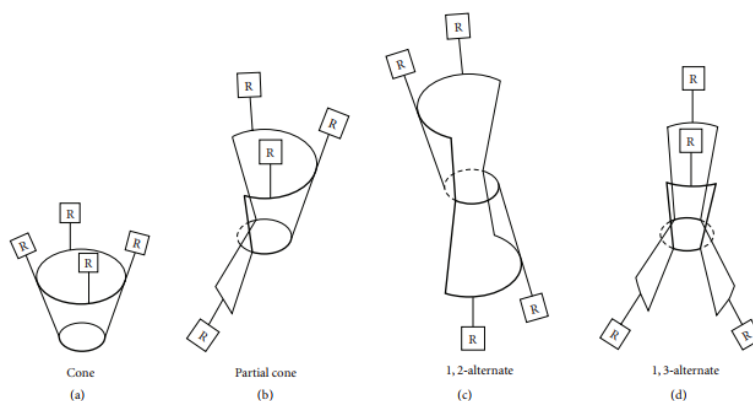
Le nombre d'unités phénoliques est indiquée entre crochet ainsi un calixarène qui contient 4 phénols sera appelé calix[4]arène. Les calixarènes sont considérés comme les troisièmes meilleurs complexes d'inclusion après les éthers couronnes et les cyclodextrines (Mokhtari et al., 2011 ; Konczyk, 2016).

Les calixarènes sont des molécules plateformes sur lesquelles il est possible de lier des « bras moléculaires ». En fonction de la nature de ses bras moléculaires et de la dimension de la cavité des calixarènes, le complexe lie spécifiquement certains métaux.

La cavité des calixarènes est hydrophobe. Les groupements OH génèrent une forte polarisation négative qui attirent et retiennent les cations. Un complexe hôte-invité très stable est alors formé. La structure des calixarènes est caractérisée par un bord supérieur et un bord inférieur qui délimitent un anneau (Figure 30). Le greffage de différents groupes complexant sur le bord supérieur de la molécule permet de lier spécifiquement des molécules avec une sélectivité prédéfinie. Les groupes fonctionnels

du bord inférieur sont généralement à l'origine des propriétés physiques des calixarènes (Mokhtari et al., 2011).

Les noyaux aromatiques de ces molécules forment une structure très rigide qui peut encore être accentué en étant incorporé sur des supports solides comme des polymères, des résines, ou de la silice.



**Figure 31 : Différentes conformation du Calix[4]arène**

Les calixarènes peuvent présenter différentes conformations (Figure 31) en fonction de l'orientation des ponts méthylènes mais la conformation cône est la plus stable pour tous les calixarènes (Jose and Menon, 2007)

En modifiant les groupements chimiques du bord inférieur ou supérieur de l'anneau formé par le calixarène, il est possible de former une grande variété de dérivés. Leurs propriétés physico-chimiques varient en termes de sélectivité pour les molécules invitées (Arkivoc, 2003) Cette étude s'intéresse donc aux calixarènes natifs et à leurs quatre dérivés principaux :

#### 4.2.1 LES HETERACALIXARENES

Il est possible de remplacer les ponts de méthylène qui lient les noyaux aromatiques sur la partie inférieure de la cavité de la molécule par des hétéroatomes de soufre, d'azote ou d'oxygène. Les molécules formées sont des heteracalixarenes (thia, aza et oxa-calixarènes).

#### 4.2.2 LES HETEROCALIXARENES

Les hétéro calixarènes sont des calixarènes où l'unité phénol est remplacée par des unités hétérocycliques comme par exemple le pyrrole ou la pyridine. On parle alors de calixpyrroles ou de calixpyridine

#### 4.2.3 LES RESORCINARENES

Les résorcinarènes sont formés lorsque les unités phénols sont échangées par des unités résorcinol. Cette nouvelle structure cavitaire présente l'avantage de posséder deux sites de coordination labiles et donc de pouvoir se lier à deux ligands échangeables.

## 4.2.4 LES CALIX ETHER COURONNE

Un quatrième dérivé associe les calixarènes aux éthers couronnes pour former un calix éther couronne. Le calyx [4] ether couronne est le plus étudié et présente une forte affinité et une forte sélectivité pour les cations, notamment les métaux alcalino-terreux et les métaux lourds

## 4.3 TRAITEMENTS DES EFFLUENTS

Les calixarènes et leurs dérivés sont très largement utilisés pour le traitement des métaux. Cette étude s'intéresse particulièrement aux métaux lourds présents dans la liste en 2.2 page 18 mais aussi aux métaux précieux qui constituent un fort débouché pour ces molécules. L'application pour le traitement des effluents se rapproche de celle des éthers couronnes.

De façon générale, la capacité des calixarènes à capter un métal dépend de la taille de la cavité et de la présence de groupes fonctionnels. La stabilité des calixarènes est compatible avec des conditions très acides.

Les recherches actuelles se focalisent sur l'identification de ligands qui permettent de lier spécifiquement et sélectivement tels ou tels cations à partir d'une mixture afin de le purifier. Les méthodes d'extraction les plus prometteuses associent des dérivés de calixarènes à des supports solides. Kya et al.(2016) utilise par exemple une membrane polymère à inclusion de calixarène pour récupérer le chrome VI dans un une eau résiduelle de traitement de surface. Cette méthode permet de transporter 97% du chrome résiduel pour le réutiliser dans le procédé de traitement de surface.

### 4.3.1 EXTRACTION DES METAUX LOURDS

Konczyk et al. (2016) ont répertoriés différents études s'intéressant à l'extraction des métaux par les calixarènes et leurs dérivés. Certaines d'entre elles sont répertoriées dans le Tableau 23. Le pH est le facteur principal de l'efficacité de l'extraction. A titre d'exemple un dérivé de calix[4]arene a une efficacité d'extraction du zinc maximale à pH 5 lorsqu'elle est à pH 4 pour un dérivé du calix[6]arene. Le calix[5]arene pentacarboxylique est utilisé pour extraire le plomb et le zinc. L'efficacité est de 100% pour le plomb à un pH supérieur à 1,8 et de 90 % à un pH supérieur à 3,5 pour le zinc. Ce paramètre permet donc de jouer sur la sélectivité des calixarènes envers les métaux.

**Tableau 23 : Extraction de différents métaux lourds par les calixarènes et leurs dérivés**

Métaux lourds	Calixarène	matrice	Taux de récupération	référence
Cu, Co, Zn, Mn, Pb	C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinol	Eau + métaux ( 1 mg/L )	80-100% en 10 minutes de contact	Al-Trawneh (2015)
Zn Pb	calix[5]arene pentacarboxylique	Eau + 0,1 mM ions métalliques	90% à pH 3,5 100 % à pH 1,8	Adhikari et al., (2011)
Pb	Dérivés carboxyliques calix[4]arene	eau	100% à pH 4,5-5,5 selon conformation	Park et al. (2010)
Cr (dichromate)	Dérivé de Calix[4]arène	Eau + 1.0 x 10 <sup>-4</sup> M	92 % à pH 1,5	Bozkurt and Turkmen (2016)
As	Résine à base de calix[4]arene	[C] <sub>initiale</sub> =30 µg/L	88% à pH 4	Qureshi •et Memon (2012)



### 4.3.2 EXTRACTION DES ISOTOPES RADIOACTIFS

Le stockage de déchets radioactifs est excessivement coûteux. Les objectifs des différentes politiques publiques tendent vers le « zéro déchet liquide », de fait, l'industrie nucléaire est obligée de traiter ou d'éliminer ses effluents de manière bien plus importante que précédemment. Un besoin urgent a émergé pour des technologies permettant d'extraire les radionucléides comme le Césium 137

Les calixarènes ont largement été étudiés pour l'extraction de différents isotopes. Si des études se sont intéressées à l'extraction de l'uranium, du plutonium du thorium (Malone et al., 1995 ; Arnaud-Neu et al., 2001), le plus fort potentiel de traitement par les calixarènes se situe surtout au niveau de l'extraction des isotopes radioactifs du césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) (Xu et al., 2012). Le Césium est un sous produits de fission nucléaire considérés comme des déchets de haute activité.

Les dérivés de calixarènes les plus prometteurs sont les dérivés éther de calix ether couronnes. Guillon et al. (2000) ont synthétisé une série de calix éther couronnes avec différentes conformations. Ils montrent notamment que l'extraction du césium dépend de la structure de la molécule hôte. Des changements mineurs dans cette structure peuvent modifier fortement les capacités d'extraction. Le césium est par exemple plus facilement extrait en greffant des groupes ionisables dans la cavité de la molécule cage. L'étude des relations entre la structure des calix éther couronnes et leur capacité à extraire le césium permettra à terme de synthétiser des molécules encore plus efficaces.

#### Le procédé SOLIEX

Des chercheurs du CEA ont développé un procédé d'extraction du césium à partir d'effluents acides. Ce procédé est basé sur un mono calix ether couronne. L'extraction et la récupération du césium sont supérieures à 99,99% (Dozol (2010)). Ce procédé est connu sous le nom de procédé SOLIEX. Sa particularité est que les calixarènes sont immobilisés sur un support. Il n'y a donc pas besoin d'une extraction liquide/liquide comme c'est le cas lors de l'utilisation de calixarène dissous.

Ce procédé permet d'abaisser les teneurs en césium radioactifs des effluents fortement salins générés par la filière nucléaire. Le procédé utilise des calixarènes immobilisés sur un matériau à grande surface spécifique, conducteur ou semi-conducteur, comme des feutres de carbone, pour piéger le césium et ainsi l'extraire des effluents liquides radioactifs. L'intérêt de ce procédé est qu'il pourrait être décliné pour extraire spécifiquement d'autres métaux comme des terres rares. On peut aussi imaginer qu'il puisse permettre de récupérer des métaux lourds dans des effluents aqueux.

La désorption des métaux captés par le matériau peut se faire à l'aide de solvants, d'électrodésorption ou de stripping

Le procédé SIOLEX est commercialisé par la société Ajelis. Cette société propose la capture sélective du césium et du strontium, la séparation sélective de métaux monovalents, bi- ou trivalents et l'élimination des anions grâce à des fibres à base de calixarènes.

## 4.4 PARAMETRES DE TRAITEMENT

### 4.4.1 EFFET DU PH

Le Ph de l'effluent à traiter impacte fortement l'efficacité du traitement. Al-Trawneh (2015) montre que le pH optimal pour capter 5 métaux lourds se situe à un pH de 5,6. En milieu acide, la variation de l'efficacité s'explique par une compétition entre les protons formés et les métaux lourds pour les sites de liaison du resorcinarène utilisé.

#### 4.4.2 METAUX LOURDS EN MELANGE

Si de nombreuses études s'intéressent à l'élimination d'un seul métal, les effluents contiennent généralement un mélange de métaux lourds. L'efficacité d'élimination des métaux lourds pris indépendamment peut atteindre plus de 90% mais elle peut chuter en cas de mélange. Al-Trawneh (2015) montre qu'un dérivé de resorcinarène permet d'extraire efficacement les métaux pris individuellement mais ces taux diminuent lorsque les métaux sont en mélange : Cu (91% →24%), Co (96% →18%), Zn (97% →33%), Mn (90% →15%) ou Pb (86% → 7%).

#### 4.4.3 PRESENCE D'IONS

La présence d'ions dans la solution aqueuse influence aussi l'efficacité de l'extraction. Solangi et al (2008) montrent par exemple que la présence d'ion Na<sup>+</sup> limite l'efficacité d'extraction du plomb par certains dérivés ester de calixarènes mais pas avec d'autres métaux. Ce phénomène s'explique par une différence d'affinité des calixarènes étudiées pour le Na<sup>+</sup> qui rentre en compétition avec le plomb.

#### 4.4.4 CONFORMATION DES CALIXARENES

La conformation des calixarènes peut également jouer sur leur capacité à extraire les métaux. Park et al. (2010) montre par exemple que la conformation cône à une efficacité d'extraction maximale pour le plomb (100%) à pH 5,5 alors que cette efficacité maximale est à pH 4.5 pour la conformation 1,3-alternate.

### 4.5 TOXICITE DES CALIXARENES

La toxicité des calixarènes a été étudiée dans le domaine de la biopharmaceutique où ces molécules sont susceptibles d'être utilisées comme transporteurs de composés bio-actifs. Des études *in vitro* ne montrent pas de toxicité cellulaire à des concentrations de 200 mM. (Da Silva et al. 2004a,b). L'injection intra veineuse d'un calix[4]arène chez la souris n'induit pas de toxicité pour une dose allant jusqu'à 100 mg/kg. Néanmoins, au regard de la diversité des molécules synthétisées, des études toxicologiques approfondies sont nécessaires pour s'assurer de l'innocuité de ces molécules ;

### 4.6 START UP ET INDUSTRIES

#### 4.6.1 SOCIETE AJALIS

AJELIS est une jeune entreprise innovante née d'un partenariat entre le Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay (CEA) et l'Université Paris-Sud. Elle commercialise des matériaux innovants pour capter sélectivement des métaux dont les concentrations peuvent varier de quelques mg/l à l'état de traces. Elle a industrialisé le procédé SOLIEX.

Les domaines de compétences de l'entreprise s'étendent du traitement de l'eau au traitement de l'air. Sa technologie repose sur la conception de fibre où des dérivés de calixarènes (,3-alternate calix[4]arene-crown-6) ont été immobilisés pour capter sélectivement des isotopes radiocatifs (Césium et Strontium) ou des métaux lourds.

Cette société est lauréate du concours mondial de l'Innovation 2030, qui s'est tenue à l'Élysée le 28 avril 2015

## **4.7 PRIX DU MARCHE**

Les sociétés contactées n'ont pas souhaité communiquer le prix des matériaux développés à base de calixarène. Les fournisseurs de produits chimiques tels que Sigma Aldrich proposent néanmoins des calixarènes à des prix très élevés (ex : Calix[6]arène à 346 euros/g)

## **4.8 BREVETS**

La majorité des brevets sur les calixarènes concernent la synthèse de nouveaux dérivés. Les brevets ayant pour thématique le traitement des effluents sont rares. Le seul brevet ayant abouti à une industrialisation d'un procédé est le WO2015150588, déposé conjointement par le CEA et l'Université Paris Sud. Il pose les bases du procédé SOLIEX décrit en ANNEXE E.

Numéro brevet	Inventeurs	Titre / description	Date de publication
<b>US6174503 (B1)</b>	BA Moyer, RA Sachleben, PV Bonnesen	Utilisation d'une couronne Calixarene éther pour extraire du césium 137 dans une solution aqueuse, neutre ou alcaline.  Le solvant est une couronne calix(4)arene éther dissoute dans un diluent à base hydrocarboné. Cette invention peut être appliquée à la décontamination à des effluents industriels acides contenant du césium 137.	16/01/2001
<b>WO9839321</b> <b>DE69802644</b> <b>EP0907647</b> <b>EP0907647</b> <b>ES2167880</b> <b>FR2760236</b> <b>FR2760236</b> <b>JP2001500527</b> <b>JP4588123</b> <b>US6156282</b>	Jean-François Dozol Véronique Lamare Christophe Bressot Rocce Ungaro Alessandro Casnati Jacques Vicens Zouhair Asfari CEA	Calix[4]arenes-couronnes, leur procédé de préparation et leur utilisation pour l'extraction sélective du césium.  L'invention permet d'extraire sélectivement le césium de solutions aqueuses, présentant notamment des concentrations élevées de sodium.	11/09/1998
<b>WO2014181068</b> <b>FR3005467</b>	Isabelle Leray-Riou Kerangal Laura Jonusauskaite Alexis Depauw  EDF et ENS de Cachan	Composés de calixarène couronne, procédé de préparation et applications dans la détection, la capture ou piégeage, l'extraction ou le dosage de cations alcalins. Application spécifique pour quantifier l'eau utilisée dans les tours réfrigérantes.	

<b>WO9717322</b> <b>AT195720</b> <b>DE69609993</b> <b>EP0883601</b> <b>EP0883601</b> <b>ES2150143</b> <b>JP2000500131</b> <b>JP4015192</b>	Peter Graeme Nicholson Joseph Mark Kan Gareth Williams George Michael Drew Derek Paul Beer	Calixarènes "acide-amide" et leur utilisation pour la séquestration des métaux, en particulier les lanthanides et les actinides.	15/05/1997
<b>WO8908092</b>	Peter Kevin Wainwright	Récupération d'hydrocarbures polaires contenus dans des fluides.	08/09/1998
<b>WO2013124831</b>	Pascal Viel Vicent Huc Ekaterine Shilova Yve Barre	Système complexant permettant d'extraire un radionucléide d'une solution de déchets comprenant des groupes calix[n]arènes immobilisés sur la surface d'un matériau conducteur poreux.	22/02/2013
<b>WO2015150588</b>	Pascal Viel Vicent Huc Ekaterine Shilova	Calixarène sur support solide capables d'extraire des terres rares ou des métaux stratégiques dans un milieu aqueux ou organique.	08/10/2015
<b>WO2017021484</b>	Pascal Viel Marvin Benzaqui Ekaterine Shilova	Nanofibres gonflables et insolubles et leur utilisation dans le traitement des effluents essentiellement aqueux. Brevet en co-propriété CEA et Ajelis	09/02/2017

## 4.9 CONCLUSION

La littérature recèle de nombreux exemples de calixarènes ou de dérivés de calixarènes spécifiquement développés pour extraire des ions métalliques en solutions aqueuses. Ces recherches restent très fondamentales et aucune étude ne fait l'objet d'un approfondissement économique pour une perspective d'utilisation sur des effluents réels. Le potentiel de ces molécules reste intéressant de part leur grande stabilité à pH acide. La variation du pH permet de facilement dissocier les ions métalliques de la molécule hôte.

A notre connaissance, seule la société Ajelis, a réussi à développer un nouveau matériau à base de calixarène en collaboration avec le CEA et une Université (Paris Sud). Ce matériau permet de réaliser des extractions solide/liquide qui semblent être la voie à suivre pour le traitement des effluents par les molécules cages. La régénération se fait par simple stripping.

## 4.10 BILAN

Le Tableau 24 présente les procédés de traitement qui ont été identifiés comme les plus prometteurs pour une application dans le traitement des effluents.

**Tableau 24 : Bilan des principales applications des calixarènes dans le traitement des effluents**

Application	polluants	Molécule	TRL	Performances
Extraction de métaux lourds	Cu, Co, Zn, Mn, Pb	C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinol	TRL 2/3	80-100%
	Cr	Dérivé de Calix[4]arène	TRL 2/3	>90%
	Zn, Pb	calix[5]arene pentacarboxylique	TRL 2/3	90-100%
	Cs, Sr autres métaux lourds	Calixarènes immobilisés sur support ((,3-alternate calix[4]arene-crown-6)	TRL 8/9 (commercialisé)	>99%
Extraction de métaux	As	Résine à base de calix[4]arene	TRL 2/3	≈80%

## 5 Autres molécules cages d'intérêts

Deux autres molécules cages présentent des propriétés physico-chimiques très intéressantes dans une perspective d'application dans le traitement des effluents. Il s'agit des cucurbituriles et des porphyrines. Leurs applications pour le traitement des effluents sont moins évidentes que pour les quatre principales molécules cages mais il est proposé ici de parcourir l'état de l'art actuel.

### 5.1 LES CUCURBITURILES

Contrairement à la chimie des cyclodextrines qui a évolué régulièrement pendant près d'un siècle, le développement des cucurbituriles en chimie supramoléculaire n'a débuté que dans les années 1990, grâce aux travaux pionniers des équipes de Mock, Buschmann et Kim (Mock ; 1995 ; Hoffman et al., 1994 ; Kim et al., 2002).

L'intérêt pour ces composés s'est accru dans les années 2000 avec la préparation de nouveaux analogues de tailles différentes.

#### 5.1.1 STRUCTURE

Les cucurbiturils (CB) ont été nommés ainsi car leur forme de couronne ressemble à celle de la citrouille, le plus connu des cucurbitacées. Composés synthétiques, ils sont formés à partir de glycoluril dont le nombre varie généralement entre 5 et 10. Le nombre d'unité glycoluril est intégré dans le nom d'une molécule de cucurbituril. Si, cette dernière possède par exemple 6 unités, elle est nommée curcurbit[6]uril ou CB[6] (Figure 32).

Dans les années 2000, l'équipe de Kim a synthétisé 4 nouveaux homologues : (CB[5], CB[7], CB[8], et CB[10]) qui sont aujourd'hui commercialement accessibles. La taille de la cavité des CB[6], CB[7] et CB[8] est semblable à celle des  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrines soit entre 164 et 469 Å.

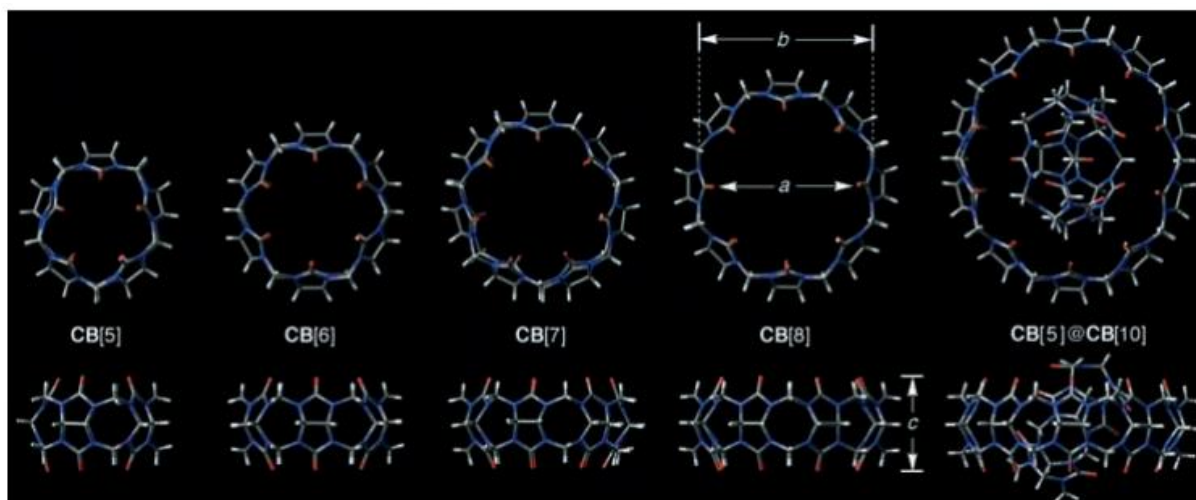


Figure 32 : Molécules de différents cucurbituriles (Lagona et al., 2005)

L'intérêt croissant pour ces molécules est dû au progrès dans différents domaines des sciences comme la chimie, la science de matériaux ou la nanotechnologie qui ont permis de mieux comprendre et d'utiliser les interactions non covalentes entre les molécules. Depuis, de nombreux états de l'art ou brevets ont été produits. (Lagona, 2005)

### 5.1.2 PROPRIETES CHIMIQUES

Les cucurbiturils sont synthétisés par une réaction de condensation du glycoluril 1 et du formaldéhyde en milieu acide. Ils possèdent une cavité hydrophobe rigide qui présente une très forte affinité pour les composés apolaires.

La cavité de CB[6] contient trois molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène. Celles-ci sont libérées lors de la liaison d'une molécule hôte. Les caractéristiques principales de CB[5]–CB[10] sont la présence d'un groupe carbonyle uréido à l'entrée de la cavité hydrophobe. Comme pour la cyclodextrine, les différents cucurbituriles ont une profondeur de 9,1 Angström mais leur largeur et leur volume varient avec la taille de l'anneau. Les cavités des cucurbituriles ont des tailles plus variées que les cyclodextrines.

De part leur structure, les cucurbituriles sont très peu solubles dans l'eau mais soluble dans des solutions aqueuses en présence d'ions alcalins comme le sodium ou le lithium. A noter que la solubilité de CB[5]–CB[8] croit fortement en solution acide aqueuse. D'autre part ces molécules ont une forte stabilité thermique qui peut excéder 370 °C.

Les cucurbiturils dits de seconde génération ont été fonctionnalisés et sont alors solubles en milieu organique ou aqueux.

### 5.1.3 POTENTIEL ELECTROSTATIQUE DES CUCURBITURILES

L'effet électrostatique peut avoir une importance cruciale pour la reconnaissance et la liaison d'une molécule hôte. L'équipe de Kim a par exemple montré que le potentiel électrostatique à l'entrée de la cavité de CB[7] est très négatif par rapport à la cyclodextrine  $\beta$  ( Figure 33). Dès lors, CB[7] liera plus facilement des molécules hôtes cationiques alors que les cyclodextrine préfèrent se lier à des molécules neutres ou anioniques.

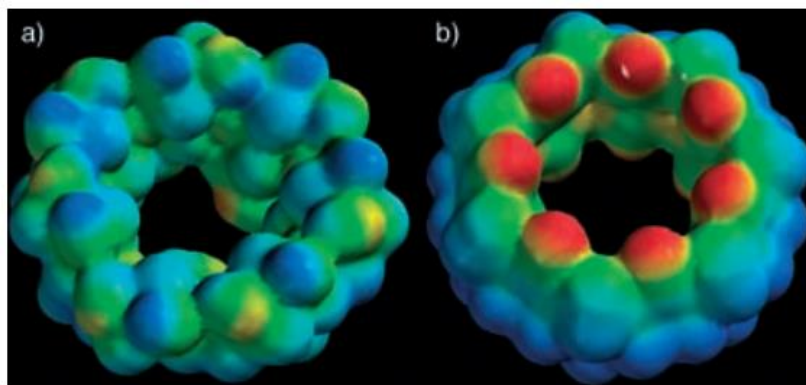


Figure 33 : Potentiel électrostatique de (a)  $\beta$ -CD et de (b) CB[7] (Lee et al., 2003).

### 5.1.4 CAPACITE DE COMPLEXATION DES CUCURBITURILES

En général, CB[6] lie son hôte avec une affinité et une sélectivité plus importante que les cyclodextrine (Lagona et al., 2005). C'est aussi le cas lorsque cette molécule est comparée à un éther couronne ([18]crown-6). CB[6] lie fortement des ions monovalents (ex : Lithium, sodium, potassium...) ou divalents (strontium, calcium...). Ces exemples illustrent le fait que les capacités de complexation des cucurbituriles égalent ou dépassent généralement celles des molécules cages les plus communes (cyclodextrine et éthers couronnes). Les propriétés physico-chimiques des cucurbituriles laissent donc



présager un fort potentiel pour la chimie supramoléculaire et notamment pour des applications dans le traitement des effluents.

### 5.1.5 APPLICATIONS ACTUELLES

Les cucurbiturils sont utilisés comme catalyseur dans certaines réactions chimiques de par leur capacité à se lier avec des ions. Ils sont également largement utilisés dans des assemblages supramoléculaires (rotaxanes, caténanes ou colliers moléculaires) avec des applications multiples en nanotechnologies (composants électroniques moléculaires).

Une autre application est l'utilisation des cucurbituriles dans des machines moléculaires de type rotaxanes ou dans les biotechnologies pour la transfection de gènes. Parallèlement, des applications dans le domaine du traitement des effluents émergent.

### 5.1.6 CAPACITES DE DEPOLLUTION DES EFFLUENTS AQUEUX ET GAZEUX PAR LES CUCURBITURILES

A partir des années 90, les capacités adsorbantes des cucurbiturils ont été appliquées au traitement de l'eau. Cependant la faible solubilité des cucurbituriles limitait leur utilisation. L'arrivée des cucurbituriles de seconde génération, beaucoup plus soluble, a ouvert le champ d'application de ces molécules à un plus grand nombre de polluants.

Les principales études présentées ici ciblent les composés aromatiques ou les métaux lourds issus notamment des effluents de l'industrie pétrolière et de l'industrie textile (élimination des colorants et teintures).

#### 5.1.6.2 ELIMINATION DES COLORANTS ET TEINTURES

Les cucurbituriles ont été étudiés pour le traitement des effluents de teinturerie Ils se présentent sous forme aqueuse ou solide et ont la capacité de traiter un large panel de colorants. (Figure 34). Les taux d'efficacité de traitement varient en fonction des molécules à traiter, notamment en fonction de l'affinité du cucurbiturile pour son hôte. Du fait de la haute spécificité des cucurbituriles, il n'y a pas d'interaction avec les autres molécules organiques de l'effluent à traiter. La régénération des cucurbituriles est possible par un traitement à l'ozone.

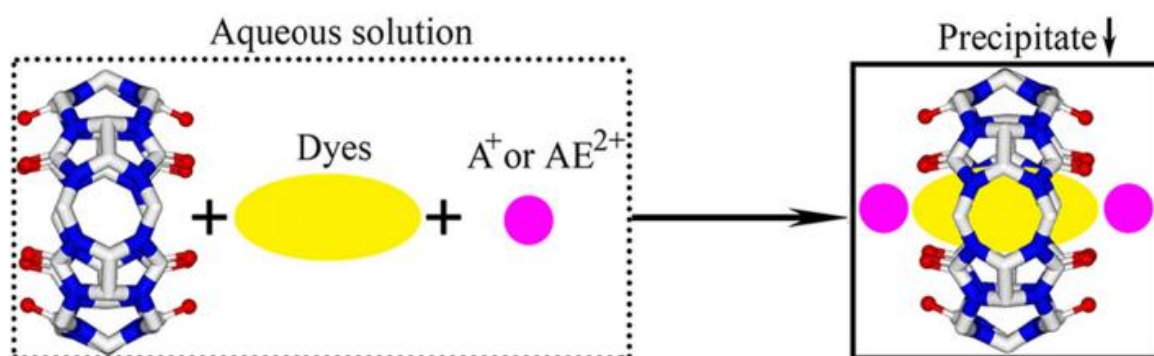


Figure 34 : Principe de complexation entre CB[6] et un colorant (Yao et al., 2017)

A titre d'exemple, l'efficacité des cucurbiturils CB[6] et CB[8] pour la capture de plusieurs types de teinture (teinture de dispersion, colorants azoïques) est supérieure à celle d'une  $\beta$ -cyclodextrine modifiée (RAMED). La présence de cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) favorise la complexation avec CB[8] (Nagy et al., 2009).

Les principales études ont été réalisées dans les années 90 à 2000 (Buschmann et al., 1995, 1997 ; Karscher et al., 1997, 1999). Depuis, la littérature scientifique semble s'être éloignée de ce sujet, probablement car la faible capacité de stockage des cucurbituriles ainsi que leur coût empêchent un développement à plus grande échelle. Pour permettre une véritable utilisation des cucurbituriles pour le traitement des effluents de teinturerieds, il serait nécessaire de développer des matériaux composés de cucurbituriles immobilisés afin de pouvoir régénérer ces molécules par l'ozone par exemple.

### 5.1.6.3 ELIMINATION DES HYDROCARBURES

Certains groupes de recherche se sont intéressés à l'utilisation des cucurbituriles pour former des matériaux absorbants destinés à récupérer les hydrocarbures en mer. Le CB[6] associé au polyuréthane permet de générer une éponge capable d'absorber 3 fois son poids en hydrocarbure en moins de 20 minutes. Elle est réutilisable plus de 10 fois et les hydrocarbures captés peuvent être récupérés par pression mécanique. (Sousa e Silva et al., 2014)

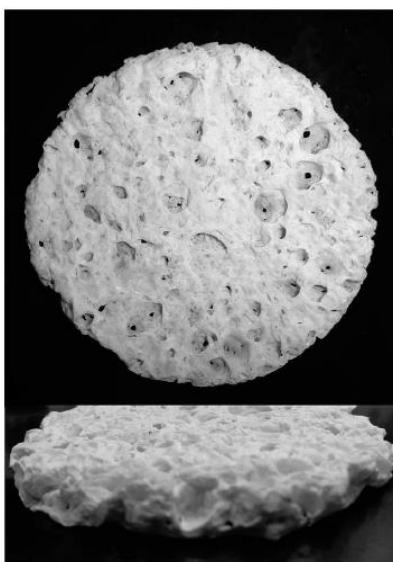


Figure 35 : Éponge composée de polyuréthane et de CB[6]

Une autre approche vise à utiliser les cucurbituriles pour augmenter la biodisponibilité des hydrocarbures afin de favoriser leur dégradation bactérienne (Pasumarthi et al., 2014).

### 5.1.6.4 CAPTURE DES METAUX LOURDS

Très récemment, certaines études se sont intéressées au traitement des métaux. C'est le cas par exemple du plomb. Ce champ de recherche s'appuie sur les caractéristiques intéressantes de certains cucurbituriles tels que CB[8]. Ce dernier est stable à des températures proches de 300 °C mais aussi en milieu acide ou basique. Il n'est pas dégradé par voie enzymatique et sa structure lui donne la possibilité de se complexer avec différents types de polluants (colorants, pesticides ou des antibiotiques), dont les métaux. Il peut ainsi être utilisé comme adsorbant. Sun et al. (2016) obtiennent des taux d'élimination du plomb compris entre 55,6% et 74,5% en fonction du pH (entre pH = 2 et pH = 6). Après 30 minutes de traitement, l'adsorption stagne. Cette première expérience démontre un potentiel intéressant pour le traitement des métaux lourds, notamment dans des effluents industriels chauds et à des pH très acides ou très basiques. Pour autant, l'application industrielle est encore très éloignée.

### 5.1.7 INFLUENCE DE LA MATRICE

Dans leur étude Karcher et al. (2001) se sont aperçus que l'efficacité de traitement des cucurbiturils était plus importante dans l'eau du réseau que dans de l'eau distillée. La différence entre les deux matrices s'explique par la présence de sels ioniques. Ils concluent que certains cations (ex :  $Mg^{2+}$ ) ont un effet positif sur la complexation du colorant et du cucurbiturile.

#### 5.1.7.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'augmentation de la température réduit l'efficacité de traitement. La majorité des complexes d'inclusion à base de cucurbiturils se solubilisent au dessus de 60 °C. Le traitement n'a donc plus d'efficacité (Karcher et al., 2001) sauf pour des molécules très stables à haute température comme CB[8] (Sun et al., 2016)

#### 5.1.7.3 INFLUENCE DU PH

La capture des colorants par les cucurbiturils varie avec le pH. L'efficacité du traitement dépend du colorant ou du polluant à éliminer mais aussi de la concentration en cucurbituriles. Généralement, l'augmentation du pH engendre une diminution de l'efficacité du traitement

#### 5.1.7.4 TOXICITE

Pasumarthi et al., 2014 ont montré que les cucurbituriles ne présentent aucune toxicité sur différents modèles cellulaires (cellule d'ovaire de hamster, cellules humaines de reins, hépatocytes humains...etc)

### 5.1.8 BREVETS

Numéro brevet	Inventeurs	Titre / description	Date de publication
<b>WO2005023816</b> <b>EP1668015</b> <b>CA2537736</b> <b>US2006292570</b> <b>US7875713</b>	Ehud Keinan	Nouvelles paires de liaison synthétiques et leurs utilisations. La présente invention concerne des ensembles de cucurbituriles, des structures de polyamine capables de s'y lier, ainsi que des procédés pour les utiliser.	17/03/2005
<b>WO02096553</b> <b>AU2002317682</b> <b>DE10126394</b> <b>EP1397205</b> <b>US2004147396</b>	Andreas M. Richter Michael Felicetti Syntec gesellschaft fuer chemie und technologie derinformatonsau fzeichnung mbh	Composites absorbants inorganiques à base de cucurbiturile, L'invention concerne de nouveaux composites absorbants inorganiques à base d'une matrice inorganique solide. Les cucurbituriles forment un macrocycle à structure en cage utilisé comme matériau d'absorption et support de catalyseur.	12/05/2002
<b>WO2005010058</b> <b>EP1651685</b> <b>AT417865</b> <b>JP2007500763</b> <b>JP4823061</b> <b>KR100988321</b> <b>KR20050013018</b> <b>US2006201862</b> <b>US7520982</b>	Kim Kimoon Oh Dong-Hyun Nagarajan R. Erumaipatty Ko Young-Ho Samal Shashadhar Postech Foundation	Polymère renfermant des cucurbituriles, phase stationnaire et colonne mettant en œuvre celui-ci Le procédé peut être utilisé dans l'élimination, la séparation ou la purification de polluants de l'air, de contaminants de l'eau, de substances biologiques, de substances organiques ou inorganiques, de métaux alcalins, de métaux lourds et de substances biologiques ioniques ou hydrosolubles.	03/02/2005

### 5.1.9 CONCLUSION SUR LE POTENTIEL DES CUCURBITURILS

L'étude des cucurbituriles pour le traitement des effluents est très récente. L'arrivée de nouveaux dérivés de CB a permis d'augmenter leur solubilité ou de les fixer sur des supports solides. Ainsi, la capacité de ces molécules à capter des colorants ou de teintures a été explorée. Si la complexation est possible et plutôt efficace, le changement d'échelle n'est pas encore possible du fait de la faible capacité de stockage des matériaux développés et du coût des cucurbituriles.

Les cucurbituriles sont également étudié pour capter des résidus de pétrole à travers des matériaux spongieux mais aucun procédé à moyenne ou grande échelle n'a émergé.

Enfin, La capture de métaux lourds est possible mais reste au stade le la preuve de concept en laboratoire. Malgré cela, les propriétés physico-chimiques de ces molécules laissent présager un développement des applications dans le futur. L'ensemble des études identifiées ne dépassent pas le TRL 3.

## 5.2 LES PORPHYRINES

Les investigations menées sur les porphyrines ne mettent pas en évidence une utilisation en tant que molécule hôte capable de capter des polluants (molécules invitées). Néanmoins, des propriétés particulières les rendent intéressantes pour le traitement des effluents.

### 5.2.1 GENERALITE

Les porphyrines sont des composés organométalliques naturellement présents dans tous les organismes vivants, notamment dans l'hémoglobine et la chlorophylle dont elles constituent la partie fonctionnelle. Elles agissent comme co-facteur dans des processus d'oxydation naturelle. Certains experts ne les considèrent pas comme des molécules cages. Les porphyrines sont des molécules capables d'améliorer le traitement de certains effluents par leur capacité de photosensibilisateurs.

Les porphyrines sont formées d'une structure appelée Porphyrines et d'une grande diversité de chaînes moléculaires qui viennent se positionner à la périphérie de la porphine en position  $\alpha$ ,  $\beta$  ou en meso position (Figure 36)

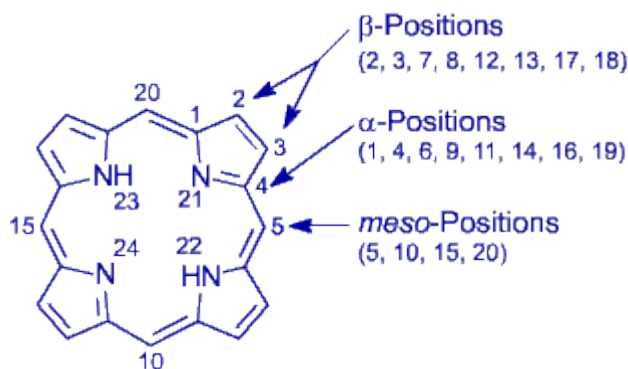


Figure 36 : Structure du noyau des porphyrines

Elles peuvent intégrer un ion métallique en leur cœur. Le métal est lié aux quatre atomes d'azote. De très nombreux métaux se lient ainsi à ces macrocycles. Il s'agit par exemple du fer pour l'hémoglobine ou du magnésium pour la chlorophylle.

Ces molécules peuvent être synthétisées et sont essentiellement utilisées en médecine comme fluorophores ou biomarqueurs. Leur structure permet la formation de molécules cages et certaines applications en bioremédiation ont été proposées (Lesage et al., 1993)

### 5.2.2 HISTORIQUE

L'utilisation des porphyrines dans la structure de molécules cages remonte aux années 70. Le but étant de développer des catalyseurs redox multi électronique. Ces cages se présentent sous la forme d'un dimère de porphyrines.

Très récemment les propriétés des réseaux organo-métallique poreux (MOF) à base de porphyrines ont été étudiées dans une perspective de traitement. Ces matériaux associent des propriétés d'adsorption et des propriétés d'oxydation avancées. Robson et al. (1991) sont les premiers à avoir développé un réseau de polymères tridimensionnels à base de porphyrine. Ceci reflète la nouveauté du domaine et

explique pourquoi la littérature décrit surtout de nombreux MOF nouvellement synthétisés plutôt que des applications pour le traitement des effluents.

Cette application a été identifiée comme la plus prometteuse dans cette étude et est donc développée.

### 5.2.3 MATERIAUX A RESEAU ORGANIQUE POREUX (MOF) A BASE DE PORPHYRINES

#### 5.2.3.2 DESCRIPTION

Les porphyrines sont utilisées dans la structure des MOF. Ces derniers constituent une classe de matériaux particulièrement prometteuse. Leur porosité exceptionnelle permet de stocker et de séparer de grandes quantités de gaz, d'agir comme catalyseur de réactions chimiques ou de capter des polluants.

#### 5.2.3.3 APPLICATION POUR LE TRAITEMENT

##### Produits pétroliers

Les MOFS à base de porphyrine ont été étudiés pour séparer des résidus pétroliers de l'eau (Wang et al., 2013 ; Xiao et al., 2017). Xiao et al., (2017) montre par exemple qu'il est possible de capter de l'hexane ou du toluène à partir de MOF sur un filet en inox ou une éponge. Le taux de séparation est supérieur à 99%. Il s'agit d'étude à l'échelle du laboratoire et donc très éloigné d'une application industrielle.

##### Séquestration de gaz

Une autre application de ces matériaux poreux à base de porphyrine est la capture et la séparation des gaz. La géométrie et les surfaces chimiques internes de tels matériaux permet d'adsorber le CO<sub>2</sub> de façon réversible (Kumar et al., 2015). Wang et al., (2012) ont synthétisé de nouveaux polymères de porphyrines qui permettent de capter 168 g de CH<sub>4</sub>/ g d'adsorbant (pression = 45 bar, Temp : 273 K) et 138 g de CO<sub>2</sub> / g d'adsorbant (pression = 1 bar, Temp : 273 K). D'autres études récentes (Modak et al., 2012) montrent le potentiel de ces matériaux pour la capture des gaz mais les fortes pressions et les basses températures nécessaires laissent penser que le procédé est à l'heure actuelle difficile à appliquer à plus grande échelle (Yang et al., 2015). Les études s'orientent vers le choix des métaux des porphyrines qui conditionnent la structure du MOF et donc la capture des gaz. (Nandi et Goldberg, 2014). Dans la perspective d'une application à grande échelle, il est nécessaire de contrôler parfaitement la structure et les motifs chimiques du matériel synthétisé. Cette étape n'est pas encore maîtrisée.

##### Oxydation avancée

La particularité des matériaux à base de porphyrines est l'association d'une fonction d'adsorption à une fonction de photosensibilisation. Sous irradiation lumineuse, les porphyrines ont la capacité de générer de l'oxygène singulet ou des radicaux superoxydes, espèces oxygénées très réactives. Il est à noter que la matière organique, généralement problématique pour les radicaux hydroxyles, l'est beaucoup moins pour l'oxygène singulet (Lacombe et al., 2015)

Les Porphyrines sont excitées par la lumière. Elles produisent des espèces oxygénées très réactives. C'est une réaction d'oxydation comparable à l'oxydation avancée. Dans ces applications, des Porphyrines de zinc, de Paladium ou de Platine sont utilisées.

A titre d'exemple, la dégradation d'une dizaine de produits pharmaceutiques dont le naproxène et l'atenolol a été étudiée en présence de *tin porphyrine* fixé sur un support de silice. La lumière visible est

utilisée pour former de l'oxygène singulet. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour des fullerene (C60) également fixé sur un support de silice ainsi qu'à de la photocatalyse (TiO<sub>2</sub>) dans des effluents réels. Des abattements significatifs (>90%) sont obtenus dans les effluents réels, notamment pour le propanolol et la cimetidine après 60 minutes d'expositions alors que le TiO<sub>2</sub> aboutit à des abattements de l'ordre de 40%. Cette étude confirme que l'oxygène singulet est moins sensible à la matière organique naturelle que les radicaux hydroxyles issus de la photocatalyse avec le TiO<sub>2</sub>. Kim et al. (2012). Un autre type de matériel à base de porphyrine a permis d'oxyder le phénol dans des conditions de flux continue (Kitamura et al. 2006).

L'utilisation de matériaux poreux à base de porphyrine est un axe de recherche très nouveau qui n'a pour le moment pas d'application industrielle à court ou moyen terme. Cependant une société s'intéresse à des applications environnementales : PorphyChem.

#### 5.2.4 START UP

PorphyChem, start up française située à Dijon, fournit des Porphyrines aux industriels (90 % du CA) partout dans le monde (5 % du CA en France). Ces molécules servent (entre autre) à:

- activer des réactions de photocatalyse
- catalyser des réactions chimiques
- désinfecter (antibactérien)
- détecter des gaz (capteurs)

Les autres applications ne sont pas nommées pour des raisons de confidentialité mais il est pertinent de penser que l'utilisation des porphyrines dans des MOF est un domaine d'intérêt pour cette start up. L'entreprise préfère une stratégie de secret à une protection type brevet.

La société Porphyrin Systems (fondée en 1999) est spécialisée dans la synthèse de porphyrine et de composés associés. Ils développent notamment de nouveaux photo-sensibilisateurs à base de porphyrines. Ses recherches ciblent plutôt des applications sur le traitement des cancers mais toutes autres applications sont explorées.

### 5.3 BREVETS

Numéro brevet	Inventeurs	Titre / description	Date de publication
WO2007054936 US20050735167 US20050750333 WO2007054936 AR057165 AR058514 AU2006313380 AU2006313381	Brian Berkowitz – IL Ishai Dror – IL  Yeda Research and development Co ltd - IL	Traitement catalytique d'eau contaminée par des composés organiques halogénés.  Parmi les exemples de médiateurs de transfert d'électrons, on trouve une porphyrine à base libre complexée à un métal de transition (cobalt, nickel, fer, zinc, ou cuivre).	18/05/2007
WO03035553 BR0213518 CA2464632 CN1589238 EP1465838 ITVR20010110 JP2005506199 MXPA04003843 RU2004115605 US2004245183 US7422694 ZA200403098	Giulio Jori – IT	Procédé de décontamination microbiologique de 'eau au moyen d'agents photosensibles  L'utilisation simultanée du sel de phthalocyanine cationique et d'une molécule de porphyrine exerce une action de photostérilisation pour des eaux contaminées microbiologiquement.	01/05/2003
US 20060118496	H. Nuttall, John Shelnett, William Anderson, Jim Studer  University Of New Mexico	Traitement des eaux contaminées avec des porphyrines métalliques  La réduction du contaminant peut être catalysée par la lumière ou l'activation électrique de la porphyrine métallique	08/06/2006

### 5.4 CONCLUSION

Les cucurbituriles sont des molécules cages aux propriétés physico-chimiques très intéressantes pour le traitement des effluents. Elles sont très sélectives et pourraient donc permettre de capter des polluants (métaux lourds) de façon spécifiques dans un milieu complexe. A l'heure actuelle, ils ont été très étudiés pour le traitement des effluents de teintureries mais le développement de tel procédé à l'échelle industrielle est freiné un coût prohibitif de ces molécules. D'autre part il n'existe pas de matériau intégrant les cucurbituriles fixés sur support, qui pourrait permettre de régénérer les molécules Les porphyrines sont utilisés dans des MOF pour capter des gaz mais aussi pour générer des espèces oxygénées réactives comme l'oxygène singulet. Cette capacité de photosensibilisateur peut être appliquée au traitement de différents polluants présents dans les effluents. Les porphyrines, même si elles ne sont pas utilisées en tant que molécule hôte pour forme des complexes d'inclusion, présentent un fort potentiel pour le traitement des micropolluants. Plusieurs Start up s'intéressent à ces propriétés.



## Bilan général

La contamination des ressources en eaux par les micropolluants est mondiale. Produits pharmaceutiques, pesticides ou métaux lourds sont retrouvés dans les milieux aquatiques et constituent un défi majeur pour les gestionnaires et traiteurs d'eau. Les effets de ces molécules sur la santé et sur l'environnement sont inquiétants : perturbations endocriniennes, augmentation de la prévalence des cancers... Or, les stations d'épuration n'ont pas été conçues pour traiter ces polluants dont les effets biologiques peuvent être mesurés à des concentrations aussi faibles que le  $\mu\text{g/L}$ . Ainsi, la réglementation sur les rejets urbains et industriels se renforce et incite à explorer de nouvelles voies de traitement. Des procédés de dépollution existent. Le plus largement utilisé est le charbon actif mais ce dernier présente certains inconvénients comme des cinétiques de traitement relativement lentes ou une efficacité limitée pour les polluants hydrophiles.

Récemment, la capacité des molécules cages à complexer rapidement et sélectivement des polluants organiques et inorganiques dans des effluents aqueux ou gazeux a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Parmi ces molécules, quatre d'entre elles montrent un fort potentiel d'industrialisation pour une application dans le traitement des effluents. Ceci en prenant en compte leurs propriétés physico-chimiques, leur capacité à former des complexes d'inclusion hôte/invité ou leur facilité de synthèse.

Les cyclodextrines, molécules biosourcées issues de l'amidon, sont notamment utilisées pour synthétiser de nouveaux matériaux poreux à partir de polymères. Ces derniers associent des propriétés d'adsorption à des propriétés de complexation. Des modifications chimiques permettent soit de complexer un large panel de polluants, soit de cibler spécifiquement l'un d'entre eux. Leur régénération est possible avec des solvants communs (méthanol). Ces nouveaux polymères pourraient rapidement supplanter le charbon actif si leur prix devient compétitif. Plusieurs start up développent ce type de procédés pour une mise sur le marché dans un futur proche.

Les calixarènes et les éthers couronnes se complexent spécifiquement aux métaux. Déjà utilisés dans l'extraction des terres rares, leur sélectivité permet d'envisager l'extraction de métaux lourds à l'état de trace. L'immobilisation de calixarènes sur support solide a notamment permis de développer un procédé de traitement de radioisotopes (césium et strontium) mais aussi de différents métaux. La décomplexation est réalisée en milieu acide. Ce procédé est déjà sur le marché (procédé SOLIEX) et pourrait s'étendre aux métaux lourds présents dans les effluents.

Enfin les clathrates hydrates, d'abord étudiés pour leur capacité à stocker les gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ , méthane), montrent un fort potentiel pour dépolluer des effluents très concentrés en sel. Néanmoins, les procédés développés actuellement ne permettent pas de s'attaquer aux très faibles concentrations.

D'autres molécules cages telles que les cucurbituriles ou les porphyrines présentent également des propriétés intéressantes pour le traitement des effluents mais de nombreux verrous techniques persistent (capacité de stockage, coût, complexité de synthèse...) avant de permettre le développement d'un procédé à échelle industrielle. Les porphyrines ont une structure de cage mais sont essentiellement utilisées pour leur capacité à générer des espèces oxygénées hautement réactives et peu sensibles à la présence de matière organique (oxygène singulet). Le développement de MOF semble être une voie d'application en devenir.

L'application des molécules cages pour le traitement des micropolluants réfractaires dans les effluents reste majoritairement à l'échelle de la preuve de concept (TRL 3). Les procédés de traitement qui atteignent le stade de pré-industrialisation sont encore très rares et doivent encore montrer leur compétitivité vis-à-vis des traitements plus conventionnels.

Pour chaque molécule cages principale identifiée dans cette étude, un tableau récapitulatif est proposé. Ils incluent les molécules utilisées, le degré de maturité du procédé et les principales performances obtenues.

CYCLODEXTRINES				
Principe de traitement	Polluants	Cyclodextrines	TRL	Performances
Traitement des micropolluants par des polymères de cyclodextrines	Des centaines (produits pharmaceutiques, pesticides, HAP...)	EPI-β CD	Majorité des travaux TRL 3  Certains à TRL 6  Commercialisé par Cyclolab (Hongrie)	Jusqu'à 100%  1 kg de matériel peut traiter efficacement 300 L d'eau.
		P-β CDP DFB-CDP	Polymère cyclopure TRL 8 (commercialisé)	Jusqu'à 100% sur des concentrations environnementales  Très performant pour les molécules chargées positivement.  Traitement jusqu'à 10X plus rapide que le charbon actif  Capacité de charge : 22 mg de BPA/g de P-CDP → aussi performant que le charbon actif  34 mg de PFOS/ g de DFB-CDP
		Polycondensat de cyclodextrine (Polymère)	Polymère Biostart TRL 7/8 (essais sur site)	7-70%
Traitement des micropolluants par des cyclodextrines immobilisés sur support	Grandes diversités de polluants (métaux lourds, phénols, phtalates).	β CD + silice/chitosane/cellulose/nanotubes	Majorité des travaux TRL 3 (quelques mL).	Jusqu'à 100%
Couplage traitement par cyclodextrine et oxydation avancée	PCB	carboxyméthyl-β-cyclodextrin	TRL 2/3	Amélioration facteur 2 par rapport a cyclodextrine seule
Traitement effluents de teintureries	Yellow 106 Red 83:1	EPI β-CD	TRL 6/7	100% dans les conditions optimales

<b>CLATHRATES HYDRATES</b>				
Principe de traitement	Polluants	Additifs/gaz	TRL	Performances
Capture des GES	CO2	THF	TRL 6	90% de capture
		TBAB	TRL 4/5	Formation de 43,4 kg d'hydrate par heure
Désalinisation pour la production d'eau potable	Sel	cyclopentane, R141b	TRL 4/5	Elimination du sel : 50 à 93%
Traitement d'effluents industriels à haute teneur en sel	Métaux lourds Résidus de pétrole	Cyclopentane	TRL 8	ND
	Métaux lourds	R141b	TRL2/3	Environ 90 %

<b>ETHERS COURONNES</b>				
Principe de traitement	Cation	Molécule	TRL	Performances
Captage de radioéléments dans des effluents aqueux	Cs	Benzo-éther couronne simple supporté	Majorité des travaux TRL 3 (1-25mL)	62-75% d'abattement
		Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	>90%
Récupération/purification sélective des Terres-Rares	Pt, Pd, Rh, Ir	Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% récupération
Récupération d'impureté dans des solutions électrolytes	Bi	Ether couronne supporté sur colonne silice	Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% d'abattement
Désalinisation de l'eau	Na	Aza-éther couronne supporté	Majorité des travaux TRL 3 (10mL-30L)	80% d'abattement

<b>CALIXARENES</b>				
Principe de traitement	polluants	Molécule	TRL	Performances
Extraction de métaux lourds	Cu, Co, Zn, Mn, Pb	C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinol	TRL 2/3	80-100%
	Cr	Dérivé de Calix[4]arène	TRL 2/3	>90%
	Zn, Pb	calix[5]arene pentacarboxylique	TRL 2/3	90-100%
	Cs, Sr autres métaux lourds	Calixarènes immobilisés sur support ((,3-alternate calix[4]arene-crown-6)	TRL 8/9 (commercialisé)	>99%
Extraction de métaux	As	Résine à base de calix[4]arene	TRL 2/3	≈80%

## Annexes

**ANNEXE A** : Norme de rejet en France (Arrêté du 24 août 2017) modifiant dans une série d'arrêtés ministériels les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement )

	N° CAS	Code SANDRE	Valeur limite de concentration	Seuil de flux
(1) Indice phénols	108-95-2	1440	0,3 mg/l	si le rejet dépasse 3 g/j
(2) Cyanures libres (en CN-)	57-12-5	1084	0,1 mg/l	si le rejet dépasse 1 g/j
(3) Chrome hexavalent et composés (en Cr6+)	18540-29-9	1371	50 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
(4) Plomb et ses composés (en Pb)	7439-92-1	1382	0,1 mg/l	si le rejet dépasse 5 g/j
(5) Cuivre et ses composés (en Cu)	7440-50-8	1392	0,150 mg/l	si le rejet dépasse 5 g/j
(6) Chrome et ses composés (en Cr)	7440-47-3	1389	0,1 mg/l	si le rejet dépasse 5 g/j
(7) Nickel et ses composés (en Ni)	7440-02-0	1386	0,2 mg/l	si le rejet dépasse 5 g/j
(8) Zinc et ses composés (en Zn)	7440-66-6	1383	0,8 mg/l	si le rejet dépasse 20 g/j
(9) Manganèse et composés (en Mn)	7439-96-5	1394	1 mg/l	si le rejet dépasse 10 g/j
(10) Etain et ses composés (en Sn)	7440-31-5	1380	2 mg/l	si le rejet dépasse 20 g/j
(11) Fer, aluminium et composés (en Fe+Al)	-	7714	5 mg/l	si le rejet dépasse 20 g/j
(12) Composés organiques halogénés (en AOX ou EOX) ou halogènes des composés organiques absorbables (AOX) (1)	-	1106 (AOX) 1760 (EOX)	1 mg/l	si le rejet dépasse 30 g/j
(13) Hydrocarbures totaux	-	7009	10 mg/l	si le rejet dépasse 100 g/j
(14) Ion fluorure (en F-)	16984-48-8	7073	15 mg/l	si le rejet dépasse 150 g/j

*(1) Cette valeur limite ne s'applique pas si pour au moins 80 % du flux d'AOX, les substances organochlorées composant le mélange sont clairement identifiées et que leurs niveaux d'émissions sont déjà réglementés de manière individuelle.*

Substances de l'état chimique				
	N° CAS	Code SANDRE	Valeur limite de concentration	Seuil de flux
Alachlore	15972-60-8	1101	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Anthracène*	120-12-7	1458	25 µg/l	
Atrazine	1912-24-9	1107	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Benzène	71-43-2	1114	50 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Diphényléthers bromés	-	-	50µg/l (somme des composés)	-
Tétra BDE 47*	5436-43-1	2919	25 µg/l	-
Penta BDE 99*	60348-60-9	2916	25 µg/l	-
Penta BDE 100	189084-64-8	2915	-	-
Hexa BDE 153*	68631-49-2	2912	25 µg/l	-
Hexa BDE 154	207122-15-4	2911	-	-
HeptaBDE 183*	207122-16-5	2910	25 µg/l	-
DecaBDE 209	1163-19-5	1815	-	-

Cadmium et ses composés*	7440-43-9	1388	25 µg/l	-
Chloroalcanes C10-13*	85535-84-8	1955	25 µg/l	-
Chlorfenvinphos	470-90-6	1464	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	2921-88-2	1083	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Pesticides cyclodiènes (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	309-00-2 / 60-57-1 / 72-20-8 / 465-73-6	1103 / 1173 / 1181 / 1207	25 µg/l (somme des 4 drines visées)	-
DDT total (I)	789-02-06	-	25 µg/l	-
1,2-Dichloroéthane	107-06-2	1161	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	1168	50 µg/l	si le rejet dépasse 2g/j
Diuron	330-54-1	1177	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Endosulfan (somme des isomères)*	115-29-7	1743	25 µg/l	-
Fluoranthène	206-44-0	1191	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Naphtalène	91-20-3	1517	130µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Hexachlorobenzène*	118-74-1	1199	25 µg/l	-
Hexachlorobutadiène*	87-68-3	1652	25 µg/l	-
Hexachlorocyclohexane (somme des isomères)*	608-73-1	1200 / 1201 / 1202	25 µg/l	-
Isoproturon	34123-59-6	1208	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Mercure et ses composés*	7439-97-6	1387	25 µg/l	-
Nonylphénols*	81-852-15-2	1058	25 µg/l	-

Octylphénols	1806-26-4	6600 / 6370 / 6371	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Pentachlorobenzène*	608-93-5	1888	25 µg/l	
Pentachlorophénol	87-86-5	1235	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	-	1117	25 µg/l (somme des 5 composés visés)	-
Benzo(a)pyrène *	50-32-8	1115		
Somme Benzo(b)fluoranth ène* + Benzo(k)fluoranth ène*	205-99-2 / 207-08-9	-		
Somme	191-24-2 /	-		
Benzo(g,h,i)perylè ne* + Indeno(1,2,3- cd)pyrène*	193-39-5			
Simazine	122-34-9	1263	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Tétrachloroéthylène	127-18-4	1272	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	1276	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Trichloroéthylène	79-01-6	1286	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Composés du tributylétain (tributylétain-cation)*	36643-28-4	2879	25 µg/l	-
Trichlorobenzènes	12002-48-1	1630 / 1283	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Trichlorométhane (chloroforme)	67-66-3	1135	50 µg/l	si le rejet dépasse 2g/j
<u>Autres substances de l'état chimique</u>				
Di(2- éthylhexyl)phtalate (DEHP)*	117-81-7	6616	25 µg/l	-
Trifluraline*	1582-09-8	1289	25 µg/l	-
Acide perfluoro roctanesulfonique et ses dérivés* (PFOS)	45298-90-6	6561	25 µg/l	-
Quinoxylène*	124495-18-7	2028	25 µg/l	-
Dioxines et composés de dioxines* dont certains PCDD et PCB- DF	-	7707	25 µg/l	-
Aclonifène	74070-46-5	1688	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Bifénox	42576-02-3	1119	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j

Cybutryne	28159-98-0	1935	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Cyperméthrine	52315-07-8	1140	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Hexabromocyclododécane* (HBCDD)	3194-55-6	7128	25 µg/l	-
Heptachlore* et époxyde d'heptachlore*	76-44-8/ 1024-57-3	7706	25 µg/l	-
<b>Polluants spécifiques de l'état écologique</b>				
Arsenic et ses composés	7440-38-2	1369	25 µg/l	si le rejet dépasse 0,5 g/j
AMPA	77521-29-0	1907	450µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Glyphosate	1071-83-6	1506	28µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Toluène	108-88-3	1278	74 µg/l	si le rejet dépasse 2g/j
Tributylphosphate (Phosphate de tributyle)	126-73-8	1847	82µg/l	si le rejet dépasse 2g/j
Biphényle	92-52-4	1584	25 µg/l	si le rejet dépasse 1g/j
Xylènes (Somme o,m,p)	1330-20-7	1780	50 µg/l	si le rejet dépasse 2g/j
Autre polluant spécifique de l'état écologique à l'origine d'un impact local	-	-	- NQE	-si le rejet dépasse 1g/j, dans le cas où la NQE est supérieure à 25µg/l
			- 25 µg/l	- si le rejet dépasse 1g/j, dans le cas où la NQE est inférieure à 25µg/l

(1) Le DDT total comprend la somme des isomères suivants : 1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 50-29-3) ; 1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 789-02-6) ; 1,1 dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthylène (numéro CAS 72-55-9) ; et 1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane (numéro CAS 72-54-8).

Les substances dangereuses marquées d'une \* dans le tableau ci-dessus sont visées par des objectifs de suppression des émissions et doivent en conséquence satisfaire en plus aux dispositions de l'article 22-2-III du présent arrêté.



## ANNEXE B-1 : Liste de polluants réglementés au japon et normes de rejet

cadmium	0.003mg/liter or less
total cyanogen	not detectable
lead	0.01mg/liter or less
chromium (VI)	0.05mg/liter or less
arsenic	0.01mg/liter or less
total mercury	0.0005mg/liter or less
alkyl mercury	not detectable
PCB	not detectable
dichloromethane	0.02mg/liter or less
carbon tetrachloride	0.002mg/liter or less
vinyl chloride monomer	0.002mg/liter or less
1,2-dichloroethane	0.004mg/liter or less
1,1-dichloroethylene	0.1mg/liter or less
1,2-dichloroethylene	0.04 mg/liter or less
1,1,1-trichloroethane	1mg/liter or less
1,1,2-trichloroethane	0.006mg/liter or less
trichloroethylene	0.01mg/liter or less
tetrachloroethylene	0.01mg/liter or less
1,3-dichloropropene	0.002mg/liter or less
thiram	0.006mg/liter or less
simazine	0.003mg/liter or less
thiobencarb	0.02mg/liter or less
benzene	0.01mg/liter or less
selenium	0.01mg/liter or less
nitrate nitrogen and nitrite nitrogen	10 mg/liter or less
fluoride	0.8 mg/liter or less
boron	1 mg/liter or less
1,4-dioxane	0.05mg/liter or less

**ANNEXE B-2** : Liste de polluants réglementés en Chine

No.	Substances
PC001	1,2,4-trichlorobenzene
PC002	1,3-butadiene
PC003	5-tert-Butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (xylene musk)
PC004	N,N'-Bis(methylphenyl)-1,4-benzenediamine
PC005	Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)
PC006	Dichloromethane
PC007	Cadmium et ses composés
PC008	Mercure et ses composés
PC009	Formaldehyde
PC010	Composés de chrome hexavalent
PC011	Hexachloro-1,3-cyclopentadiene
PC012	Hexabromocyclododecane
PC013	Naphthalene
PC014	Composés du plomb
PC015	Acide Perfluorooctanesulfonique (PFOS) et ses sels + PFOSF
PC016	Nonylphenol et nonylphenol polyoxyethylene ether
PC017	Trichloromethane
PC018	Trichlorethylene
PC019	Arsenic et ses composés
PC020	Decabromodiphenyl ether (DecaBDE)
PC021	Perchlorethylene
PC022	Acetaldehyde

## ANNEXE C

### Brevet BIOSTART

L'invention concerne l'utilisation d'un polycondensat de cyclodextrine comme agent de capture des micropolluants dans l'eau. Le procédé concerne les éléments métalliques et les molécules organiques présentant un coefficient de partage LogP > 2. :

- Polluants gazeux (COV, composés chlorés)
- Cations métalliques
- Huiles et graisses (minérales, animales, végétale ou synthétique)
- Substances polluantes contenues dans les eaux potables et les effluents
- Substances polluantes contenues dans les sols
- Molécules odorantes

Le polycondensat se présente sous la forme d'un composé solide qui peut être transformé en granulé, en poudre ou en nanotubes. Ce polymère est obtenu par la réaction d'un polymère polyol thermoplastique (copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique – EVOH), d'une cyclodextrine et d'un acide polycarboxylique.

Le polycondensat permet de dépolluer un milieu « d'un nombre important de substances » présentes dans l'air, l'eau ou le sol. Les éléments métalliques suivants sont cités : aluminium, argent, fer, bore, étain, cuivre zinc, plomb, nickel, cadmium, chrome, mercure et or. Les molécules organiques citées sont le diuron, la carbamazépine, les PCB, les pyralènes, les phtalates, les HAP. Le brevet cite particulièrement les PCB suivants : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 et PCB 180.

Il est fait référence au brevet de Loréal (2014) : WO 2014-095427A1 : utilisation d'un polycondensat de cyclodextrine comme agent de capture d'une substance(s) susceptible de polluer l'environnement. Le polycondensat de cyclodextrine permet de capter des substances non-décrites dans le brevet L'Oréal. Le brevet BIOSTART utilise les mêmes cyclodextrines et les mêmes acides que ceux mentionnées dans le brevet L'Oréal. Le brevet fait référence aux listes mentionnées dans le brevet L'Oréal et cite des variantes.

Efficacité revendiqué pour les métaux

- Dépollution de solutions aqueuses contenant du nickel et du plomb
- Concentrations polluants : 100 à 500 mg/l
- Abattements obtenus : entre 35 et 70 % pour Pb et entre 14 et 63 % pour Ni

Efficacité revendiqué pour les pesticides

- Dépollutions de solutions aqueuses contenant du Diuron et de la carbamazépine
- Concentrations polluants : 100 à 500 mg/l
- Abattements obtenus : entre 3 et 15 % pour le diuron et entre 2 et 14 % pour la carbamazépine.

Efficacité revendiqué pour d'autres polluants

- Dépollution en PCB, HAP et phtalates d'effluents issus de la station d'épuration de La Folie à Poitiers (effluents réels)
- Concentrations polluants inférieures à 10 microgrammes/l

Mesures réalisées après un temps de séjour de 60 min.

### Conclusion

Le brevet n'apporte pas d'invention complémentaire par rapport au brevet l'Oréal. Il présente juste des essais réalisés spécifiquement sur des micropolluants. Le titre du brevet reprend « mot pour mot », la première revendication du brevet de l'Oréal. Les expériences 2 et 3 ont été réalisées à des concentrations de l'ordre du mg/L. Elles ne donnent pas de résultats satisfaisants.

L'expérience 4 montre quelques applications du polycondensat de cyclodextrine pour traiter certains PCB et un HAP. Le temps de séjour reste important (60 min)

## ANNEXE D

### Brevet Cyclopur

N° Brevet **WO2016172118 - 2016-10-27** et **US 9624314 – 18-04-2017**

Ces deux brevets reposent sur la même publication. Certaines revendications ont disparues dans la nouvelle version du brevet.

L'invention concerne une réaction de substitution nucléophile visant à réticuler un polymère de cyclodextrine (CD) avec des groupes aromatiques rigides, ce qui permet d'obtenir des polymères mésoporeux contenant des cyclodextrines (P-CDP) et présentant une surface élevée (entre 50 et 2000 m<sup>2</sup>/g). Le brevet décrit 42 réticulations différentes basées essentiellement sur des  $\beta$ -CDs. Les supports peuvent être différentes matières cellulosiques (coton, fibres ou tissus)

Les exemples suivants de dérivés de cyclodextrine sont cités :

- *Methylated CDs*
- *Hydroxyalkylated CDs*
- *Acetylated CDs*
- *Reactive CDs*
- *Branched CDs*
- *Sulfobutyl-beta CDS*
- *Sulfated CDs*

Les P-CDP peuvent être utilisés pour éliminer les contaminants organiques de l'eau, et ce, en encapsulant les polluants pour former des complexes hôte-invité bien définis et présentant des sélectivités complémentaires comparées au charbon actif. Des résultats comparatifs avec une filtration au charbon actif (Aquacarb 1230C) sont présentés sur 83 micropolluants. Les résultats montrent le pourcentage d'absorption à partir d'une concentration environnementale (1  $\mu$ g/L) en instantané, à 5 minutes et à 30 minutes.

Les micropolluants sont classés en cinq groupes en fonction de leur capacité à être absorbé par les P-CDP. On note neuf micropolluants qui ne sont pas adsorbé par le charbon actif mais par le P-CDP : albuterol, amphetamine, atenolol, atenolol acide, codeine, hydrocodone, morphine, tramadol, venlafaxine.

Les P-CDP peuvent rapidement séquestrer des produits pharmaceutiques, des pesticides et d'autres micropolluants organiques, ce qui permet d'obtenir une capacité de liaison à l'équilibre en quelques secondes avec des constantes de vitesse d'adsorption entre 15 à 200 fois plus rapides que celles des charbons actifs et des sorbants non poreux à base de cyclodextrine.

Les champs d'applications mentionnés dans le brevet sont :

Traitement des micropolluants chlorés dans l'eau potable (issus des sous-produits de désinfection de l'eau)

- Traitement des composés organiques fluorés (FOCs)
- Traitement locale de l'eau potable (cartouches Brita et PUR)
- Traitement des effluents (eaux usées urbaines, effluents industriels, agricoles et militaires)
- Dépollution de sites (nappes, sédiments et eaux de surface)
- Industrie Agroalimentaire (lait, vin, jus d'orange)
- Equipements de protection individuelle (masques à gaz)
- Tissus anti-odorant

Le polymère de cyclodextrine peut être régénéré à plusieurs reprises, par une procédure de lavage (méthanol) à température ambiante, sans perte de performance.

## ANNEXE E

Brevet AJELIS

**N° Brevet WO2013124831**

L'invention concerne un complexe permettant d'extraire des radionucléides à partir d'un effluent contenant du césium et du strontium. L'invention concerne aussi le procédé de préparation et d'utilisation du complexe.

L'extraction sélective du Césium 137 permet de réduire sa toxicité de manière importante et pourrait permettre de réutiliser les radionucléides comme source gamma pour des applications industrielles ou médicales. Par exemple, pour traiter certains cancers ou pour des mesures d'humidité, de densité, de niveau ou d'épaisseur.

La nouvelle technologie d'extaction solide-liquide est appelée SOLIEX (Solid-Liquid Extraction method). Cette technologie utilise un système complexant comprenant un matériel poreux composé de fibres conductrices supportant un ou des groupement calix(n)arene sur sa surface.

Ce système complexant permet d'atteindre des rendements d'extraction très important tout en conservant une sélectivité importante. Il peut donc être utilisé pour le traitement d'effluents très concentrés contenant des cations de métaux alcalins.

Cette technologie peut être facilement adaptée spécifiquement au radionucléide à extraire. Le complexe peut également être facilement régénéré par un procédé de stripping. La quantité de déchets produits est donc réduite.

L'invention concerne également :

- Différentes méthodes de préparation du système complexant
- Les dérivés de calixarène utilisés dans le système complexant
- La méthode d'utilisation du système complexant

### **Expériences décrites :**

Synthèse et liaison des calix(n)arene

Construction du système complexant :

- Modification électrochimique des fibres conductrices avec les composés organiques
- Dépôt électrochimique des calixarènes 3 et 4 à la surface des fibres conductrices
- Dépôt chimique des calixarènes liés à la surface des fibres conductrices.

Extraction du césium

- Par des plaques d'or contenant des calixarènes 1, 2 et 3 dans de l'eau avec des ions Na<sup>+</sup> en excès important.
- Par des feutres de carbone contenant des calixarènes 1, 2 et 3 dans de l'eau avec des ions Na en excès important.
- Contenu dans un media organique par du calixarène 1 en présence d'ions Na en excès important. L'expérience montre une sélectivité absolue pour les cations Cs<sup>+</sup>.

La construction d'un modèle de démonstration pour la décontamination d'un effluent et la régénération du système complexant. Le démonstrateur a été utilisé pour extraire du césium dans l'eau par un feutre de carbone contenant du calixarène 4.

### **Conclusion**

Les revendications du brevet ne semblent concerner que l'extraction des radionucléides. Cependant, le système complexant décrit a peut-être un champ d'application plus large. Une recherche pour adapter ce procédé à des problématiques autres que nucléaires devrait pouvoir être envisagée.

## ANNEXE F

N° Brevet WO 2013059285 A1

Demandeur : Temple University (PA/US)

Technologie de régénération de la  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD) après utilisation dans un procédé de décontamination de l'eau par ozonation.

Les essais ont été réalisés sur Bisphénol A, certaines hormones (dérivés de l'estradiol) et des composés perfluorés. Le traitement par la  $\beta$  CD + la régénération à l'ozone est moins cher et plus propre que le traitement au charbon actif.

L'adsorption de la  $\beta$  CD est d'environ 100 à 200  $\mu$ g de contaminant par g de CDS. La régénération à l'ozone permet de retrouver plus de 80 % des capacités d'adsorption (86 % pour le BPA, 88 % pour l'estradiol)

Les plages suivantes ont été testées en continu :

- Débit  $O_3$  : 1 à 200 L/min
- Concentration  $O_3$  : 0.5 à 100 mg/L
- Température : 20 à 200 °C

Méthode de régénération non-limitée à la  $\beta$  CD. L'ozonation peut être utilisée pour régénérer n'importe quel contaminant de la surface des  $\beta$ CD, des  $\beta$  CE polymères et des dérivés de  $\beta$  CD.

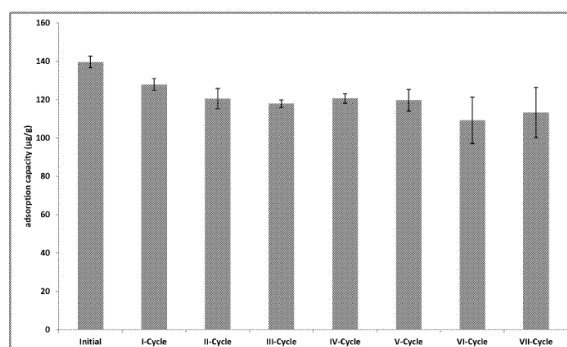
L'adsorbent breveté en 2013 a été régénéré. Il a été utilisé pour capter du BPA et de la  $17\beta$  estradiol. L'adsorbant a été régénéré efficacement. 7 fois par ozonation. Les polluants ont été complètement détruits (oxydation)

Le brevet revendique donc une méthode de régénération de la  $\beta$ -CD fixée sur silice par ozonation et s'applique aux polluants organiques, au phénol (BPA entre autre) et aux hormones et aux composés fluorés (PFOA)

Brevet cité : Particules de silice enrobées de  $\beta$ -cyclodextrine pour le retrait de contaminants émergents des eaux usées

WO 2013059285 A1

Capacités d'adsorption du BPA par  $\beta$  CD après régénération à l'ozone :



### Conclusion

Le brevet semble solide et bien argumenté. Les essais en laboratoire sont appuyés par un essai en simulation industrielle. >Les concentrations mise en œuvre sont de l'ordre du pico gramme, mais les temps de séjours sont très longs dans les phases d'adsorption (de l'ordre de 24h). La technologie oxyde les molécules. Il s'agit d'un traitement final.

## ANNEXE G

Principaux acteurs académiques et industriels contactés dans le cadre de cette étude.

- Acteurs contactés par mail
- Acteurs contactés par téléphone
- Acteurs rencontrés

Nom	Prénom	Fonction	Entité	Champs d'expertise
<b>Acteurs académiques</b>				
HANNA	Khalil	Professeur des Universités	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes Institut des Sciences Chimiques de Rennes	Cyclodextrine, traitement des sols, traitement de l'eau
KIM	Kimoon	Professeur des Universités	Director, Center for Self-assembly and Complexity (CSC), Institute for Basic Science (IBS)	Inventeur cucurbiturils. Application pour la biologie essentiellement
MOUSSET	Emmanuel	Chargée de recherche au CNRS	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés	Cyclodextrine, traitement des sols
FATAIN ROUGE	Nicolas	Maître de conférences	CNRS / Université de Franche Comté	Traitement des sols
CRINI	Grégorio	Ingénieur de recherche	Université de Franche Comté	Cyclodextrines
BARBOIU	Mihail	Chercheur sénior	CNRS / Institut Européen des Membranes	Cyclodextrines
MARTEL	Bernard	Professeur des Universités	Université Lille 1 / club français des cyclodextrines	textile fonctionnalisé
JANUS	Ludovic	Maître de conférence	Université Lille 1	Elaboration de systèmes polymères pour relargage contrôlé de principes actifs avec application dans le domaine textile
FOURMENTIN	Sophie	Professeur des Universités	Université Littoral Cote d'Opale	Apport des cyclodextrines dans les procédés de remédiation des polluants organiques (absorption de COV, oxydation Fenton)

MEYER	Daniel	Responsable d'équipe CEA	CEA/DEN	Système hybride pour la séparation.
LEHN	Jean Marie	Professeur des Universités Prix nobel de chimie en 1987	Université de Strasbourg	Mise en évidence des propriétés des molécules cages.
BABU	Ponnivalavan	Chercheur	Université de Singapour	Capture des GES par clathrates hydrates
LINGA	Praveen	Chercheur	Université de Singapour	Capture des GES par clathrates hydrates
HERRI	Jean Michel	Chercheur	Ecole des Mines de Saint Etienne	Clathrates hydrates
LACOMBE	Sylvie	Chercheur	Université de Pau	Porphyrines comme photosensibilisateur
<b>Acteurs industriels</b>				
MEURVILLE	Emmanuel	Responsable environnement	Roquette frères	Production de cyclodextrine
HARRISON	Marc	Global Business Development Manager	Wacker	Production de cyclodextrine
DITCHEL	William	Co fondateur	Cyclopure	Développement de P-CDP et PFOA-CD
FENYVESI	Eva	Cyclolab	Commercial	Production de cyclodextrine
SHILOVA	Ekaterina	Ajelis	Gérante	Commercialisation de matériaux à base de calixarènes pour le traitement des métaux dans les effluents
HABERMEYER	Benoit	Porphychem	Fondateur	Production de Porphyrines
LEMELINAIRE	Pascal	BGH	Co-fondateur	Développement d'un procédé pour traiter des effluents à partir de Clathrates hydrates
IZATT	Reed	Professeur	IBC	Développement d'un procédé à vas d'éthers couronnes pour capter des métaux précieux et terres rares



## Bibliographie

- Aaron, D., Tsouris, C., 2005. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* 40, 321–348. doi:10.1081/SS-200042244
- Adhikari, B.B., Gurung, M., Kawakita, H., Ohto, K., 2011. Cation complexation with p-tert-butylcalix[5]arene pentacarboxylic acid derivative: An allosteric regulation of the first metal ion for stepwise extraction of the second ion. *Analyst* 136, 3758–3769. doi:10.1039/c1an15199a
- Alsaiee, A., Smith, B.J., Xiao, L., Ling, Y., Helbling, D.E., Dichtel, W.R., 2016. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous  $\beta$ -cyclodextrin polymer. *Nature* 529, 190–194. doi:10.1038/nature16185
- Al-trawneh, S.A., 2015. Studies on Adsorptive Removal of Some Heavy Metal Ions by Calix [ 4 ] Resorcinol. *Jordan J. Earth Environ. Sci.* Vol. 7, 1–9.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., Samuel Suman Raj, D., 2005. Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4, 245–273. doi:10.1007/s11157-005-1246-z
- Antonio, M.R., Dietz, M.L., Jensen, M.P., Soderholm, L., Horwitz, E.P., 1997. EXAFS studies of cesium complexation by dibenzo-crown ethers in tri-n-butyl phosphate. *Inorganica Chim. Acta* 255, 13–20. doi:10.1016/S0020-1693(96)05198-5
- ARMISTIQ section A. Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Esperanza, M., Noyon, N., Gogot, C., Miège, C., Dherret, L., Roussel-Galle, A., Coquery, M., 2014. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif.
- Awual, M.R., Yaita, T., Miyazaki, Y., Matsumura, D., Shiwaku, H., Taguchi, T., 2016. A Reliable Hybrid Adsorbent for Efficient Radioactive Cesium Accumulation from Contaminated Wastewater. *Sci. Rep.* 6, 2–11. doi:10.1038/srep19937
- Awual, M.R., Yaita, T., Taguchi, T., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y., 2014. Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crown ether immobilized new class conjugate adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 278, 227–235. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.06.011
- Awual, M.R., Yaita, T., Taguchi, T., Shiwaku, H., Suzuki, S., Okamoto, Y., 2014. Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crown ether immobilized new class conjugate adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 278, 227–235. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.06.011
- Babu, P., Linga, P., Kumar, R., Englezos, P., 2015. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. *Energy* 85, 261–279. doi:10.1016/j.energy.2015.03.103
- Badr, T., Hanna, K., De Brauer, C., 2004. Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 112, 215–223. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.017
- Badruddoza, A.Z.M., Tay, A.S.H., Tan, P.Y., Hidajat, K., Uddin, M.S., 2011. Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. *J. Hazard. Mater.* 185, 1177–1186. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.029
- Badruddoza, A.Z.M., Shawon, Z.B.Z., Tay, W.J.D., Hidajat, K., Uddin, M.S., 2013. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydr. Polym.* 91, 322–332. doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.030
- Baumann, T.F., Reynolds, J.G., Fox, G.A., 2000. Polymer pendant crown thioethers: Synthesis, characterization and Hg<sup>2+</sup>-extraction studies of polymer-supported thiocrowns ([14]aneS<sub>4</sub> and [17]aneS<sub>5</sub>). *React. Funct. Polym.* 44, 111–120. doi:10.1016/S1381-5148(99)00085-1
- Behbahani, A., Eghbali, H., Ardjmand, M., Noufal, M.M.M., Williamson, H.C., Sayar, O., 2016. A novel bio-compatible sorbent based on carbon nanostructure modified by porphyrin for heavy metal separation from industrial wastewaters. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 398–404. doi:10.1016/j.jece.2015.11.034
- Berselli, S., Milone, G., Canepa, P., Di Gioia, D., Fava, F., 2004. Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechnol. Bioeng.* 88, 111–120. doi:10.1002/bit.20218
- Bibby, A., Mercier, L., 2003. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica. Electronic supplementary information (ESI) available: Figs. S1–5: distribution coefficient profiles. See <http://www.rsc.org/suppdata/gc/b2/b20925>. *Green Chem.* 5, 15–19. doi:10.1039/b209251b

- Blach, P., Fourmentin, S., Landy, D., Cazier, F., Surpateanu, G., 2008. Cyclodextrins: A new efficient absorbent to treat waste gas streams. *Chemosphere* 70, 374–380. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.018
- Bonenfant, D., Niquette, P., Mimeault, M., Hausler, R., 2010. Adsorption and recovery of nonylphenol ethoxylate on a crosslinked  $\beta$ -cyclodextrin-carboxymethylcellulose polymer. *Water Sci. Technol.* 61, 2293–2301. doi:10.2166/wst.2010.152
- Bozkurt, S., Turkmen, M.B., 2016. Synthesis of Calix[4]arene-Based Thiourea Derivatives for Extraction of Toxic Dichromate and Arsenate Ions. *Polycycl. Aromat. Compd.* doi:10.1080/10406638.2016.1174719
- Brame, J., Long, M., Li, Q., Alvarez, P., 2014. Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen. *Water Res.* 60, 259–266. doi:10.1016/j.watres.2014.05.005
- Bu, X.H., Lu, S.L., Zhang, R.H., Wang, H.G., Yao, X.K., 1997. Crystal structure and properties of neodymium complex with hexaazacyclooctadecane ligand. *Polyhedron* 16, 3247–3251. doi:10.1016/S0277-5387(97)00088-0
- Burnett, B.J., Barron, P.M., Choe, W., 2012. Recent advances in porphyrinic metal–organic frameworks: materials design, synthetic strategies, and emerging applications. *CrystEngComm* 14, 3839. doi:10.1039/c2ce06692k
- Celebioglu, A., Sen, H.S., Durgun, E., Uyar, T., 2016. Molecular entrapment of volatile organic compounds (VOCs) by electrospun cyclodextrin nanofibers. *Chemosphere* 144, 736–744. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.09.029
- Charles, J., Bradu, C., Morin-Crini, N., Sancey, B., Winterton, P., Torri, G., Badot, P.M., Crini, G., 2016. Pollutant removal from industrial discharge water using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes: Chemical abatement. *J. Saudi Chem. Soc.* 20, 185–194. doi:10.1016/j.jscs.2013.03.007
- Charles, J., Crini, G., Morin-Crini, N., Badot, P.M., Trunfio, G., Sancey, B., De Carvalho, M., Bradu, C., Avramescu, S., Winterton, P., Gavaille, S., Torri, G., 2014. Advanced oxidation (UV-ozone) and cyclodextrin sorption: Effects of individual and combined action on the chemical abatement of organic pollutants in industrial effluents. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 603–608. doi:10.1016/j.jtice.2013.06.023
- Charles, J., Crini, G., Morin-Crini, N., Badot, P.M., Trunfio, G., Sancey, B., De Carvalho, M., Bradu, C., Avramescu, S., Winterton, P., Gavaille, S., Torri, G., 2014. Advanced oxidation (UV-ozone) and cyclodextrin sorption: Effects of individual and combined action on the chemical abatement of organic pollutants in industrial effluents. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45, 603–608. doi:10.1016/j.jtice.2013.06.023
- Chatain, V., Hanna, K., De Brauer, C., Bayard, R., Germain, P., 2004. Enhanced solubilization of arsenic and 2,3,4,6 tetrachlorophenol from soils by a cyclodextrin derivative. *Chemosphere* 57, 197–206. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.07.002
- Chen, C.Y., Chen, C.C., Chung, Y.C., 2007. Removal of phthalate esters by  $\beta$ -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Bioresour. Technol.* 98, 2578–2583. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.009
- Coq, D.L.E., Pradel, A., Monsterlet, C., Bychkov, E., 2015. Traitement d'â€™ eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg 2 + .
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002
- Crini, G., Morcellet, M., 2002. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.* 25, 789–813. doi:10.1002/1615-9314(20020901)25:13<789::AID-JSSC789>3.0.CO;2-J
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere* 58, 1049–1070. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.067
- Del Valle, E.M.M., 2004. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochem.* 39, 1033–1046. doi:10.1016/S0032-9592(03)00258-9
- Deska, M., Dondela, B., Sliwa, W., 2015. Selected applications of calixarene derivatives. *Arkivoc* 2015, 393–416. doi:10.3998/ark.5550190.p008.958
- Dietz, M.L., Philip Horwitz, E., Rhoads, S., Bartsch, R.A., Krzykawski, J., 1996. Extraction of Cesium from Acidic Nitrate Media Using Macrocyclic Polyethers: The Role of Organic Phase Water\*. *Solvent Extr. Ion Exch.* 14, 1–12. doi:10.1080/07366299608918323
- Dong, P., Wu, X., Sun, Z., Hu, J., Yang, S., 2014. Removal performance and the underlying mechanisms of plasma-induced CD/MWCNT/iron oxides towards Ni(II). *Chem. Eng. J.* 256, 128–136. doi:10.1016/j.cej.2014.06.109

- Dron, P.I., Fourmentin, S., Cazier, F., Landy, D., Surpateanu, G., 2008. Cyclophanes or cyclodextrins: What is the best host for aromatic volatile organic compounds? *Supramol. Chem.* 20, 473–477. doi:10.1080/10610270701358525
- Ergaieg, K., Seux, R., 2009. A comparative study of the photoinactivation of bacteria by meso-substituted cationic porphyrin, rose Bengal and methylene blue. *Desalination* 246, 353–362. doi:10.1016/j.desal.2008.03.060
- Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Naidoo, P., Ramjugernath, D., 2012. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. *J. Chem. Thermodyn.* 46, 62–71. doi:10.1016/j.jct.2011.10.006
- Euvrard, E., Martel, B., Morin-crini, N., 2017. de surface : identification et traitement par des proc ´ es innovants.
- EYMARD, N.S.S., DOZOL, B.T.J.-F., 1991. Extraction sélective du césium : de la molécule au procédé.
- Fakhre, N.A., Ibrahim, B.M., 2018. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. *J. Hazard. Mater.* 343, 324–331. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.08.043
- Favier, I.M., Baudalet, D., Fourmentin, S., 2011. VOC trapping by new crosslinked cyclodextrin polymers. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 69, 433–437. doi:10.1007/s10847-010-9776-6
- Garrido, J.M.P.J., Melle-Franco, M., Strutyński, K., Borges, F., Brett, C.M.A., Garrido, E.M.P.J., 2017.  $\beta$ -Cyclodextrin carbon nanotube-enhanced sensor for ciprofloxacin detection. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A* 52, 313–319. doi:10.1080/10934529.2016.1258864
- Gassensmith, J.J., Furukawa, H., Smaldone, R.A., Forgan, R.S., Botros, Y.Y., Yaghi, O.M., Stoddart, J.F., 2011. Strong and reversible binding of carbon dioxide in a green metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15312–15315. doi:10.1021/ja206525x
- Gidwani, B., Vyas, A., 2014. Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin- $\beta$ -cyclodextrin polymer. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 114, 130–137. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.09.035
- Gmurek, M., Bizukojć, M., Mosinger, J., Ledakowicz, S., 2015. Application of photoactive electrospun nanofiber materials with immobilized meso-tetraphenylporphyrin for parabens photodegradation. *Catal. Today* 240, 160–167. doi:10.1016/j.cattod.2014.06.015
- Godino-salido, M.L., Santiago-medina, A., Arranz-mascarós, P., López-garzón, R., Gutiérrez-valero, M.D., Melguizo, M., López-garzón, F.J., 2014. Novel active carbon / crown ether derivative hybrid material for the selective removal of Cu ( II ) ions : The crucial role of the surface chemical functions. *Chem. Eng. Sci.* 114, 94–104. doi:10.1016/j.ces.2014.04.014
- Gokel, G.W., 1987. Lariat Ethers: From Simple Sidearms to Supramolecular Systems. *Chem. Soc. Rev.*
- Gokel, G.W., Arnold, K.A., Delgado, M., Echeverria, L., Gatto, V.J., Gustowski, D. a., Hernandez, J., Kaifer, A., Miller, S.R., Echegoyen, L., 1988. Lariat ethers: from cation complexation to supramolecular assemblies. *Pure Appl. Chem.* 60, 461–465. doi:10.1351/pac198860040461
- Gottarelli, G., Samori, B., 1980. The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups, and their sulfur analogues.
- Grives, S., 2015. Etude de la toxicité in vitro et de l'efficacité ex vivo et in vivo de formes galéniques de calixarène développées pour le traitement des contaminations cutanées dues à des composés d'uranium.
- Guo, T., Bedane, A.H., Pan, Y., Shirani, B., Xiao, H., Eić, M., 2017. Adsorption Characteristics of Carbon Dioxide Gas on a Solid Acid Derivative of  $\beta$ -Cyclodextrin. *Energy and Fuels* 31. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b03167
- Guo, Z., Li, Y., Pan, S., Xu, J., 2015. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu(III). *J. Mol. Liq.* 206, 272–277. doi:10.1016/j.molliq.2015.02.034
- Hanna, K., de Brauer, C., Germain, P., 2004. Cyclodextrin-enhanced solubilization of pentachlorophenol in water. *J. Environ. Manage.* 71, 1–8. doi:10.1016/j.jenvman.2004.01.001
- Hanna, K., De Brauer, C., Germain, P., Chovelon, J.M., Ferronato, C., 2004. Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process. *Sci. Total Environ.* 332, 51–60. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.022
- Hanna, K., Chiron, S., Oturan, M.A., 2005. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Res.* 39, 2763–2773. doi:10.1016/j.watres.2005.04.057
- Higson, F.D.S., 2011. Macrocycles. Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications.
- Hiraoka, M., 1992. Crown Ethers and Cryptands, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. pp. 731–761. doi:10.1016/B978-008096519-2.00127-2
- Hong, M., Wang, X., You, W., Zhuang, Z., Yu, Y., 2017. Adsorbents based on crown ether functionalized composite mesoporous silica for selective extraction of trace silver. *Chem. Eng. J.* 313, 1278–1287. doi:10.1016/j.cej.2016.11.030

- Hu, J., Yang, S., Wang, X., 2012. Adsorption of Cu(II) on  $\beta$ -cyclodextrin modified multiwall carbon nanotube/iron oxides in the absence/presence of fulvic acid. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 673–681. doi:10.1002/jctb.2764
- Hu, Q., Gao, D.-W., Pan, H., Hao, L., Wang, P., 2014. Equilibrium and kinetics of aniline adsorption onto crosslinked sawdust-cyclodextrin polymers. *RSC Adv.* 4, 40071–40077. doi:10.1039/C4RA05653A
- Isaacs, L., Park, S.K., Liu, S., Ko, Y.H., Selvapalam, N., Kim, Y., Kim, H., Zavalij, P.Y., Kim, G.H., Lee, H.S., Kim, K., 2005. The inverted cucurbit[n]uril family. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 18000–18001. doi:10.1021/ja056988k
- Izatt, R.M., Izatt, S.R., Izatt, N.E., Krakowiak, K.E., Bruening, R.L., Navarro, L., 2015. Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green Chem.* 17, 2236–2245. doi:10.1039/C4GC02188F
- Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Nielsen, S.A., Lamb, J.D., Christensen, J.J., Sen, D., 1985. Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocyclic Interaction. *Chem. Rev.* 85, 271–339. doi:10.1021/cr00068a003
- Izatt, S.R., Bruening, R.L., Izatt, N.E., Dale, J.B., 2009. A review of the application of molecular recognition technology ( mrt ) for ni / cu / co hydrometallurgical process separations and for the purification of cobalt streams, in: *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2009*. pp. 323–340.
- Izatt, S.R., McKenzie, J.S., Izatt, N.E., Bruening, R.L., Krakowiak, K.E., Izatt, R.M., 2016. *Molecular Recognition Technology: a Green Chemistry Process for Separation of Individual Rare Earth Metals*. White Pap. Sep. Rare Earth Elem.
- J.C., P., 1998. *Chimie des complexants et environnement*.
- Johnson, B.J., Leska, I.A., Melde, B.J., Taft, J.R., 2012. Removal of phosgene by metalloporphyrin-functionalized porous organosilicates. *Catal. Commun.* 27, 105–108. doi:10.1016/j.catcom.2012.07.010
- Jose, P., Menon, S., 2007. Lower-rim substituted calixarenes and their applications. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2007. doi:10.1155/2007/65815
- Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M., 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water Sci. Technol.* 40, 425–433. doi:10.1016/S0273-1223(99)00526-0
- Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M., 2001. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water Res.* 35, 3309–3316. doi:10.1016/S0043-1354(01)00038-0
- Karim, Z., Adnan, R., Husain, Q., 2012. A  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan complex as the immobilization matrix for horseradish peroxidase and its application for the removal of azo dyes from textile effluent. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 72, 10–17. doi:10.1016/j.ibiod.2012.04.008
- Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K., Yilmaz, A., Atar, N., 2016. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chem. Eng. J.* 283, 141–149. doi:10.1016/j.cej.2015.07.052
- Khalil, H., 2004. Etude de faisabilité de l' utilisation de molécules " cage " dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines.
- Khalili, S.S., Dehghani, H., Afrooz, M., 2017. New porphyrin-doped silica monolith: an effective adsorbent for heavy metal ions in aqueous solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* doi:10.1007/s10971-017-4548-z
- Kim, H., Kim, W., MacKeyev, Y., Lee, G.S., Kim, H.J., Tachikawa, T., Hong, S., Lee, S., Kim, J., Wilson, L.J., Majima, T., Alvarez, P.J.J., Choi, W., Lee, J., 2012. Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: Tin porphyrin versus C60 aminofullerene systems. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9606–9613. doi:10.1021/es301775k
- Kim, K., Selvapalam, N., Ko, Y.H., Park, K.M., Kim, D., Kim, J., 2007. Functionalized cucurbiturils and their applications. *Chem. Soc. Rev.* 36, 267–279. doi:10.1039/b603088m
- Kitamura, N., Yamada, K., Ueno, K., Iwata, S., 2006. Photodecomposition of phenol by silica-supported porphyrin derivative in polymer microchannel chips. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 184, 170–176. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.04.011
- Konczyk, J., Nowik-Zajac, A., Kozłowski, C.A., 2016. Calixarene-based extractants for heavy metal ions removal from aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* 51, 2394–2410. doi:10.1080/01496395.2016.1209219
- Kornmüller, A., Karcher, S., Jekel, M., 2001. Cucurbituril for water treatment. Part II: Ozonation and oxidative regeneration of cucurbituril. *Water Res.* 35, 3317–3324. doi:10.1016/S0043-1354(01)00039-2

- Kumar, S., Wani, M.Y., Arranja, C.T., e Silva, J. de A., Avula, B., Sobral, A.J.F.N., 2015. Porphyrins as nanoreactors in the carbon dioxide capture and conversion: a review. *J. Mater. Chem. A* 3, 19615–19637. doi:10.1039/C5TA05082K
- Lacombe, S., Pigot, T., 2016. Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: preparation, properties and applications in environmental and health fields. *Catal. Sci. Technol.* 6, 1571–1592. doi:10.1039/C5CY01929J
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K.C., Sarukkalige, R., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere* 148, 336–353. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.036
- Landy, D., Mallard, I., Ponchel, A., Monflier, E., Fourmentin, S., 2012. Remediation technologies using cyclodextrins: An overview. *Environ. Chem. Lett.* 10, 225–237. doi:10.1007/s10311-011-0351-1
- Le Dirach, J., Nisan, S., Poletiko, C., 2005. Extraction of strategic materials from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems. *Desalination* 182, 449–460. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.037
- Lehn, J.M., Sauvage, J.P., 1975. Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6700–6707. doi:10.1021/ja00856a018
- Lesage, S., Xu, H., Durham, L., 1993. The occurrence and roles of porphyrins in the environment: possible implications for bioremediation. *Hydrol. Sci. J.* 38, 343–354. doi:10.1080/02626669309492679
- Leudjo Taka, A., Pillay, K., Yangkou Mbianda, X., 2017. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review. *Carbohydr. Polym.* 159, 94–107. doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.027
- Lewin, V., 2011. Synthèse et étude de nouveaux cucurbiturils pour l'encapsulation de gaz.
- Li, J., Yim, D., Jang, W., Yoon, J., 2017. Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers. *Chem. Soc. Rev.* 46, 2437–2458. doi:10.1039/C6CS00619A
- Li, L., Zou, C., Zhou, L., Lin, L., 2017. Cucurbituril-protected Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for optimized biodiesel production from waste cooking oil. *Renew. Energy* 107, 14–22. doi:10.1016/j.renene.2017.01.053
- Li, N., Mei, Z., Ding, S., 2010. 2,4-Dichlorophenol sorption on cyclodextrin polymers. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 68, 123–129. doi:10.1007/s10847-010-9751-2
- Li, T., Yuan, S., Wan, J., Lin, L., Long, H., Wu, X., Lu, X., 2009. Pilot-scale electrokinetic movement of HCB and Zn in real contaminated sediments enhanced with hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. *Chemosphere* 76, 1226–1232. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.05.045
- Ling, Y., Klemes, M.J., Xiao, L., Alsbaiee, A., Dichtel, W.R., Helbling, D.E., 2017. Benchmarking Micropollutant Removal by Activated Carbon and Porous  $\beta$ -Cyclodextrin Polymers under Environmentally Relevant Scenarios. *Environ. Sci. Technol.* 51, 7590–7598. doi:10.1021/acs.est.7b00906
- Linga, P., Clarke, M.A., 2017. A review of reactor designs and materials employed for increasing the rate of gas hydrate formation. *Energy and Fuels* 31, 1–13. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b02304
- Liu, H., Cai, X., Wang, Y., Chen, J., 2011. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Res.* 45, 3499–3511. doi:10.1016/j.watres.2011.04.004
- Luo, X., Guo, B., Luo, J., Deng, F., Zhang, S., Luo, S., Crittenden, J., 2015. Recovery of lithium from wastewater using development of Li ion-imprinted polymers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 460–467. doi:10.1021/sc500659h
- Mahlambi, M.M., Malefetse, T.J., Mamba, B.B., Krause, R.W., 2010.  $\beta$ -Cyclodextrin-ionic liquid polyurethanes for the removal of organic pollutants and heavy metals from water: Synthesis and characterization. *J. Polym. Res.* 17, 589–600. doi:10.1007/s10965-009-9347-y
- Mallard, I., Städe, L.W., Ruellan, S., Jacobsen, P.A.L., Larsen, K.L., Fourmentin, S., 2015. Synthesis, characterization and sorption capacities toward organic pollutants of new  $\beta$ -cyclodextrin modified zeolite derivatives. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 482, 50–57. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.04.014
- McMahon, G., Malley, S.O., Nolan, K., Diamond, D., 2003. Important calixarene derivatives – their synthesis and applications. *Arkivoc* 23–31. doi:10.3998/ark.5550190.0004.704
- Miodrag Belosevic, M.G.E.D.Z.S.J.R.B., 2014. Degradation of Alizarin Yellow R using UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.* 33, 482–489. doi:10.1002/ep
- Modak, A., Nandi, M., Mondal, J., Bhaumik, A., 2012. Porphyrin based porous organic polymers: novel synthetic strategy and exceptionally high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Chem. Commun.* 48, 248–250. doi:10.1039/C1CC14275E
- Mohapatra, P.K., Lakshmi, D.S., Bhattacharyya, A., Manchanda, V.K., 2009. Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution. *J. Hazard. Mater.* 169, 472–479. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.124

- Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N., 2011. Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 69, 1–55. doi:10.1007/s10847-010-9848-7
- Morin-Crini, N., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L.D., Fenyvesi, É., Crini, G., 2017. Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* 1–23. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004
- Morin-Crini, N., Winterton, P., Fourmentin, S., Wilson, L.D., Fenyvesi, É., Crini, G., 2017. Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004
- Morrison, P.W.J., Porfiryeva, N.N., Chahal, S., Salakhov, I.A., Lacourt, C., Semina, I.I., Moustafine, R.I., Khutoryanskiy, V. V., 2017. Crown Ethers: Novel Permeability Enhancers for Ocular Drug Delivery? *Mol. Pharm.* 14, 3528–3538. doi:10.1021/acs.molpharmaceut.7b00556
- Moulahcene, L., Skiba, M., Senhadji, O., Milon, N., Benamor, M., Lahiani-Skiba, M., 2015. Inclusion and removal of pharmaceutical residues from aqueous solution using water-insoluble cyclodextrin polymers. *Chem. Eng. Res. Des.* 97, 145–158. doi:10.1016/j.cherd.2014.08.023
- Mousset, E., 2013. Integrated processes for removal of persistent organic pollutants: soil washing and electrochemical advanced oxidation processes combined to a possible biological post-treatment.
- Mousset, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014. Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement. *Appl. Catal. B Environ.* 160–161, 666–675. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.018
- Mututuvvari, T.M., Tran, C.D., 2014. Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether. *J. Hazard. Mater.* 264, 449–459. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.007
- Nadia Morin-Crini, Peter Winterton, Sophie Fourmentin, L.D.W., Éva Fenyvesi, G.C., 2017. Water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* 1–23.
- Nagy, H.J., Sallay, P., Varga, M.L., Rusznak, I., Bako, P., Vig, a., 2009. Removal of Dyes from Industrial Wastewater by Cucurbiturils. *Text. Res. J.* 79, 1312–1318. doi:10.1177/0040517508095601
- Nagy, Z.M., Molnár, M., Fekete-Kertész, I., Molnár-Perl, I., Fenyvesi, É., Gruiz, K., 2014. Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin. *Sci. Total Environ.* 485–486, 711–719. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.003
- Nojavan, S., Yazdanpanah, M., 2017. Micro-solid phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from aqueous solutions using water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer as sorbent. *J. Chromatogr. A* 1525, 51–59. doi:10.1016/j.chroma.2017.10.027
- Nowakowska, M., Szczubiałka, K., 2017. Photoactive polymeric and hybrid systems for photocatalytic degradation of water pollutants. *Polym. Degrad. Stab.* 145, 120–141. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.021
- Nyairo, W.N., Eker, Y.R., Kowenje, C., Zor, E., Bingol, H., Tor, A., Onger, D.M., 2016. Efficient Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions Using Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin Modified Graphene Oxide. *Water. Air. Soil Pollut.* 228. doi:10.1007/s11270-017-3589-9
- Oishi, K., Moriuchi, A., 2010. Removal of dissolved estrogen in sewage effluents by Beta-cyclodextrin polymer. *Sci. Total Environ.* 409, 112–115. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.031
- Orprecio, R., Evans, C.H., 2003. Polymer-Immobilized Cyclodextrin Trapping of Model Organic Pollutants in Flowing Water Streams. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 2103–2110. doi:10.1002/app.12818
- Park, C., Chun, S., Bartsch, R.A., 2010. Effect of conformation on metal ion extraction by calix[4]arene dicarboxylic acids. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 66, 95–105. doi:10.1007/s10847-009-9650-6
- Pasumarthi, R., Kumar, V., Chandrasekharan, S., Ganguly, A., Banerjee, M., Mutnuri, S., 2014. Biodegradation of aliphatic hydrocarbons in the presence of hydroxy cucurbit[6]uril. *Mar. Pollut. Bull.* 88, 148–154. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.09.012
- Pedersen, C.J., 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017–7036. doi:10.1021/ja01002a035
- Pedersen, C.J., 1992. The discovery of crown ethers. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 12, 7–10. doi:10.1007/BF01053852
- Peeters, J., Neeskens, P., Tollenaere, J.P., Van Remoortere, P., Brewster, M.E., 2002. Characterization of the interaction of 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin With itraconazole at pH 2, 4, and 7. *J. Pharm. Sci.* 91, 1414–1422. doi:10.1002/jps.10126

- Plakas, K. V., Sklari, S.D., Yiankakis, D.A., Sideropoulos, G.T., Zaspalis, V.T., Karabelas, A.J., 2016. Removal of organic micropollutants from drinking water by a novel electro-Fenton filter: Pilot-scale studies. *Water Res.* 91, 183–194. doi:10.1016/j.watres.2016.01.013
- Poursaberi, T., Ghanbarnejad, H., Akbar, V., 2013. Selective Magnetic Removal of Pb ( II ) from Aqueous Solution by Porphyrin Linked-Magnetic Nanoparticles. *J. nanostructures* 2, 417–426.
- Qiao, H.-T., Liu, Y., Dong, Y.-H., Li, S., Wang, P., Jin, T., 2015. Adsorption of sulfamonomethoxine antibiotics to cucurbit[6]uril polymer: kinetics and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.* 54, 113–121. doi:10.1080/19443994.2013.878255
- Qureshi, I., Memon, S., 2012. Synthesis and application of calixarene-based functional material for arsenic removal from water. *Appl. Water Sci.* 2, 177–186. doi:10.1007/s13201-012-0035-4
- RECORD, 2013. Les procédés de capture du CO<sub>2</sub>. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. *Etat de l'art.* 118, n°11-0236/1A
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255. doi:10.1016/S0960-8524(00)00080-8
- Romo, A., Peñas, F.J., Isasi, J.R., García-Zubiri, I.X., González-Gaitano, G., 2008. Extraction of phenols from aqueous solutions by β-cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents. *React. Funct. Polym.* 68, 406–413. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.005
- S. arpadjan, 1987. liquid-liquid extraction of metal ions by the 6-membered n-containing macrocycle hexacyclen. *pergamon journals ltd* 34, 953–956.
- Saad, B., Chong, C.C., Ali, A.S.M., Bari, M.F., Rahman, I.A., Mohamad, N., Saleh, M.I., 2006. Selective removal of heavy metal ions using sol-gel immobilized and SPE-coated thiocrown ethers. *Anal. Chim. Acta* 555, 146–156. doi:10.1016/j.aca.2005.08.070
- Saenger, W., 1980. Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 19, 344–362. doi:10.1002/anie.198003441
- Sancey, B., Id, H., 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental.
- Sawicki, R., Mercier, L., 2006. Evaluation of Mesoporous Cyclodextrin-Silica Nanocomposites for the Removal of Pesticides from Aqueous Media. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1978–1983.
- Schofield, W.C.E., Bain, C.D., Badyal, J.P.S., 2012. Cyclodextrin-functionalized hierarchical porous architectures for high-throughput capture and release of organic pollutants from wastewater. *Chem. Mater.* 24, 1645–1653. doi:10.1021/cm300552k
- Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Auddy, K., Deuri, a S., 2007. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. *Engineering* 47, 21–25. doi:10.1002/pen
- Shao, D., Sheng, G., Chen, C., Wang, X., Nagatsu, M., 2010. Removal of polychlorinated biphenyls from aqueous solutions using β-cyclodextrin grafted multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere* 79, 679–685. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.008
- Sousa e Silva, F.C., de Lima, S.M., Demets, G.J.-F., 2014. Reusable cucurbit[6]uril-loaded poly(urethane) sponges for oily waters treatment. *RSC Adv.* 4, 58796–58799. doi:10.1039/C4RA11038B
- Steed, J.W., 2001. First and second sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes. *Coord. Chem. Rev.* 215, 171–221. doi:10.1016/S0010-8545(01)00317-4
- Sun, X., Li, B., Wan, D., Wang, N., 2016. Using a novel adsorbent macrocyclic compound cucurbit[8]uril for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution. *J. Environ. Sci.* 50, 3–12. doi:https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.029
- Sun, Z., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Yang, Y., 2015. A Cleaner Process for Selective Recovery of Valuable Metals from Electronic Waste of Complex Mixtures of End-of-Life Electronic Products. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7981–7988. doi:10.1021/acs.est.5b01023
- Surowiec, M., Custelcean, R., Surowiec, K., Bartsch, R.A., 2015. Alkali metal cation complexation by 1,3-alternate, mono-ionisable calix[4]arene-benzocrown-6 compounds. *Supramol. Chem.* 27, 59–64. doi:10.1080/10610278.2014.904869
- Szejtli, J., 1989. Downstream processing using cyclodextrins. *Tibtech* 7, 2–6. doi:10.1016/0167-7799(89)90094-2
- Taesch, J., 2012. Vers la synthèse de cages porphyriniques à taille de cavité contrôlée par un stimulus externe.
- Tan, S., Fu, Q., Scofield, J., Kim, J., Gurr, P.A., Ladewig, K., Blencowe, A., Qiao, G.G., 2015. Cyclodextrin-based supramolecular polymeric nanoparticles for next generation gas separation membranes. *J. Mater. Chem. A* DOI: 10.1039/c5ta03281d. doi:10.1039/C5TA03281D

- Toumi, N., Kajo, F., Fournier, D., Vocanson, F., Lamartine, R., Dumazet-Bonnamour, I., 2008. A useful approach towards solid-liquid extraction of metal cations with unsupported calixarenes. *Mater. Sci. Eng. C* 28, 645–652. doi:10.1016/j.msec.2007.10.009
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.008
- Tu, C., Surowiec, K., Bartsch, R.A., 2007. Novel calix[4]arene-thiacrown ether for selective and efficient extraction of Ba(II), Pb(II), and Hg(II). *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 58, 361–366. doi:10.1007/s10847-006-9283-y
- Ucoski, G.M., Machado, G.S., Silva, G.D.F., Nunes, F.S., Wypych, F., Nakagaki, S., 2015. Heterogeneous oxidation of the dye Brilliant Green with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by supported manganese porphyrins. *J. Mol. Catal. A Chem.* 408, 123–131. doi:10.1016/j.molcata.2015.07.020
- Van De Water, L.G.A., Driessen, W.L., Glenny, M.W., Reedijk, J., Schröder, M., 2002. Selective and reversible extraction of heavy metal-ions by mixed-donor crown ether-modified oxirane and thiirane resins. *React. Funct. Polym.* 51, 33–47. doi:10.1016/S1381-5148(02)00031-7
- Veignie, E., Rafin, C., Landy, D., Fourmentin, S., Surpateanu, G., 2009. Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene. *J. Hazard. Mater.* 168, 1296–1301. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.012
- Viglianti, C., 2013. Approche alternative du lavage de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques : utilisation des cyclodextrines avec procédés de recyclage.
- Walkowiak, W., Kozłowski, C.A., 2009. Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes—a review. *Desalination* 240, 186–197. doi:10.1016/j.desal.2007.12.041
- Wang, X.-S., Liu, J., Bonfont, J.M., Yuan, D.-Q., Thallapally, P.K., Ma, S., 2013. A porous covalent porphyrin framework with exceptional uptake capacity of saturated hydrocarbons for oil spill cleanup. *Chem. Commun.* 49, 1533. doi:10.1039/c2cc38067f
- Wei, J., Guo, Z., Chen, X., Han, D.D., Wang, X.K., Huang, X.J., 2015. Ultrasensitive and ultraspecific impedimetric detection of Cr(VI) using crown ethers as high-affinity targeting receptors. *Anal. Chem.* 87, 1991–1998. doi:10.1021/ac504449v
- Xiao, J., Chen, Y., Xu, J., 2014. Plasma grafting montmorillonite/iron oxide composite with  $\beta$ -cyclodextrin and its application for high-efficient decontamination of U(VI). *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2830–2839. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.015
- Xiao, L., Ling, Y., Alsaiee, A., Li, C., Helbling, D.E., Dichtel, W.R., 2017.  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer Network Sequesters Perfluorooctanoic Acid at Environmentally Relevant Concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7689–7692. doi:10.1021/jacs.7b02381
- Xiao, Z., Zhang, M., Fan, W., Qian, Y., Yang, Z., Xu, B., Kang, Z., Wang, R., Sun, D., 2017. Highly efficient oil/water separation and trace organic contaminants removal based on superhydrophobic conjugated microporous polymer coated devices. *Chem. Eng. J.* 326, 640–646. doi:10.1016/j.cej.2017.06.023
- Xu, C., Wang, J., Chen, J., 2012. Solvent Extraction of Strontium and Cesium: A Review of Recent Progress. *Solvent Extr. Ion Exch.* 30, 623–650. doi:10.1080/07366299.2012.700579
- Yang, Q., Jiang, Y., Li, X., Yang, Y., Hu, L., 2014. Magnetic-supported cucurbituril: A recyclable adsorbent for the removal of humic acid from simulated water. *Bull. Mater. Sci.* 37, 1167–1174. doi:10.1007/s12034-014-0058-6
- Yang, Q., Yang, Y.L., Wang, W.D., Ge, M., Li, D., 2011. The Influence Factor of Removal Humic Acid from Wastewater Using Cucurbiturils. *Adv. Mater. Res.* 413, 217–222. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.413.217
- Yang, S., Zong, P., Hu, J., Sheng, G., Wang, Q., Wang, X., 2013. Fabrication of  $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI). *Chem. Eng. J.* 214, 376–385. doi:10.1016/j.cej.2012.10.030
- Yang, W., Li, B., Wang, H., Alduhaish, O., Alfooty, K., Zayed, M.A., Li, P., Arman, H.D., Chen, B., 2015. A microporous porphyrin-based hydrogen-bonded organic framework for gas separation. *Cryst. Growth Des.* 15, 2000–2004. doi:10.1021/acs.cgd.5b00147
- Yao, Y.Q., Chen, K., Hua, Z.Y., Zhu, Q.J., Xue, S.F., Tao, Z., 2017. Cucurbit[n]uril-based host–guest-metal ion chemistry: an emerging branch in cucurbit[n]uril chemistry. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 89+, 1–14. doi:10.1007/s10847-017-0733-5
- Yardin, G., Chiron, S., 2006. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere* 62, 1395–1402. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.019
- Ye, M., Sun, M., Kengara, F.O., Wang, J., Ni, N., Wang, L., Song, Y., Yang, X., Li, H., Hu, F., Jiang, X., 2014. Evaluation of soil washing process with carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin and carboxymethyl



- chitosan for recovery of PAHs/heavy metals/fluorine from metallurgic plant site. *J. Environ. Sci. (China)* 26, 1661–1672. doi:10.1016/j.jes.2014.06.006
- Zahedi, M.M., Ghasemi, S.M., 2016. Separation study of Mg<sup>2+</sup> from seawater and RO brine through a facilitated bulk liquid membrane transport using 18-Crown-6. *J. Water Reuse Desalin.* 97. doi:10.2166/wrd.2016.103
- Zhang, F., He, Y., Huang, J., Sumpter, B.G., Qiao, R., 2017. Multicomponent Gas Storage in Organic Cage Molecules. *J. Phys. Chem. C* 121, 12426–12433. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01260
- Zhang, X., Wang, Y., Yang, S., 2014. Simultaneous removal of Co(II) and 1-naphthol by core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@cyclodextrin magnetic nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 114, 521–529. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.072
- Zhou, Y., Gu, X., Zhang, R., Lu, J., 2015. Influences of various cyclodextrins on the photodegradation of phenol and bisphenol a under UV light. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 426–433. doi:10.1021/ie503414k
- Zou, C., Gu, T., Xiao, P., Ge, T., 2014. Experimental Study of Cucurbit uril Derivatives Modified Acrylamide Polymer for Enhanced Oil Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 7570–7578. doi:10.1021/ie4037824
- Zou, C., Zhao, P., Ge, J., Qin, Y., Luo, P., 2013. Oxidation/adsorption desulfurization of natural gas by bridged cyclodextrins dimer encapsulating polyoxometalate. *Fuel* 104, 635–640. doi:10.1016/j.fuel.2012.06.096
- Zucca, P., Rescigno, A., Pintus, M., Rinaldi, A.C., Sanjust, E., 2012. Degradation of textile dyes using immobilized lignin peroxidase-like metalloporphines under mild experimental conditions. *Chem. Cent. J.* 6, 1–8. doi:10.1186/1752-153X-6-161
- Zucca, P., Vinci, C., Sollai, F., Rescigno, A., Sanjust, E., 2008. Degradation of Alizarin Red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* 288, 97–102. doi:10.1016/j.molcata.2008.04.001
- Zucca, P., Vinci, C., Rescigno, A., Dumitriu, E., Sanjust, E., 2010. Is the bleaching of phenosafranine by hydrogen peroxide oxidation catalyzed by silica-supported 5,10,15,20-tetrakis(sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) really biomimetic? *J. Mol. Catal. A Chem.* 321, 27–33. doi:10.1016/j.molcata.2010.01.015