

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

**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**

***TREATMENT OF AQUEOUS AND GASEOUS EFFLUENTS  
BY CAGE MOLECULES OR INCLUSION COUPOUNDS.  
DEVELOPMENT STATUS AND POTENTIAL FOR EMERGENCE***

mai 2018

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

© 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, 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 teintureriers 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, molécules cages, cyclodextrines, clathrates hydrates, calixarènes, éthers couronnes, cucurbituriles, porphyrines.

-----

## **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 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, inclusions complexes, industrial effluents, supramolecular chemistry, cage molecules, cyclodextrins, clathrate hydrates, calixarenes, crown ethers, cucurbiturils, porphyrins.

## Contexte de l'étude

Les activités industrielles sont émettrices d'un grand nombre de polluants qui contaminent l'environnement. Ils se retrouvent sous formes gazeux ou aqueux, parfois à très faible concentration dans différents compartiments de l'environnement (eau, sol, air). Les réglementations nationales et internationales évoluent en conséquences et nécessitent de développer de nouveaux procédés de traitement. Ils devront être capables de répondre aux nouveaux enjeux environnementaux tant en matière d'efficacité que de coût.

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 échangeuses 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-molécules se forment par l'association d'une molécule hôte (dite molécule cage) et d'une molécule invitée. 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, il reste à déterminer si ces molécules peuvent s'intégrer techniquement et économiquement dans un procédé de traitement complet à grande échelle. Pour concurrencer les technologies actuelles, il est nécessaire de répondre à certains critères. Il s'agit notamment de la capacité à se procurer les molécules d'intérêt à des quantités et des prix compatibles avec l'échelle industrielle, la vitesse et la capacité de charge ainsi que la possibilité de régénération. 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.

## Objectif et plan de l'étude

La première partie de l'étude s'intéresse au contexte réglementaire national et international dans le but d'identifier des polluants à traiter prioritairement. Les effluents aqueux et gazeux sont ciblés avec une attention particulière pour la réglementation sur les micropolluants (listes prioritaires, valeurs seuils...). Les réglementations françaises et européennes sont comparées à la réglementation américaine, japonaise ou chinoise. Cette démarche permet alors de déterminer l'efficacité et les coûts de traitement via les procédés déjà sur le marché. Une sélection et une présentation des différents complexes d'inclusion identifiés viennent compléter cette partie.

Une seconde partie propose un état de l'art des 4 principales molécules cages sélectionnées pour l'étude et de deux autres molécules dites secondaires. Au-delà d'une description générale (structures et propriétés chimiques), une revue exhaustive de leur utilisation pour le traitement des effluents est

## Context of the study

*Industrial activities are issuers of a large number of pollutants that contaminate the environment. They can be gasses or fluids, sometimes at very low concentrations, in various areas of the environment (water, soil, air). As a result, national and international regulations are changing and require the development of new treatment processes. Such processes must be designed to face the new environmental issues, both in terms of efficiency and cost.*

*To process environmental concentrations generally in the range of ng to µg/l, the most common treatment methods are activated carbon adsorption or membrane filtration (reverse osmosis, nanofiltration). Ion exchange resins and advanced oxidation processes are also reliable technical solutions in the making. Such processes remain expensive and present certain disadvantages depending on the effluents to be treated. For example, advanced oxidation is not able to process heavy metals. Activated carbon tends to become quickly saturated and requires long contact times.*

*In this context, new treatment perspectives are emerging with inclusion complexes. These supramolecules are formed by the association of a host molecule (known as 'cage molecule') and a guest molecule. They are characterised by a high degree of selectivity and are already used in various fields (pharmaceutical, agri-food industries, nanotechnologies, etc.). The recent increase in the number of scientific articles about their use for effluent treatment demonstrates a significant application potential. However, it remains to be determined whether these molecules can be technically and economically integrated into a large-scale, comprehensive treatment process. Specific criteria must be met if we want to compete with the current technologies. These include the ability to obtain the appropriate molecules at quantities and prices compatible with industrial scale, speed and load capacity, as well as the possibility of regeneration. This area, still very confidential for non-specialists, deserves particular attention. This study proposes to summarize the state of the art of current research on the treatment of effluents by cage molecules. It identifies and describes the most promising cage molecules for short- or medium-term industrial treatment applications. In particular, it targets the treatment of aqueous and gaseous effluents.*

## Study purpose and outline

*The first part of the study focuses on the national and international contexts to identify pollutants to be treated as a priority. Aqueous and gaseous effluents are specifically targeted for the regulation on micropollutants (priority lists, threshold values, etc.). French and European regulations are compared with American, Japanese, and Chinese regulations. This approach then makes it possible to determine the efficiency and treatment costs via processes that are already on the market. A selection and a presentation of the various inclusion complexes identified conclude this part.*

*A second part provides a state of the art of the 4 main cage molecules selected for the study, and two additional molecules characterized as secondary. Beyond the general description (structure and chemical properties), an exhaustive review of their use for effluent treatment is carried out. By combining the information gathered from scientific literature and from experts in the field, it is possible to assess*

réalisée. Le croisement des informations collectées dans la littérature scientifique et auprès d'experts du domaine permet d'estimer la maturité des procédés décrits. Les pilotes à échelle industrielle ou semi-industrielle sont présentés 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.

## Exposé des principaux résultats obtenus

### Chapitre 1

Dans les principaux pays industrialisés (Europe, USA, Chine et Japon), la réglementation sur les molécules chimiques est en évolution. Leur nombre est compris entre 22 (Chine) et 130 (USA) mais pourrait encore être incrémenté à très court terme. La Chine vient tout juste d'officialiser sa première liste de molécules réglementées.

Pour traiter les micropolluants réfractaires, des technologies existent. Parmi celles-ci, le charbon actif reste la plus utilisée mais présente des inconvénients comme une faible vitesse d'adsorption, une efficacité limitée pour certains polluants hydrophiles et une régénération du charbon très coûteuse qui n'est que partielle. L'oxydation avancée présente de bons résultats pour le traitement des micropolluants organiques mais ne traite pas les métaux lourds. L'utilisation d'oxydant est également coûteuse. Les traitements membranaires se développent grâce à l'amélioration de la performance des membranes et la réduction des coûts de fonctionnement. Ces technologies restent néanmoins limitées à des effluents faiblement chargés et nécessitent donc des prétraitements. Les résines ont des efficacités variables et sont le plus souvent utilisées pour traiter des métaux. Leur coût est important.

L'émergence des molécules cages est donc possible si les procédés de traitement dans lesquels elles s'intègrent présentent les avantages suivants :

- Une facilité de synthèse et une bonne disponibilité sur le marché
- Une facilité d'approvisionnement
- Des propriétés physico-chimiques qui rendent le complexe hôte/invitée 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 variables de température, de pH ou de qualité de la matrice.
- Une forte capacité de régénération
- Un coût compétitif par rapport aux traitements conventionnels

Sur ces bases les molécules cages suivantes ont été sélectionnées :

	Molécules cages	Applications potentielles
CLASSES PRINCIPALES	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

*the maturity of the processes described. Industrial or semi industrial-scale pilots are described where available. Based on collected information (publications, patents, interviews, etc.) the technical and economic potential of each cage molecule is analysed.*

*A general assessment summarises the data collected and allows for a conclusion on the most promising cage molecules.*

## Outline of the main results achieved

### Chapter 1

*In the major industrialised countries (Europe, USA, China, and Japan), the regulations on chemical molecules are evolving. Their number is between 22 (China) and 130 (USA) but could still be incremented in the very short term. China has recently published its first official list of regulated molecules.*

*Technologies exist to process refractory micropollutants. Among them, activated carbon remains the most widely used, although it has drawbacks such as low absorption speed, limited efficiency for some hydrophilic pollutants, and very expensive charcoal regeneration, which is only partial. Advanced oxidation produces good results for the treatment of organic micropollutants; however, it does not process heavy metals. The use of oxidant is also expensive. Membrane treatments are being developed because of improved performance of the membranes, and lower operating costs. Such technologies, however, remain limited to low-strength effluents, thus requiring pre-treatments. Resin efficiency varies; they are mainly used for metal processing. They are expensive.*

*Therefore, the emergence of cage molecules is interesting if the treatment processes in which they are used have the following advantages:*

- *Easier synthesis, and good availability on the market*
- *Ease of procurement*
- *Physical-chemical properties that chemically stabilise the host/guest complex, both thermally and mechanically, while being flexible*
- *High adsorption capacities for a variety of target molecules*
- *Significant selectivity*
- *Constant efficiency in various temperature, pH or matrix quality conditions*
- *High regeneration capacity*
- *Competitive cost compared to conventional treatments*

*Based on the foregoing, the following cage molecules were selected:*

CLASSES SECONDAIRES	les cucurbituriles	Traitements des teintures et colorants
	les porphyrines	Capture gaz, photodégradation

	<b>Cage molecules</b>	<b>Potential applications</b>
MAJOR CATEGORIES	<i>crown ethers</i>	Heavy metal recovery
	<i>calixarenes</i>	Heavy metal recovery
	<i>cyclodextrins</i>	Heavy metal recovery, organic micropollutant treatment
	<i>clathrate hydrates</i>	Desalination, GHG sequestering, saline pollutant concentration
SECONDARY CATEGORIES	<i>cucurbiturils</i>	Dye and colourant treatments
	<i>porphyrins</i>	gas capture, photodegradation

## Chapitre 2

Ce chapitre présente les principales données techniques et économiques obtenues sur les molécules cages sélectionnées.

Les cyclodextrines, molécules biosourcées issues de l'amidon, sont notamment utilisées pour synthétiser de nouveaux polymères grâce à des agents réticulants (ex : epichlorhydrine). 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 (actuellement de l'ordre de 4000 euros/t). Plusieurs start up développent ce type de procédés pour une mise sur le marché dans un futur proche. Cyclolab (Hongrie) a développé un pilote à base d'épichlorhydrine (TRL 6) capable de traiter 300 Litres d'eau contaminées par des micropolluants en mélange (BPA, hormones, anti-inflammatoires...). Le taux d'efficacité varie entre 15 et 100%. Cyclopure (USA) commercialise un polymère de cyclodextrine (TRL 7/8) aussi efficace que les meilleurs charbons actifs actuels (molécule modèle : BPA) mais dont la vitesse de traitement est jusqu'à 10 fois plus rapides. Enfin l'entreprise française biostart a également développé un polymère de CD testé sur site réel (données non disponibles).

A faible température et pressions élevées, les clathrates hydrates sont formés à partir d'eau et d'un gaz. L'utilisation d'additifs permet d'abaisser les pressions ( $\approx 1$  bar) et d'augmenter les températures de formation ( $T^{\circ}\text{C} > 0$ ). Ces molécules cages, d'abord étudiées 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. Les procédés développés actuellement ne permettent pas de s'attaquer aux très faibles concentrations. Des essais pilotes menés par l'entreprise BGH sont en cours sur des saumures industrielles. D'après BGH, les performances sont comparables à des technologies d'évaporation au niveau technique et économique lorsque les effluents ont une concentration en sel supérieure à 50 g/L. Le traitement des lixiviats est un marché envisagé pour cette technologie. Des tests sur site devraient être menés prochainement.

Les calixarènes et les éthers couronnent 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

## Chapter 2

This chapter outlines the main technical and economic data obtained from selected cage molecules.

Cyclodextrins, which are biosourced molecules derived from starch, are used to synthesise new polymers by means of hardeners (e.g. epichlorohydrin). The latter combine adsorption and complexation properties. Chemical modifications can either complex a wide range of pollutants, or specifically target one of them. Their regeneration is possible with common solvents (methanol). These new polymers could rapidly replace activated carbon if their price becomes competitive (currently around €4000/t). Several start-ups are currently developing this type of process for market launch in the near future. Cyclolab (Hungary) developed an epichlorohydrin-based pilot (TRL 6) able to process 300 litres of water contaminated by mixed micropollutants (BPA, hormones, anti-inflammatory products, etc.). The efficiency rate varies between 15 and 100%. Cyclopure (USA) markets a cyclodextrin polymer (TRL 7/8) as efficient as the best activated carbons currently available (molecule model BPA) but with a processing speed 10 times faster. Lastly, the French company Biostart also developed a CD polymer tested on real site (data unavailable).

At low temperature and high pressures, clathrate hydrates are formed from water and one gas. The use of additives allows to lower pressures ( $\approx 1$  bar) and increase formation temperatures ( $T^{\circ}\text{C} > 0$ ). These cage molecules, initially studied for their capacity to store greenhouse gases ( $\text{CO}_2$ , methane), show a high potential for decontaminating highly salt-concentration effluent. The current processes cannot process very low concentrations. Pilot tests are currently performed by BGH on industrial brine. According to BGH, performances are comparable to evaporation technologies, both technically and economically when effluents have a salt concentration above 50 g/L. Leachate treatment is a potential market for this technology. On-site testing should begin soon.

Calixarenes and crown ethers complex specifically to metals. Already used in the extraction of rare earths, their selectivity makes it possible to consider the extraction of heavy metals in trace form. The immobilisation of calixarenes on solid support has notably made it possible to develop a process for treating radioisotopes (cesium and strontium) as well as various metals. Decomplexation is performed in acid medium. This process is already on the

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. Aucun pré-traitement n'est nécessaire auparavant.

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 matériaux organo-métalliques (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) mais certains commencent à émerger (TRL 6/7). 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.

## Analyse et commentaire de ces résultats

L'émergence d'un procédé de traitement dépend de la réglementation en cours. L'émergence de procédés à base de molécules cages ne déroge pas à cette règle. L'existence de listes de polluants prioritaires (Europe, USA...) laisse penser que la réglementation va se durcir dans les prochaines années. Des procédés capables de traiter des effluents plus ou moins concentrés à bas coûts ont donc un avenir certain. Concernant les molécules organiques, les cyclodextrines sont particulièrement intéressantes. Elles sont biosourcées et sont capables de complexer soit un nombre important de molécules soit spécifiquement certaines molécules grâce à des modifications chimiques relativement simples. Les coûts actuels sont proches voire déjà concurrentiels par rapport au charbon actif. Leur capacité de régénération avec des solvants peu coûteux est un atout majeur. Enfin, certains polymères en cours de test sur des sites réels (STEP) permettent de traiter des effluents très rapidement avec un taux de charge similaire au charbon actif. Les cyclodextrines présentent ainsi un fort potentiel pour s'imposer sur le marché du traitement des micropolluants même si la problématique du devenir des polluants reste à résoudre. La combinaison avec une technologie destructive (oxydation avancée) est envisagée dans certains cas. D'autre part, des données complémentaires sur l'efficacité des matériaux est nécessaire sur un nombre plus important de molécules en mélange et à concentration environnementale. Il est fort à parier que les premiers procédés seront commercialisés dans les prochains mois. Il sera alors possible de comparer économiquement les différents procédés sur des bases similaires.

Le traitement des métaux est aussi un enjeu important. Les traitements actuels sont coûteux et parfois peu efficaces. Ils ne permettent pas de valoriser les molécules complexées. L'arrivée de matériaux à base de calixarènes ou d'éthers couronnent pourraient profondément modifier les filières de traitement. En effet, l'effluent n'est plus uniquement un déchet à retraiter mais constitue lui-même une matière première. Les molécules cages s'intègrent donc dans une économie circulaire actuellement en plein développement. Bien sur il reste à améliorer les procédés

market (SOLIEX process) and could be extended to heavy metals present in effluents. It does not require any pre-treatment.

*Other cage molecules such as cucurbiturils or porphyrins also have interesting properties for the treatment of effluents, although many technical blocks remain (storage capacity, cost, synthesis complexity, etc.) for the development of a process at industrial scale. Porphyrins have a cage structure but are essentially used for their capacity to generate oxygenated species that are highly reactive and not very sensitive to the presence of organic matter (singlet oxygen). The development of organometallic compounds (MOF) appears to be a promising chance for future applications.*

*The application of cage molecules for the treatment of refractory micropollutants in effluents remains mainly at the scale of proof of concept (TRL 3) although some are beginning to emerge (TRL 6/7). Treatment processes that reach the pre-industrialisation stage are still very rare and have yet to show competitiveness against more conventional treatments.*

## Analysis and discussion of these results

*The emergence of a treatment process depends on the current regulations. The emergence of processes based on cage molecules is no exception to this rule. The existence of lists of priority pollutants (Europe, USA, etc.) suggests that regulations will become more stringent in the coming years. Therefore, processes capable of treating more or less concentrated effluents at low cost will certainly emerge. With regard to organic molecules, cyclodextrins are particularly interesting. They are biosourced and capable of complexing either a significant number of molecules or certain specific molecules thanks to relatively simple chemical modifications. Current costs are already almost or totally competitive compared to activated carbon. Their capacity to regenerate with affordable solvents is a major advantage. Lastly, some polymers currently tested on real sites (STEP) can treat effluents very rapidly with a loading rate similar to that of activated carbon. Hence, cyclodextrins have a strong potential to prevail on the micropollutant treatment market, even though the issue of the future of pollutants remains to be solved. In some cases, a combination with destructive technology (advance oxidation) is being considered. On the other hand, additional data on material effectiveness is necessary on a larger number of mixed molecules at environmental concentrations. It is highly likely that the first processes will be on the market in the coming months. It will then be possible to economically compare the various processes on similar bases.*

*Metal processing is also an important challenge. Current methods are pricey and sometimes ineffective. They do not allow for recycling complex molecules. The emergence of calixarene- or crown ether-based materials could significantly modify treatment methods. Indeed, the effluent is no longer just a waste to be reprocessed: it is a raw material in itself. Therefore, cage molecules are now part of a circular economy now in full development. Of course, regeneration processes (solvent quantity) must be improved and other materials must be developed so as to extend the treatment to a large range of metals; however, the process has already proved efficient on cesium and on strontium. Treatment costs are not available at this time, which makes*

de régénération (quantité de solvants) ou à développer d'autres matériaux pour étendre le traitement à un large panel de métaux, mais le principe de traitement a déjà démontré son efficacité sur le césium ou le strontium. Les coûts de traitement ne sont pas disponibles pour le moment et manquent cruellement pour pouvoir les comparer aux traitements conventionnels (résines, charbons actifs...)

D'autres molécules cages moins étudiées comme les cucurbiturils sont à surveiller car elles présentent des atouts en termes de sélectivité. Leur émergence est ralentie à cause de la complexité de leur synthèse ou par manque d'étude sur leur potentiel dans le traitement des effluents (métaux lourds). En effet, les efforts de recherche se concentrent actuellement dans les domaines à forte valeurs ajoutées (nanotechnologie, pharmaceutique...).

Dans le domaine du traitement des effluents fortement concentrés, les procédés à base de clathrates hydrates auront un avenir s'il est démontré que leur coût énergétique est inférieur aux procédés conventionnels comme l'évaporation. Les résultats de tests à grande échelles devraient prochainement permettre d'évaluer ces nouvelles technologies et de réaliser les premières comparaisons économiques.

## Conclusions

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

*it impossible to compare this method to conventional processes (resins, activated carbon, etc.).*

*Other less studied cage molecules such as cucurbiturils should be kept in mind because they have advantages in terms of selectivity. Their emergence is slowed down because of the complexity of their synthesis or for lack of studies on their potential in the treatment of effluents (heavy metals). Research efforts are currently concentrated in areas with high added value (nanotechnology, pharmaceuticals, etc.).*

*Regarding the treatment of highly concentrated effluents, clathrate-hydrate processes have a future if it is demonstrated that their energy cost is lower than that of conventional processes such as evaporation. Large-scale test results should soon make it possible to assess these new technologies and perform the first economic comparisons.*

## Conclusions

*Each main cage molecule identified in this study is described in a summary table. The table includes molecules used, degree of maturity of the process, and main results obtained.*

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  Ether couronne supporté sur colonne silice	Majorité des travaux TRL 3 (1-25mL) Pilote IBC TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	62-75% d'abattement >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%

<b>CYCLODEXTRINS</b>				
Treatment principle	Pollutants	CYCLODEXTRINS	TRL	Performances
Treatment of micropollutants by cyclodextrin polymers	Hundreds (pharmaceuticals, pesticides, PAHs, etc.)	EPI-β CD	Most operations TRL 3 Some at TRL 6 Marketed by Cyclolab (Hungary)	Up to 100% 1Kg can efficiently process 300 L water.
		P-β CDP DFB-CDP	Cyclopure polymer TRL 8 (marketed)	Up to 100% in environmental concentrations Very efficient on positively charged molecules This method is up to 10X faster than activated carbon Loading capacity: 22 mg BPA/g of P-CDP → as efficient as activated carbon 34 mg PFOS/ g of DFB-CDP
		Cyclodextrin polycondensate (polymer)	Biostart polymer TRL 7/8 (On-site testing)	7-70%

Micropollutant treatment by cyclodextrins immobilised on support materials	Large diversity of pollutants (heavy metals, phenols, phthalates).	$\beta$ CD + silica/chitosan/ cellulose/nanotubes	Most operations TRL 3 (a few mL).	Up to 100%
Combination treatment by cyclodextrin and advanced oxidisation	PCB	carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin	TRL 2/3	Improvement Factor 2 compared to cyclodextrin alone
Treatment of effluents from dyeing	Yellow 106 Red 83:1	EPI $\beta$ -CD	TRL 6/7	100% in optimal conditions

#### CLATHRATE HYDRATES

Treatment principle	Pollutants	Additives/gas	TRL	Performances
GHG capture	CO <sub>2</sub>	THF	TRL 2/6	90% capture
		TBAB	TRL 4/5	Formation of 43.4 kg per hour
Desalination for drinking water production	Salt	cyclopentane, R141b	TRL 4/5	Salt elimination: 50 to 93%
Treatment of industrial effluents with high salt content	Heavy metals Crude oil residues	Cyclopentane	TRL 2/8	ND
	Heavy metals	R141b	TRL2/3	Around 90%

#### CROWN ETHERS

Treatment principle	Cation	Molecule	TRL	Performances
Capture of radioelements in aqueous effluents	Cs	Simple, supported benzo-ether  Supported crown ether on silica column	Most operations TRL 3 (1-25 mL) IBC pilot TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	62-75% reduction  >90%
Selective recuperation/purification of rare earths	Pt, Pd, Rh, Ir	Supported crown ether on silica column	IBC pilot TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% recuperation
Recovery of impurities in electrolyte solutions	Bi	Supported crown ether on silica column	IBC pilot TRL 8 (1m <sup>3</sup> )	99% reduction
Water desalination	Na	Supported crown aza-ether	Most operations TRL 3 (10-30 mL)	80% reduction

#### CALIXARENES

Treatment principle	Pollutants	Molecule	TRL	Performances
Heavy metal extraction	Cu, Co, Zn, Mn, Pb	C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinol	TRL 2/3	80-100%
	Cr	Derived from Calix[4]arene	TRL 2/3	>90%
	Zn, Pb	Pentacarboxylic calix[5]arene	TRL 2/3	90-100%
	Cs, Sr other heavy metals	Calixarenes immobilised on support materials ((,3-alternate calix[4]arene-crown-6)	TRL 8/9 (marketed)	>99%
Metal extraction	As	Calix[4]arene-based resin	TRL 2/3	≈80%