

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 677 041

(21) N° d'enregistrement national : 91 06624

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 22 B 7/00; C 02 F 3/34

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27.05.91.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : Association régie par la loi du 1er juillet 1901 dite: ARMINES — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.12.92 Bulletin 92/49.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : Guibal Eric, Roulph Christian et Le Cloirec Pierre.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli.

(54) Procédé d'extraction de métaux, son dispositif de mise en œuvre, et son application, notamment à la dépollution d'effluents.

(57) Procédé d'extraction de métaux à l'aide d'une biomasse fongique dans lequel, en continu, l'on met en contact dans un réacteur la biomasse fongique avec un liquide renfermant lesdits métaux, puis l'on effectue une séparation solide-liquide, l'on préleve en permanence une partie de la biomasse, au moins 80 % de la partie de la biomasse prélevée étant renvoyée dans le réacteur, et dispositif de mise en œuvre, et application à la dépollution d'effluents.

FR 2 677 041 - A1



La présente invention concerne un procédé d'extraction de métaux, son dispositif de mise en oeuvre, et son application, notamment à la dépollution d'effluents.

Les exploitations minières, les unités de transformation des métaux, les industries métallurgiques de traitement de surface produisent d'importants flux de rejets métallifères aqueux. Ces effluents peuvent contenir un large éventail d'ions métalliques en concentrations variables, dont la toxicité impose généralement un traitement préalablement à leur rejet dans l'environnement. Ces solutions sont généralement trop concentrées pour autoriser leur rejet, mais pas suffisamment riches pour justifier un traitement par des filières classiques de récupération. Un exemple typique est représenté en industrie minière par le traitement d'exhaure, ou des eaux de ruissellement obtenues en sortie des tas stériles ou de minerais inframarginaux. Les exploitations uranifères génèrent couramment des effluents de ce type à des concentrations métalliques de l'ordre de quelques ppm à quelques dizaines de ppm. Ces solutions peuvent être particulièrement complexes, avec présence, par exemple, d'agents complexants, de sels, d'anions ou cations compétiteurs : fer, ammonium, nitrates en concentration élevée, pouvant aller jusqu'à quelques g/l. Les lixiviats de suies de centrales thermiques ou de chaudières de fuel lourd contenant, suivant l'origine du pétrole, des concentrations importantes (quelques centaines de ppm) en vanadium, molybdène, nickel et élevées en fer (plusieurs g/l), constituent un autre exemple de milieu complexe valorisable.

Les techniques classiques de traitement en vue d'une récupération mettent en oeuvre des procédés tels que : précipitation, flocculation, traitement électrochimique,

filtration, micro-ou ultrafiltration, ou résines échangeuses d'ions. Si ces techniques ont fait leur preuve dans le cadre du traitement d'effluents métallifères riches, elles montrent leurs limites lorsqu'elles sont confrontées à de forts débits d'effluents faiblement concentrés. L'adsorption sur résines, comme l'ultrafiltration, sont difficilement conciliables avec des objectifs économiques, en raison du coût élevé des matériaux ou de la mise en oeuvre d'un traitement à fort débit ; elles peuvent s'accompagner par ailleurs d'un relargage de solutions salines de régénération délicates à traiter. Des techniques plus sommaires, telles que la précipitation, présentent l'inconvénient d'une récupération non sélective des métaux (par exemple hydroxydes mixtes), ainsi que d'une augmentation non négligeable de la salinité du rejet. Par ailleurs suivant les éléments métalliques considérés, l'efficacité d'élimination est trop faible pour atteindre des concentrations résiduelles conformes aux dispositions réglementaires.

Les contraintes économiques et environnementales ont conduit à se pencher sur d'autres technologies susceptibles de fournir une alternative à ces procédés. Il a été proposé en particulier de mettre à profit l'aptitude de certains microorganismes à fixer des métaux. Différents mécanismes peuvent entrer en jeu : accumulation active par mécanisme de pompe à protons, synthèse enzymatique et/ou cellulaire de polysaccharides, phosphates qui provoquent la complexation et la précipitation des métaux sur la cellule ou dans son environnement immédiat (Norberg and Persson, 1984, *Zoogloea ramigera*, Biotechnol. & Bioeng., 1984, XXIII, 129-139 ; Macaskie and Dean, *Citrobacter* sp., Biotechnol. Letters, 1985, 7, 7, 55-66). Mais il peut s'agir aussi d'une accumulation purement passive : les métaux se complexent, s'adsorbent sur les groupements fonctionnels des parois cellulaires : protéines, amines, amides, fonctions carboxyliques, phosphatées. Parmi la multitude

des biomasses susceptibles d'être appliquées (Nakajima and Sakaguchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1986, 24, 59-64), les champignons filamenteux (*Mucor miehei*, *Penicillium chrysogenum*) représentent d'excellents supports tant par 5 leurs performances de fixation que par leur taille importante qui rend leur utilisation plus facile, en particulier lors de l'étape de séparation solide/liquide. Les mécanismes mis en jeu sont purement passifs, les constituants prépondérants de la paroi cellulaire : chitine 10 ou chitosane, et les protéines sont à l'origine de l'adsorption, complexation et précipitation qui insolubilisent, par exemple, l'uranium dans et sur la membrane externe. La possibilité de désorber le métal après la phase de fixation permet de récupérer l'uranium en solution 15 concentrée (éluat titrant quelques g d'U/l) et de réutiliser la biomasse pendant plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Drobot (Engelhard Minerals and Chemicals Corporation : Br. Fr. 2 475 522 et 2 475 523) propose 20 d'employer des champignons vivants ou inactivés (*Cladosporium*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Aureobasidium* et "Black Mycelium") pour séparer des métaux (platine, rhodium, palladium, ruthénium, or, argent, iridium, zinc, aluminium, fer, cuivre, nickel, cobalt, manganèse, chrome, bore ou 25 étain) de leurs solutions aqueuses. Il décrit une technique de culture industrielle et d'application en batch. Les biomasses chargées sont incinérées en vue de la récupération des métaux, ou simplement éliminées et stockées.

Le brevet français N° 2 243 264 de "Kernforschungsanlage Julich Gesellschaft mit Beschränkter Haftung" 30 décrit la récupération de l'uranium de l'eau de mer par des algues vertes unicellulaires adaptées aux fortes concentrations en uranium (par exposition à un rayonnement X). Ces cultures adaptées sont ensemencées et disposées dans une 35 cage filtrante (tamis perméable à l'eau de mer) installée en zone soumise aux phénomènes de marée.

Volesky et Tsezos (Br. US 4,320,093 - 1982) décrivent l'utilisation d'un champignon filamenteux dans une optique de séparation de l'uranium et du thorium des effluents miniers ; comparant les performances de différentes souches de champignons ils sélectionnent *Rhizopus arrhizus*. Ils en étudient les propriétés et les performances, qui peuvent atteindre des capacités de fixation optimales (en fonction du pH et des concentrations métalliques) de 180 mgU/g de biomasse et 160 mgTh/g.

10 Brierley J.A., Brierley C.L. Decker R.F, Goyak G.M (Advanced Mineral Technologies, Inc. Br. US 4,898,827- 1990) décrivent le procédé de traitement d'une bactérie *Bacillus subtilis* au moyen de solutions caustiques et leur immobilisation sur support, ils en décrivent l'application 15 au traitement de solutions métallifères (argent, plomb, cuivre, nickel, chrome) et en comparent les performances à celles d'autres microorganismes.

Divers brevets (Prochazka et al. 1976, Br. US 3,993,558 ; 1978 Br. US 4,124,544, Votapek et al. 1978, Br. 20 US 4,067,821, Nemec et al. 1977, Br. US 4,021,368) décrivent des procédés de modification ou d'immobilisation par granulation de biomasses fongiques dans la perspective de la récupération de métaux lourds.

25 Kasukiyo Onodera et al. (Shin-etsu Chemical Co Ltd 1990 - Br. GB 2 228 259 A) décrivent un procédé d'extraction de métaux lourds (cuivre, cadmium, mercure, chrome, arsenic, nickel, or, argent, fer, cobalt, plomb, zinc antimoine et étain) en solution par des chitosanes d'origine fongique (*Cunninghamella*, *Rhizopus*, *Absidia*, 30 *Mucor*).

Premuzic (United States Department of Energy 1984 - Br. Fr. 84 13201) décrit une méthode d'élimination de radionucléides du corps par des chélates naturels extraits de bactéries, parmi lesquelles il sélectionne 35 *Pseudomonas aeruginosa*.

En général, tous les métaux ne sont pas

éliminés et habituellement, des résines échangeuses d'ions sont utilisées pour la finition. Cependant, les lits de résines ont tendance à se colmater. De plus, les résines sont régénérées par des solutions salines, et on ne sait 5 que faire des jus salés concentrés en métaux ainsi obtenus.

On recherche toujours un procédé industriel mettant en oeuvre l'adsorption et la désorption des métaux permettant d'obtenir des éléments concentrés, non salés et valorisables.

10 C'est pourquoi la présente demande a pour objet un procédé d'extraction de métaux à l'aide d'une biomasse fongique dans lequel l'on met en contact dans un réacteur la biomasse fongique avec un liquide renfermant lesdits métaux, puis effectue une séparation solide-liquide, 15 caractérisé en ce que l'on opère en continu et en ce que l'on prélève en permanence une partie de la biomasse, au moins 80 % de la partie de la biomasse prélevée étant renvoyée dans le réacteur.

Les métaux susceptibles d'être ainsi extraits 20 peuvent être par exemple le vanadium, le molybdène, le nickel, l'uranium, le platine, le rhodium, le palladium, le ruthenium, l'iridium, l'or, l'argent, le cobalt, le chrome, l'arsenic ou l'étain. Ceux-ci se trouveront généralement en solution aqueuse et peuvent provenir d'exploitation 25 minière, d'industries de transformation des métaux, de l'industrie métallurgique, ou encore des installations de traitement de surface. L'extraction s'effectue sélectivement ; de ce fait, la présence de métaux alcalins et alcalinoterreux n'a pas d'influence sur l'adsorption.

30 La biomasse fongique pourra être constituée des champignons filamenteux courants, notamment ceux utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, en particulier pour la synthèse d'enzymes industriels. On peut citer notamment, *Mucor miehei* et *Penicillium chrysogenum*. De préférence, les 35 champignons constituant les biomasses fongiques appartiendront aux ordres des *Mucorales* et *Eurotiales*. Les champi-

gnons peuvent éventuellement être utilisés en mélange, mais appartiendront généralement à la même espèce.

Le procédé de la présente invention pourra être mis en oeuvre dans un réacteur. Par "réacteur" l'on entend 5 dans la présente invention tout dispositif adapté à la mise en contact d'un solide avec un liquide et de préférence apte à faciliter, si désiré, leur séparation. On pourra citer notamment les réacteurs classiques, avec ou sans agitateurs, ou les colonnes.

10 La séparation solide/liquide pourra être réalisée selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art, telles que la décantation, la filtration ou la centrifugation en continu ou non.

Les caractéristiques de la présente invention 15 résident dans le fait qu'une substantielle partie, à savoir au moins 80 % de la biomasse prélevée, de préférence au moins 90 % et notamment 99 % de ladite biomasse, est renvoyée dans le réacteur. Par là, l'on entend que l'on prélève après sortie du réacteur une certaine quantité du 20 mélange biomasse-liquide, dont au moins la proportion prescrite est renvoyée dans le réacteur. Ainsi la biomasse est remise en contact avec les métaux qu'elle fixe en quantité plus importante. Le prélèvement est effectué de préférence après concentration de la biomasse ; de ce 25 fait, beaucoup de biomasse et peu de liquide sont prélevés.

La biomasse prélevée peut ne pas être remplacée, mais sera avantageusement remplacée par une quantité équivalente de biomasse neuve. Par "biomasse neuve" l'on entend que la biomasse n'a pas encore été mise en contact 30 avec le liquide chargé de métaux.

De même, on remplacera avantageusement le liquide prélevé en même temps que la biomasse, et celui éliminé lors de l'étape de concentration de la biomasse.

Le procédé ci-dessus décrit peut être mis en 35 oeuvre à des pH variés selon les ions métalliques que renferme le liquide. Le choix du pH le plus approprié est

de la compétence de l'homme de l'art. Par exemple, en se basant sur l'enseignement de Tsezos et Volesky, l'homme de l'art opèrera pour l'uranium à un pH d'environ 5. Le pH de travail utilisé est de préférence voisin du pH d'apparition 5 des formes hydroxylées.

Afin de faciliter la concentration de la biomasse, on opèrera avantageusement en présence d'un floculant, de préférence cationique, notamment à base de copolymères d'acrylamide et de (méth)acrylate de dialkyl 10 aminoéthyle quaternisé ou salifié. Comme floculant, on peut citer par exemple les floculants de type cationique fort tels que ceux commercialisés par la société SN Floerger sous les références F0 8350, 8400, 8490 ou 8650 et notamment sous la référence F0 9400. Des produits flocu- 15 lants utilisables sont également commercialisés par des sociétés tels que Allied colloids, American Cyanamid, Röhm, Nalco ou Stockhausen. On peut opérer à des concentrations variées de floculant, par exemple de 0,1 à 10 ppm, et de préférence à environ 1 ppm.

20 Lors de l'étape de concentration, l'on obtient également le liquide traité, débarrassé de la majeure partie des métaux qu'il contenait, et qui peut ainsi être rejeté directement à l'égout sans nécessiter de traitement complémentaire.

25 La concentration de la biomasse dans le réacteur pourra aller de 50g à 2kg par  $m^3$  de mélange et de préférence de 200g à 800g par  $m^3$ .

30 Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre, le procédé ci-dessus décrit est caractérisé en ce que la biomasse concentrée en métaux prélevée est soumise à une désorption.

35 Celle-ci peut-être réalisée notamment à l'aide de sels tels que les phosphates, de préférence des carbonates ou hydrogénocarbonates, en particulier alcalins ou alcalino-terreux. Des détails sur la désorption des métaux peuvent être trouvés dans les documents précédemment

cités, incorporés ici par référence.

On peut faire suivre cette étape de désorption par une opération de séparation solide-liquide, telles que celles décrites ci-dessus, de manière à obtenir d'une part 5 un éluat liquide suffisamment concentré en métaux pour être facilement recyclés selon les procédés connus pour récupérer le métal, et d'autre part une biomasse débarrassée des métaux, réutilisable pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit.

10 Des exemples de mise en oeuvre du procédé figurent ci-après dans la partie expérimentale.

La présente demande a enfin pour objet un dispositif spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit, caractérisé en ce qu'il comprend 15 un réacteur muni d'un dispositif d'évacuation de trop-plein relié à un dispositif de concentration de biomasse, d'une canalisation reliant le dispositif de concentration de biomasse à l'entrée du réacteur, d'un orifice de prélèvement de biomasse, d'une arrivée de liquide à traiter dans 20 le réacteur et, si désiré, d'un dispositif de distribution de biomasse neuve.

Le réacteur est de préférence placé au dessus du dispositif de concentration de biomasse afin d'utiliser la gravité pour la circulation des matières. Le dispositif 25 de concentration est de préférence un décanteur à base conique.

Les exemples qui suivent illustrent la présente demande sans toutefois la limiter.

EXAMPLE 1

30 a) Le liquide à traiter est une eau d'exhaure minière provenant d'une mine d'uranium.

Il renferme environ :

- 8 ppm d'uranium
- 200 à 500 ppm de sulfates

- Salinité en Fe, Al, Mg, Ca, Zn comprise entre 5 et 50 ppm

- pH neutre

Le liquide à traiter, aspiré par une pompe 1, 5 arrive en continu par une canalisation 2, au débit de 1m<sup>3</sup>/h, dans une cuve tampon 3 où l'on régule le pH à 5,5, et maintenu agité par un agitateur 4. Le liquide à traiter est prélevé de la cuve tampon par aspiration à l'aide d'une pompe 5 et conduit dans un réacteur 6 agité par agitateur 10 7, avec un débit de 1 m<sup>3</sup>/h. Le réacteur 6, d'une volume de 1 m<sup>3</sup>, renferme 300-400 g/m<sup>3</sup> (exprimé en poids sec) d'une biomasse constituée de *Penicillium chrysogenum*.

L'excès de mélange est évacué du réacteur par l'intermédiaire d'une canalisation 8 de trop-plein, et 15 additionné de floculant au taux de 1 ppm, prélevé par une pompe 9 d'un réservoir à floculant 10, et tombe par gravité dans un décanteur, lui-même agité lentement (environ 6 tours/h). Le floculant utilisé est celui commercialisé par la société SN Floerger sous la référence FO 9400.

20 A la partie inférieure du décanteur, la biomasse concentrée est prélevée et renvoyée, en grande partie (80 %) par une pompe 11 dans le réacteur. On rajoute à l'aide d'une trémie doseuse 13 de la biomasse neuve de manière à compenser la biomasse prélevée mais non 25 renvoyée.

A la partie supérieure du décanteur, on obtient en 14 un liquide clair, débarrassé de ses métaux. Son analyse a permis de conclure que :

- la concentration en uranium est inférieure à 30 0,8 ppm,

- il n'y a aucune adsorption des alcalins et alcalino-terreux,

- la fixation des éléments de transition est négligeable : leur concentration en solution reste 35 constante,

- le pH du liquide est neutre.

## b) Désorption de la biomasse prélevée.

Le reste est alors soumis à une désorption comme suit :

La biomasse récupérée est filtrée au filtre 5 presse puis remise en suspension et agitation dans un bain de bicarbonate de sodium (concentration comprise entre 0,1 et 1 M), avec des rapports Solide (mg)/Liquide (ml) voisins de 100. Après deux heures de contact une nouvelle étape de séparation Solide/Liquide permet de récupérer un éluat 10 riche en uranium (entre 10 et 20 g/l). La biomasse est lavée dans de l'eau (rapport Solide/Liquide voisin de 100 mg/ml), puis réutilisée pour de nouveaux cycles d'adsorption-désorption. L'éluat est ensuite valorisé par des techniques classiques d'extraction par solvant (amines 15 quaternaires, par exemple Aliquat<sup>R</sup> 336, Adogen<sup>R</sup> 464) et précipitation. Les eaux de lavage sont éventuellement recyclées en tête de procédé par mise en contact avec la biomasse si leur concentration en ions métalliques le justifie.

20 EXEMPLE 2 Valorisation d'un effluent vanadifère

La lixiviation de suies de centrales thermiques à fuel lourd génère des effluents acides riches en vanadium (400 mgV/l, pH 2,5), contenant des concentrations importantes en fer (1-1,2 gFe/l), en nickel (170 mgNi/l), et en 25 molybdène (50-100 mgMo/l). La mise en contact de ces lixiviat en batch avec les biomasses selon l'exemple 1 permet en un temps très court (1 h 30) d'obtenir une extraction sélective du vanadium. La concentration en vanadium dans l'effluent est inférieure à 10 ppm, alors que 30 la concentration en fer, nickel et molybdène n'est quasiment pas affectée. Les analyses en Fluorescence X des échantillons d'adsorbant avant et après fixation le confirment. La capacité de fixation en vanadium varie avec

le rapport L/S (volume de liquide (ml)/volume de solide (g)), mais elle tend vers 80 mgVa/g de biomasse sur la plage  $0 < L/S < 60$ . La désorption du vanadium avec des solutions acides permet de récupérer le métal, d'améliorer 5 l'extraction sélective du vanadium et de recycler la biomasse.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction de métaux à l'aide d'une biomasse fongique dans lequel l'on met en contact dans un réacteur la biomasse fongique avec un liquide renfermant lesdits métaux, puis effectue une séparation solide-liquide, caractérisé en ce que l'on opère en continu et en ce que l'on prélève en permanence une partie de la biomasse, au moins 80 % de la partie de la biomasse prélevée étant renvoyée dans le réacteur.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que au moins 90 % de la partie de la biomasse prélevée est renvoyée dans le réacteur.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la partie de la biomasse prélevée est remplacée par de la biomasse neuve.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la biomasse comprend des éléments appartenant aux ordres des Mucorales ou des Eurotiales.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la biomasse prélevée est soumise à une désorption.
- 30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la désorption est réalisée à l'aide de carbonates ou d'hydrogénocarbonates.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le mélange après désorption est soumis à une séparation solide-liquide.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la partie liquide est soumise à un traitement de récupération du métal.
- 35 9. Dispositif pour la mise en oeuvre du produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend un réacteur muni d'un dis-

positif d'évacuation de trop-plein relié à un dispositif de concentration de biomasse, d'une canalisation reliant le dispositif de concentration de biomasse à l'entrée du réacteur, d'un orifice de prélèvement de biomasse, d'une 5 arrivée de liquide à traiter dans le réacteur et, si désiré, d'un dispositif de distribution de biomasse neuve.

10. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 à la dépollution d'effluents.

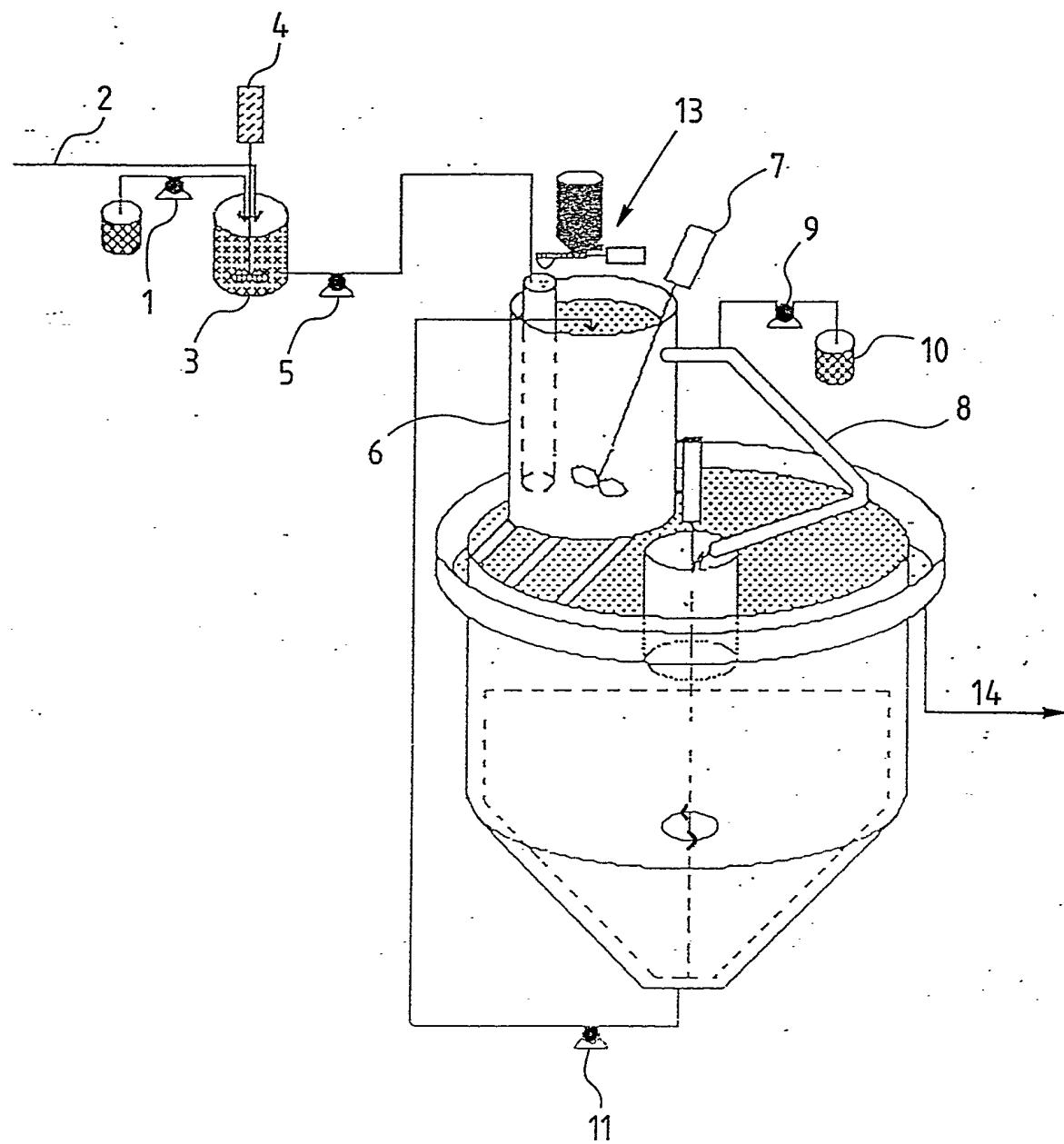


Fig.1

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFR 9106624  
FA 457180

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|--|
| Catégorie   |   |  |
| X   | US-A-4 293 334 (DROBOT ET AL.) 6 Octobre 1981<br>* colonne 3, ligne 21 - colonne 4, ligne 31;<br>revendications 1-13; figure 1 *<br>---   | 1-3, 5,<br>8-10                                  |
| X, D  | GB-A-2 068 927 (ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP.) 19 Août 1981<br>* page 3, ligne 53 - page 4, ligne 8;<br>revendications 1-24; figure 1 *<br>---   | 1-3, 10  |
| A   | C. C. TOWNSLEY ET AL. 'FUNDAMENTAL AND APPLIED BIOHYDROMETALLURGY, pp 279-308, BIORECOVERY OF METALLIC RESIDUES FROM VARIOUS INDUSTRIAL EFFLUENTS USING FILAMENTOUS FUNGI'<br>1986, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL<br>* page 279 - page 288; figure 6 *<br>--- | 1-3  |
| A   | US-A-4 732 681 (GALUN ET AL.) 22 Mars 1988<br>* revendications 1-10; figure 1 *<br>---  | 1-3, 5-8,<br>10                                  |
| A, D  | GB-A-2 228 259 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 22 Août 1990<br>* revendications 1-4 *<br>---  | 1-4  |
| A, D  | US-A-3 993 558 (H. PROCHAZKA ET AL.) 23 Novembre 1976<br>* revendications 1-11 *<br>-----   | 1, 5-8   |
|   |   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5)    |
|   |   | C22B<br>C02F<br>G21F<br>B01J                     |
| Date d'achèvement de la recherche<br>25 MARS 1992   |   | Examinateur<br>WITTLBLAD U.A.                    |
| 1   |   |  |
| EPO FORM 1501.04.42 (P0413)   |   |  |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire                                  |   |  |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |  |