

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 septembre 2013 (06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/127938 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C02F 1/28 (2006.01) C02F 101/30 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/054069
- (22) Date de dépôt international :
28 février 2013 (28.02.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1251874 29 février 2012 (29.02.2012) FR
- (71) Déposant : UNIVERSITE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE - UTC [FR/FR]; Centre Benjamin Franklin Rue Roger Couttolen, F-60203 Compiègne cedex (FR).
- (72) Inventeurs : LOGINOV, Maksym; vul. Tarassivska, 20, appt39, Kiev, 01033 (UA). LEOVKA, Mykola; vul. Myhailivska, 18, appt. 2, Kiev, 01001 (UA). VOROBIEV, Eugène; 7 square Prosper Mérimée, F-60200 Compiègne (FR).
- (74) Mandataire : REGIMBEAU; 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : USE OF CARBON NANOTUBES AND SYNTHETIC MINERAL CLAY FOR THE PURIFICATION OF CONTAMINATED WATERS

(54) Titre : UTILISATION DE NANOTUBES DE CARBONE ET D'ARGILE MINERALE SYNTHETIQUE POUR LA PURIFICATION D'EAUX CONTAMINEES

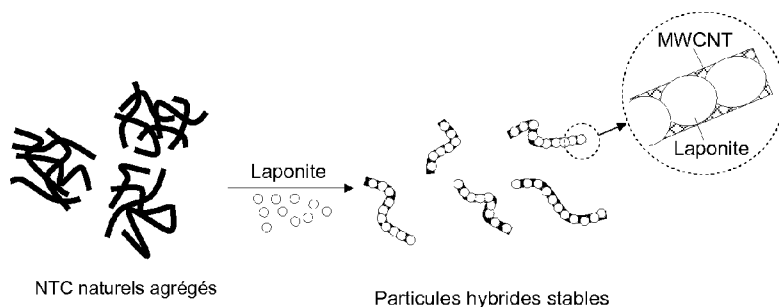


Fig. 3

NTC naturels agrégés Aggregated natural CNTs
Particules hybrides stables Stable hybrid particles

(57) Abstract : The present invention relates to a process for purifying water using a hybrid material based on carbon nanotubes and nanoparticles of clay, preferably laponite.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'épuration d'eau à l'aide d'un matériau hybride à base de nanotubes de carbone et de nanoparticules d'argile, de préférence la laponite.



WO 2013/127938 A1

UTILISATION DE NANOTUBES DE CARBONE ET D'ARGILE MINERALE SYNTHETIQUE POUR LA PURIFICATION D'EAUX CONTAMINEES

La présente invention concerne un procédé d'épuration d'eau à l'aide d'un matériau hybride à base de nanotubes de carbone et de nanoparticules d'argile, de préférence la laponite.

Certaines méthodes de purification des liquides comprenant divers contaminants (ions, molécules, nanoparticules, virus et bactéries) sont basées sur la filtration de liquides contaminés à travers des membranes d'ultra- ou de nanofiltration. Toutefois, l'ultrafiltration et la nanofiltration sont des processus très lents. C'est pourquoi l'application de ces méthodes pour la purification des liquides est très limitée.

Le traitement chimique ou physique (par exemple, l'utilisation de l'ozone, la désinfection par rayonnement UV) peut également être utilisé pour la purification des liquides. Cependant, ces méthodes ne sont pas efficaces pour l'élimination de nombreux composés toxiques, tels que les composés chimiques organiques ou inorganiques par exemple.

Il est généralement reconnu que les méthodes les plus efficaces, les plus rapides et les plus simples pour la purification de liquides sont basées sur l'utilisation des matériaux adsorbants, qui retiennent sélectivement les contaminants par contact avec le liquide contaminé, suivi d'une étape de séparation du solide et du liquide purifié par filtration, décantation ou centrifugation par exemple.

L'efficacité de ces méthodes de purification est alors déterminée par les propriétés physiques et chimiques du sorbant utilisé pour la purification. Un bon sorbant doit satisfaire aux critères suivants : posséder une haute surface spécifique externe, avoir une haute affinité pour des contaminants, et la séparation du sorbant utilisé du liquide purifié doit être simple.

Cependant, la plupart des sorbants traditionnellement utilisés pour la purification de liquides, par exemple, les argiles naturelles et activées (voir notamment US 2007/0031512), les zéolites, le charbon actif, les résines échangeuses d'ions, le sable, présentent des applications relativement limitées pour différentes raisons :

- les argiles et les zéolites sont poreuses, leur surface est donc difficilement accessible pour les grandes espèces de contaminants et la purification des liquides est limitée par la diffusion des contaminants dans les pores ;

- le charbon actif a une faible affinité pour certains contaminants (ions toxiques de cuivre, fer, ...) ;

- les argiles activées et les résines échangeuses d'ions ont une faible surface spécifique, etc.

Des matériaux synthétiques sont également utilisés pour la purification de liquide, et notamment les matériaux constitués par les nanotubes de carbone, qui possèdent une surface spécifique relativement élevée et de bonnes propriétés d'adsorption.

L'adsorption et la capacité de purification des nanotubes de carbone peuvent être sensiblement améliorées par modification des nanotubes de carbone, notamment par modification de leur surface par enrobage à l'aide d'autres matériaux. Généralement, il s'agit d'un traitement par des précurseurs d'oxydes métalliques, tel que divulgué par exemple dans Gong et al, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164, 1517-1522. Des matériaux composites de nanotubes de carbone et d'alumine ont également été décrit (voir Amais et al, *Séparation and Purification Technology*, 2007, 58, 122-128). On peut également citer le matériau NanoMesh® (voir EP 1 852 176), constitué de nanotubes de carbones liés de manière covalente à un matériau de support de type polymérique ou céramique. En outre, Zhao et al (*Applied Clay Science*, 2011, 53, 1-7) ont synthétisé des matériaux composites hybrides constitué de nanotubes de carbone (NTC) liés de manière covalente à de la vermiculite exfoliée, argile minérale naturelle possédant une surface spécifique de 2.2 m²/g, grâce à un procédé comprenant une étape de traitement de la vermiculite exfoliée à l'aide de sels de fer et de molybdène, puis une étape de croissance des nanotubes sur les particules de vermiculite fonctionnalisées.

De tels traitements provoquent la formation de différentes nanoparticules hybrides dont les propriétés sont déterminées par les propriétés chimiques de la couche de revêtement, tandis que la taille des particules est déterminée par la taille des particules des nanotubes de carbone utilisés.

Lesdits matériaux hybrides peuvent être utilisés comme sorbants pour le traitement d'une eau contaminée par des ions toxiques ou par des virus. Toutefois, la

synthèse de ces matériaux implique des étapes de traitement à haute température et/ou de synthèses chimiques en plusieurs étapes, et/ou de traitement acides dans des conditions très corrosives (par exemple, chauffage des nanotubes de carbones dans l'acide nitrique).

Ainsi, l'efficacité totale des méthodes de purification basées sur l'utilisation desdits sorbants hybrides à base de nanotubes de carbone semble faible, en raison des coûts assez élevés des matériaux et de la difficulté de mise en œuvre des procédés de synthèse de ces nanotubes de carbone modifiés de manière covalente.

Il existe donc un besoin pour de nouvelles méthodes de purification basées sur l'utilisation de sorbants synthétiques qui doivent avoir, par rapport aux sorbants utilisés traditionnellement :

- une surface spécifique élevée,
- une grande affinité avec divers contaminants,
- une bonne porosité,
- un prix de revient faible.

De manière surprenante, le demandeur a découvert une nouvelle méthode de purification de liquides contaminés, basée sur l'utilisation d'un nouveau type de matériau hybride composé d'argile synthétique, de préférence de type laponite, et de nanotubes de carbone multifeuillets (NTCM).

Au sens de la présente invention, on entend par « matériau hybride » ou « matériau composite » un matériau composé de deux ou plusieurs constituants à l'échelle nanométrique et ayant une structure différente de la structure de ses constituants pris séparément. Les constituants dudit matériau ne sont pas liés de manière covalente. De préférence, ledit matériau est obtenu par simple sonication d'une suspension aqueuse desdits deux ou plusieurs constituants.

Au sens de la présente invention, on entend par « nanotube de carbone multifeuillets (NTCM) » un nanotube de carbone constitué de plusieurs feuillets de graphène, typiquement enroulés les uns autour des autres.

Au sens de la présente invention, on entend par « argile » un matériau minéral à base de silicate. Les argiles incluent notamment les kaolins (par exemple la kaolinite, dickite, halloysite, nacrite), les smectites (par exemple la montmorillonite, la nontronite et la saponite), les illites, les chlorites, la perlite et la vermiculite. L'argile selon l'invention possède avantageusement une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, de manière encore plus avantageuse supérieure ou égale à $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

De préférence, ladite argile est une argile minérale synthétique, notamment la laponite. La laponite est une argile synthétique de type smectite, plus précisément un phyllosilicate synthétique de magnésium. Typiquement, la laponite ne contient sensiblement pas d'aluminate, contrairement à la vermiculite. La laponite est notamment disponible sous la marque Laponite RD® (distribuée par Rockwood Additives Ltd), de formule $\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ (voir Zebrowski et al Colloids Surf. A213, 2003, 189).

La laponite présente en particulier une capacité de gonflement quasi illimité dans un solvant, notamment dans l'eau. Ceci signifie que l'argile peut se dissocier en particules nanométriques individualisées, avec une épaisseur d'environ 1 nm et avec un espacement basal (une distance interfolaire) quasi illimité (supérieur à 4 nm) (voir Martin et al., Osmotic compression and expansion of highly ordered clay dispersions, 2006, Langmuir 22 (9) , pp. 4065-4075). En outre, en suspension dans l'eau, la laponite est sous forme de particules nanométriques individualisées, contrairement notamment à la vermiculite qui forme des agrégats. En outre, les ions échangés dans la laponite sont de type monovalent (par exemple lithium, sodium et potassium), tandis que dans la vermiculite ils sont de type bivalents (par exemple magnésium et calcium).

Dans le contexte de la présente invention, la granulométrie moyenne d'une argile est définie comme la taille moyenne des particules individuelles mesurée par la méthode du microscopie à force atomique (Balnois, E., Durand-Vidal, S., Levitz, P., Probing the morphology of laponite clay colloids by atomic force microscopy, 2003, Langmuir 19 (17) , pp. 6633-6637).

Au sens de la présente invention, on entend par « surface spécifique » une caractéristique des particules (agrégats) exprimée comme le rapport de la surface totale des particules (agrégats) par unité de masse des particules (agrégats). La surface

spécifique est mesurée de préférence selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller ou BET (voir *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309) lorsque le contaminant est gazeux, ou par la méthode d'adsorption du bleu de méthylène (voir par exemple Loginov et al, *Journal of Colloid and Interface Science*, 365 (2012) 127–136, ou Yukselen et Kaya, *Engineering Geology*, 2008, 102, 38-45), lorsque le contaminant est liquide ou solide.

Au sens de la présente invention, on entend par « sorbant » tout matériau démontrant des capacités d'adsorption ou d'absorption.

En outre, dans la présente invention, on emploie indifféremment les termes « épuration » et « purification » pour définir l'action d'éliminer les impuretés contenues dans un produit, et notamment, dans le contexte de l'invention, les impuretés de l'eau.

Un objet de l'invention concerne donc l'utilisation d'un matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets (NTCM) et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m²/g pour l'épuration d'eaux contaminées.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'épuration d'eau.

La présente invention concerne ainsi l'utilisation d'un matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m²/g, de préférence la laponite, pour l'épuration d'eaux contaminées.

Les eaux contaminées peuvent être par exemple des eaux usées, des eaux industrielles, des eaux partiellement retraitées, des eaux contaminées accidentellement.

Les eaux contaminées comprennent des contaminants avantageusement choisis parmi le groupe des composés biologiques, par exemple virus, levures et bactéries, notamment la levure *S. Cerevisiae*, des composés organiques ou inorganiques, par exemple des colorants tels que le bleu de méthylène, des agents tensioactifs, des sels de métaux lourds tels que par exemple des sels de fer, et leurs mélanges. On peut également citer les dérivés du pétrole comme contaminant organique.

Dans un mode de réalisation particulier, les contaminants sont des colorants.

Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le contaminant est un produit d'intérêt.

Au sens de la présente invention, un « produit d'intérêt » est un composé biologique ou chimique organique ou inorganique présentant un intérêt, c'est-à-dire qu'il est intéressant de le récupérer séparément pour le réutiliser. Par exemple, on peut citer les composés organiques, notamment les ions de métaux précieux (or, argent, etc), les stéroïdes, les ferments...

Ainsi, la présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau hybride composé de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m²/g, de préférence la laponite, pour l'extraction et/ou la séparation de produits d'intérêts à partir d'une solution, par exemple une solution diluée.

Le composé d'intérêt est de préférence un composé soluble dans la solution aqueuse, ou le composé est sous forme colloïdale et se présente sous forme d'une suspension aqueuse.

La présente invention concerne également un procédé d'épuration d'eau comprenant les étapes successives de :

a) Mise en contact de l'eau contaminée à purifier avec une quantité suffisante de matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m²/g, de préférence la laponite, pendant une durée comprise entre 30 secondes et 3h, de préférence entre 1 minute et 3 h, de manière encore préférée entre 1 et 30 minutes ou entre 30 secondes et 30 minutes, durée nécessaire à la purification de ladite eau contaminée, optionnellement sous agitation ;

b) Séparation du matériau hybride et de l'eau purifiée ;

c) Récupération de l'eau purifiée ;

d) Optionnellement régénération du matériau hybride.

L'épuration d'eau peut également indiquer que les contaminants sont adsorbés, désactivés et/ou dégradés.

L'eau contaminée comprend des contaminants de préférence choisis parmi le groupe constitué des composés biologiques, par exemple virus et bactéries, des composés organiques ou inorganiques, par exemple des colorants, des agents tensioactifs, des sels de métaux lourds, des dérivés du pétrole et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation, le contaminant est un colorant.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau hybride utilisé à l'étape a) est de préférence ajouté sous forme d'une suspension ou d'une poudre. Le procédé mis en œuvre est alors de préférence un procédé de type batch.

Avantageusement, la séparation de l'étape b) a lieu par filtration et/ou centrifugation et/ou décantation et/ou séparation magnétique et/ou flottation. Pour un procédé de purification de type continu, on préférera utiliser une technique de filtration, la séparation magnétique ou la flottation. Pour un procédé de type batch, on pourra utiliser la centrifugation ou la décantation.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la séparation de l'étape b) a lieu par filtration avec une membrane dont la taille moyenne des pores est comprise entre 0,1 μm et 2,5 μm , de préférence entre 0,1 et 0,5 μm , encore plus préférentiellement environ égale à 0,2 μm .

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau hybride est utilisé en mélange avec des particules choisies parmi le groupe constitué du sable, des diatomites, des zéolites, du charbon actif, des argiles naturelles activées, de la silice, des additifs visant à faciliter la séparation des particules hybrides de l'eau purifiée, et leurs mélanges.

Par « additif visant à faciliter la séparation » on entend au sens de la présente invention un additif assurant la séparation complète des particules hybrides et les contaminants de liquide épuré et/ou l'augmentation du taux de séparation. On peut citer notamment les flocculants et les coagulants, notamment de type polymériques.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le matériau hybride est immobilisé sur un support solide, avantageusement un support solide poreux, encore plus avantageusement sur un support permettant une mise en œuvre facilitée de la séparation de l'étape, de préférence par filtration. Ainsi, le support solide poreux présente avantageusement une taille moyenne des pores est comprise entre 0,1 μm et 2,5

μm , de préférence entre 0,1 et 0,5 μm , encore plus préférentiellement environ égale à 0,2 μm . Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à un procédé continu.

L'étape d) de régénération comprend de préférence un traitement physique et/ou chimique du matériau hybride contenant les contaminants. En particulier, un traitement chimique du matériau hybride peut être effectué par contact avec une solution d'acide, de soude, de complexants, d'oxydants, d'enzymes, de solvants non-organiques ou d'autres produits qui permettent la désorption et/ou la dissolution des impuretés qui se trouvent en surface de la matière hybride utilisée. L'homme du métier choisira le traitement chimique de régénération le plus approprié en fonction du type de contaminant absorbé ou adsorbé sur le matériau hybride.

Les utilisations et procédés selon l'invention font intervenir un matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m^2/g .

L'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m^2/g est de préférence une argile essentiellement constituée de silicate de magnésium, ou de préférence de phyllosilicate synthétique de magnésium, telle la laponite. En particulier, la vermiculite est exclue du champ de l'invention, car elle ne permet d'obtenir de matériau hybride non covalent possédant des propriétés de sorbant satisfaisantes.

Par « essentiellement constitué », on entend au sens de la présente invention que le matériau comprend au moins 95 % en poids de l'élément en question.

Avantageusement, l'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m^2/g présente une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 100 nm, encore plus avantageusement comprise entre 1 et 50 nm, encore plus avantageusement comprise entre 1 et 30 nm.

Le matériau hybride constitué de nanotubes de carbone multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à 20 m^2/g est par exemple obtenu grâce à une méthode simple à mettre en œuvre et présentant un coût de revient très avantageux (voir M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev. Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in

water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 365 (2012) 127–136). Ledit matériau hybride présente une activité de surface élevée et une haute surface spécifique.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, ladite argile est un phyllosilicate synthétique de magnésium, non soluble dans l'eau et présentant en particulier une grande capacité de gonflement, tel que la laponite. Le matériau hybride de l'utilisation ou du procédé selon l'invention est obtenu par simple sonication d'une suspension aqueuse de nanotubes de carbones multifeuillets et de laponite, de préférence à température ambiante et à pH neutre, selon le procédé de Loginov et al (*Journal of Colloid and Interface Science*, 365 (2012) 127–136, incorporé ici par référence dans son intégralité). Ledit matériau hybride laponite-NTCM, lorsqu'il est utilisé en suspension dans l'eau, ne forme sensiblement pas d'agrégats ou paquets, même après stockage de la suspension à une température comprise entre 0°C et la température ambiante. Ledit matériau hybride laponite-NTCM résulte de la séparation et de la stabilisation des nanotubes individualisés par les particules de laponite.

En comparaison, la laponite seule - argile synthétique possédant une grande surface spécifique, notamment supérieure à 200 m²/g – n'est pas appropriée pour la purification de liquide, car les particules qui la constituent sont très petites : l'épaisseur et le diamètre des particules de laponite sont environ égaux à 1 nm et 30 nm, et une dispersion aqueuse de laponite présente une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 100 nm environ. Par conséquent, les particules de laponite seules, qui ne précipitent pas, sont difficiles à filtrer et contaminent la solution à purifier.

Par ailleurs, bien que les nanotubes de carbone multifeuillets seuls soient en général faciles à séparer d'une solution aqueuse par filtration, centrifugation ou décantation en raison de leur longueur élevée (environ 1 µm), ceux-ci ne présentent pas une capacité d'absorption suffisantes pour une purification d'eau contaminée satisfaisante.

Ainsi, l'utilisation du matériau hybride selon l'invention présente des avantages non prévisibles par rapport à ces deux matériaux considérés séparément, à savoir de meilleures propriétés d'adsorption, et une taille permettant une séparation facile de la solution aqueuse à purifier.

Figures

Fig. 1 : Représentation schématique du procédé de purification d'un fluide contaminé selon l'invention, mode de réalisation 1: mélange du liquide contaminé (a) avec un aliquot de matériau hybride Laponite-NTCM (b); puis, filtration ou centrifugation de la suspension ainsi obtenue (c), conduisant à la formation d'un filtrat ou surnageant purifié (d).

Fig. 2 : Représentation schématique du procédé de purification d'un fluide contaminé selon l'invention, mode de réalisation 2 : Déposition des particules hybrides sur un support poreux (a); menant à la formation d'une couche de particules hybrides immobilisées (b); Filtration du liquide contaminé à travers la couche de matériau hybride laponite-NTCM déposée sur le support poreux (c).

Fig. 3 : Représentation de la formation d'une suspension stable de matériau hybride de Laponite-NTCM par sonication et de la structure des particules hybrides ainsi obtenue.

Fig. 4 : Photographies d'une suspension aqueuse initiale instable de NTCM comprenant 0.01% massique de NTCM (a) et de la suspension de NTCM stabilisée par Laponite à une concentration en laponite $X = 0,5$ obtenue après sonication (X est le rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension) (b).

Fig. 5 : Photographies de : (a) Solution modèle à $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml en bleu de méthylène (BM), (b) suspension hybride de Laponite-NTCM, (c) solution à $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml en bleu de méthylène (BM) mélangée avec un aliquote de solution hybride Laponite-NTC, (d) solution obtenu après filtration de la suspension (c) (filtrat).

Fig. 6 : Absorbance (ordonnée) relative de solution purifiée de bleu de méthylène (d) obtenue par le procédé selon la figure 5, en fonction du volume de l'aliquot (b) de suspension hybride de Laponite-NTCM utilisée (abscisse). Le volume initial et la concentration de la solution de bleu de méthylène (BM) sont de 100 ml et $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml, respectivement. La suspension hybride contient 0.01% massique de NTCM et une concentration (rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension) de laponite de 0,5

Fig. 7 : Quantité de bleu de méthylène (BM) retiré à l'aide de suspension hybride de Laponite-NTCM exprimé en g de BM / g de NTCM (ordonnée) en fonction

de la concentration de bleu de méthylène (BM) initiale (exprimée en g de BM /g de NTCM, abscisse). La concentration de Laponite (rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension) dans la solution hybride est de $X = 0,5$.

Fig. 8 : Absorption maximale (exprimée en g de BM par g de NTCM) d'une solution purifiée à l'aide d'une suspension hybride de Laponite-NTCM (solution initialement contaminée par le bleu de méthylène à 10^{-6} M de bleu de méthylène), en fonction de la concentration (rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension) de laponite X dans la solution hybride. Les points représentés par des carrés correspondent à la mise en œuvre du procédé selon l'invention dans lequel l'étape b) est une étape de centrifugation, tandis que les points représentés par des losanges correspondent à la mise en œuvre du procédé selon l'invention dans lequel l'étape b) est une étape de filtration.

Fig. 9 : Absorbance relative (rapport entre l'absorbance du filtrat et l'absorbance de la solution contaminée avant traitement) du filtrat (solution purifiée d) obtenue selon la figure 1 ou 2) en fonction du temps de contact (en minutes) de la solution de BM avec la suspension de matériau hybride laponite-NTCM.

Fig. 10 : Dépendance du volume de filtrat en fonction du temps de filtration pour les suspensions hybrides à différentes concentrations de Laponite $X = 0-0,5$ et à concentration constante de nanotubes $C_n = 0,01\%$ massiques. (Volume initial de suspension est égal à 100 ml, la pression de filtration est $\Delta p = 1$ bar, la surface du filtre est $S = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$).

Fig. 11 : Turbidité du filtrat en fonction de la concentration surfacique des particules hybrides sur un support poreux. Le volume initial de suspension de levure non purifiée est égal à 100 ml, la turbidité de la suspension initiale non filtrée est égal à $0,9 \pm 0,1$, la pression de filtration $\Delta p = 2$ bar, la surface du filtre $S = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, la concentration de laponite dans le matériau hybride (rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension) $X = 0,5$.

Fig. 12 : Quantité de Fe(II) retirée à l'aide de suspension hybride de laponite-NTCM en fonction de la concentration de Fe(II) ajoutée (exemple pour un rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension $X = 0,5$). Le volume initial de solution de Fe(II) est égal à 200 ml, la concentration de solution non

purifiée est égale à $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe/ml, la quantité de suspension hybride de laponite-NTCM utilisée correspond à 0,01 g NTCM.

Fig. 13 : Degré de purification calculé pour des sorbants différents. Le volume initial de solution de Fe(II) a été égal à 200 ml, la concentration de solution non-purifiée a été égal à $5 \cdot 10^{-6}$ g Fe/ml, la quantité de sorbant utilisée était égal à 0,01 g NTC.

Exemples

Les exemples qui suivent sont donnés à titre illustratif uniquement, et ne constituent en aucun cas une limitation de l'invention.

Dans les exemples qui suivent, le matériau hybride constitué de nanotubes de carbone multifeuillets (NTCM) et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, ici la laponite, est obtenu selon le procédé décrit dans l'article M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev. Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water. Journal of Colloid and Interface Science, 365 (2012) 127–136. Les propriétés du matériau hybride ainsi obtenu sont décrites dans ce même article. La synthèse et la structure dudit matériau hybride laponite-NTCM sont décrits dans la Fig. 3.

Dans ce qui suit, on désignera plus simplement ledit matériau par l'expression « matériau hybride laponite-NTCM », « particules hybrides » ou « suspension hybride laponite-NTCM ».

Dans ce qui suit, X représente le rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension de matériau hybride.

En outre, on définit comme l'absorption d'un matériau sa capacité à absorber un contaminant, exprimée en g de contaminant absorbé par 1 gramme de NTCM utilisé dans une suspension de matériau hybride. Le cas échéant, cette valeur dépend de la valeur X définie ci-dessus.

Exemple 1 : Purification d'une eau contaminée par un composé chimique organique (colorant)

La solution à purifier, ci-après dénommée « solution modèle de bleu de méthylène (BM) », est une solution à 5.10^{-6} g/ml de bleu de méthylène (BM).

Purification à l'aide d'une suspension du matériau hybride selon l'invention

Le schéma d'un essai de purification est présenté Fig. 1. Les résultats obtenus sont représentés dans la Fig. 5.

La solution modèle de BM a été mélangée avec un aliquot de 30 mL de suspension de matériau hybride à 0.01% en poids, la suspension ainsi obtenue étant agitée pendant une durée variant de 30 sec à 3 heures. Puis, les particules hybrides ont été séparées soit par filtration, soit par centrifugation, et le filtrat (ou surnageant) ainsi obtenu a été analysé.

Purification à l'aide d'un matériau hybride selon l'invention immobilisé sur un support poreux solide

Parallèlement, une autre méthode de purification a été testée, représentée schématiquement sur la Fig.2. 100 mL de suspension hybride a été ajouté, et on a laissé le matériau hybride laponite/NTCM se déposer sur un support poreux (membrane de filtration). Notamment, une membrane de filtration présentant une taille de pores de $0,2 \mu\text{m}$ retient totalement les particules hybrides de Laponite-NTCM à n'importe quelle concentration de Laponite, ladite concentration étant notée X.

Ainsi, un dépôt durable (ayant l'aspect d'un mince « gâteau » noir) se forme sur le support poreux (Fig. 2b).

Puis, la solution modèle de BM est filtré à travers la couche des particules hybrides déposée et un filtrat pur a été obtenu (Fig. 2c).

Résultats

Dans les deux cas, la pureté du filtrat final (surnageant) dépend de la quantité des particules hybrides utilisées pour la purification. La Figure 6 représente l'absorbance relative de filtrat en fonction du volume de suspension hybride avec la

concentration des nanotubes 0,01% massiques et $X = 0,5$ utilisée pour la purification de 100 ml de la solution modèle de BM.

La Figure 7 présente la valeur d'adsorption de BM en fonction de la quantité de BM ajouté à la suspension hybride.

Il a été observé que le maximum d'adsorption de BM (ou une autre impureté) sur la surface des particules hybrides est déterminé par le ratio NTC/Laponite dans les hybrides. La Figure 8 présente le maximum d'adsorption de BM en fonction de la concentration de Laponite dans les hybrides.

Ainsi, le maximum d'adsorption (la capacité purifiante) du matériau hybride NTC-laponite augmente avec l'augmentation de la concentration de Laponite X. La valeur du maximum d'adsorption des impuretés ne dépend pas de la méthode de purification et séparation des particules hybrides de la solution purifiée (Fig. 8).

Il a également été observé qu'à la concentration de Laponite $X > 0,2$ le maximum d'adsorption des impuretés est directement proportionnel à X (Fig. 8). Ainsi, il peut être conclu que pour $X > 0,2$ seules les particules de Laponite déterminent la surface et les propriétés purifiantes de la suspension hybride, tandis que les nanotubes ne sont que des «porteurs» pour les particules actives de Laponite. Par conséquent, la capacité de purification des particules hybrides peut être considérablement augmentée en augmentant la concentration de Laponite dans la suspension hybride.

Toutefois, en l'absence de NTCM les particules de Laponite ne peuvent pas servir de sorbant efficace. Des essais ont montré que, en l'absence de nanotubes, la filtration de la suspension de Laponite ne provoque pas la rétention des particules de Laponite. En effet, en l'absence de NTCM les particules de Laponite passent librement dans le filtrat et le contaminant, tandis que les particules hybrides de Laponite-NTCM peuvent être complètement retenues par le filtre de support avec une taille moyenne des pores d'environ 0,2 μm .

En outre, l'adsorption et l'élimination des contaminants à l'aide des particules hybrides de Laponite-NTCM est relativement rapide. La Figure 9 présente la dépendance de l'absorbance relative (coloration) de solution purifiée de BM en fonction du temps de contact de la solution initiale de BM avec la suspension hybride (quand le

temps de contact est passé, les particules hybrides ont été séparées de la solution purifiée par filtration). On voit que la coloration du filtrat diminue pratiquement à 0, même après 30 secondes de contact avec la suspension hybride. Cela implique une purification très rapide de solution de BM.

Il semble donc que les particules hybrides sont non poreuses et leur surface est facilement accessible pour les contaminants.

La séparation des particules hybrides utilisées de la solution purifiée est aussi relativement rapide. La Figure 10 présente les courbes de filtration obtenues lors de la filtration des solutions purifiées de BM de particules hybrides utilisées. On voit que le temps de filtration nécessaire à la purification augmente avec l'augmentation de X. La valeur estimée de la résistance spécifique de filtration du gâteau des particules hybrides (mesure de filtrabilité) augmente de $2 \cdot 10^{12}$ m/kg (à X = 0) à environ 10^{14} m/kg (à X = 0,5), alors que la valeur estimée de la résistance spécifique de filtration pour la laponite pure est beaucoup plus élevée (environ 10^{15} m/kg). Ainsi, la filtrabilité de la suspension de matériau hybride diminue avec l'augmentation de la concentration de laponite. Cependant, elle reste assez élevée par rapport à la filtrabilité de la suspension de laponite pure. L'ajout des NTCM à la laponite augmente la filtrabilité du matériau purifiant obtenu.

Exemple 2 : Purification d'une eau contaminée par des composés biologiques

Une suspension des particules hybrides de Laponite-NTCM a été utilisée pour la purification des liquides contenant des contaminants biologiques.

Une suspension modèle stable obtenue par décantation d'une suspension aqueuse à 1 % de *S. cerevisiae* stabilisée par ultrasons a été utilisée.

La suspension modèle obtenue est fortement turbide à cause de la présence de contaminants biologiques fins (cellules de levure et débris cellulaires). Cette suspension a été soumise au procédé de purification selon l'invention, comme décrit Fig. 2.

La suspension hybride de Laponite-NTCM a été immobilisée sur un support poreux présentant une taille nominale des pores égale à 2,5 μm . La concentration de surface des particules hybrides a été variée de 0 à 1,6 g NTCM/m². La concentration

(rapport entre la masse de laponite et la masse de NTCM présents dans la suspension de matériau hybride) X de Laponite est égale à 0,5.

La suspension stable de levure a été filtrée à travers la couche obtenue, et la turbidité du filtrat a été mesurée. La turbidité est exprimée comme l'absorbance relative du filtrat (rapport entre l'absorbance du filtrat et l'absorbance de la solution contaminée avant traitement) mesurée à 720 nm en utilisant des cellules optiques en quartz de 10 mm.

La Figure 11 présente la turbidité du filtrat en fonction de la concentration surfacique des particules hybrides utilisée pour la purification de suspension stable de levure.

En l'absence de particules hybrides, le filtrat reste trouble et contaminé par des cellules de levure et par des débris cellulaires. Cependant, lorsque la concentration surfacique des particules hybrides augmente, la filtration provoque une rétention complète des contaminants par les particules hybrides (à une concentration des particules hybrides supérieure ou égale à 0.8 g NTCM/m^2 , la turbidité de filtrat est quasiment égale à 0).

Le procédé selon l'invention permet donc de purifier de manière efficace les liquides contaminés par des contaminants biologiques, notamment colloïdaux.

Exemple 3 : Purification d'une eau contaminée par un composé chimique inorganique (ion d'un métal lourd)

Le procédé selon l'invention permet aussi pour la purification de liquides contaminés par des métaux lourds.

Une solution modèle de FeSO_4 présentant une concentration en Fe(II) égale à 5.10^{-6} g/ml a été utilisée. Cette solution a été soumise au procédé selon l'invention selon la méthode présentée dans la Fig. 1.

Les quantités différentes de suspension hybride de Laponite-NTCM ($X = 0,5$) ont été utilisées pour la purification. La concentration de Fe(II) dans la solution initiale et dans les solutions purifiées a été déterminée par une méthode colorimétrique utilisant la 1,10-phénanthroline, telle que décrite dans Belcher, R. "Application of chelate Compounds in Analytical Chemistry" Pure and Applied Chemistry, 1973, volume 34, pages 13-27. .

La Figure 12 présente la valeur d'adsorption de Fe(II) en fonction de la quantité de Fe(II) ajouté. On voit que les particules hybrides de Laponite-NTCM absorbent efficacement le Fe(II).

Ainsi, le procédé selon l'invention permet une purification efficace de liquides contaminés par des métaux lourds.

Exemple 4 : Exemples comparatifs

Le procédé de purification selon l'invention a été comparé avec des procédés de purification utilisant des sorbants traditionnels de l'art antérieur (charbon activé, zéolite et nanotubes de carbone multifeuillets non-traités).

Pour une telle comparaison, les mêmes conditions expérimentales que décrit précédemment dans l'exemple 3 ont été utilisées.

Ainsi, 0,01 g de sorbant a été mélangé avec 200 ml de solution présentant une concentration en Fe(II) égale à $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml. Les sorbants ont ensuite été séparés des solutions à purifier par filtration, et la teneur en fer des solutions purifiées a été mesurée. Le degré de purification a été calculé comme le ratio de la quantité de Fe (II) enlevée par sorbant à la quantité initiale de Fe(II) dans la solution.

La Figure 13 présente les valeurs du degré de purification calculées pour différents sorbants.

La Fig. 13 démontre bien que le procédé selon l'invention permet une purification complète de la solution contaminée (le degré de purification égal à 100 %), tandis que les procédés utilisant d'autres sorbants (charbon actif, zéolite et nanotubes de carbone multifeuillets non-traités) permettent uniquement une purification partielle de la solution (le degré de purification est inférieur à 40 %).

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir une forte amélioration non prédictible par rapport aux procédés de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, pour la purification d'eaux contaminées.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ est une argile essentiellement constituée de silicate de magnésium.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ est la laponite.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ présente une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 100 nm.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les eaux contaminées comprennent des contaminants choisis parmi le groupe des composés biologiques, des composés organiques ou inorganiques, et leurs mélanges.
6. Utilisation d'un matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence une argile essentiellement constituée de silicate de magnésium telle la laponite, pour l'extraction et/ou la séparation de produits d'intérêts à partir d'une solution.
7. Procédé d'épuration d'eau comprenant les étapes successives de :
 - a) Mise en contact de l'eau contaminée à purifier avec une quantité suffisante de matériau hybride constitué de nanotubes de carbones multifeuillets et d'argile minérale synthétique à nanoparticules en forme de lamelles et possédant une surface spécifique supérieure ou égale à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence une argile essentiellement

constituée de silicate de magnésium, pendant une durée comprise entre 1 minute et 3 h, de préférence entre 1 et 30 minutes, durée nécessaire à la purification de ladite eau contaminée, optionnellement sous agitation ;

- b) Séparation du matériau hybride et de l'eau purifiée ;
- c) Récupération de l'eau purifiée ;
- d) Optionnellement régénération du matériau hybride.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'argile minérale est la laponite.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que les eaux contaminées comprennent des contaminants choisis parmi le groupe des composés biologiques, des composés organiques ou inorganiques, et leurs mélanges.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la séparation de l'étape b) a lieu par filtration et/ou centrifugation et/ou décantation et/ou séparation magnétique et/ou flottation.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que la séparation de l'étape b) a lieu par filtration avec une membrane dont la taille moyenne des pores est comprise entre 0,1 μm et 2,5 μm , de préférence entre 0,1 et 0,5 μm , encore plus préférentiellement environ égale à 0,2 μm .

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le matériau hybride utilisé à l'étape a) est ajouté sous forme d'une suspension ou d'une poudre.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que le matériau hybride est utilisé en mélange avec des particules choisies parmi le groupe constitué du sable, des diatomites, des zéolites, du charbon actif, des argiles naturelles activées, de la silice, des additifs visant à faciliter la séparation des particules hybrides de l'eau purifiée, et leurs mélanges.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 et 13, caractérisé en ce que le matériau hybride est immobilisé sur un support solide, avantageusement un

support solide poreux, encore plus avantageusement sur un support permettant une mise en œuvre facilitée de la séparation de l'étape b), de préférence par filtration.

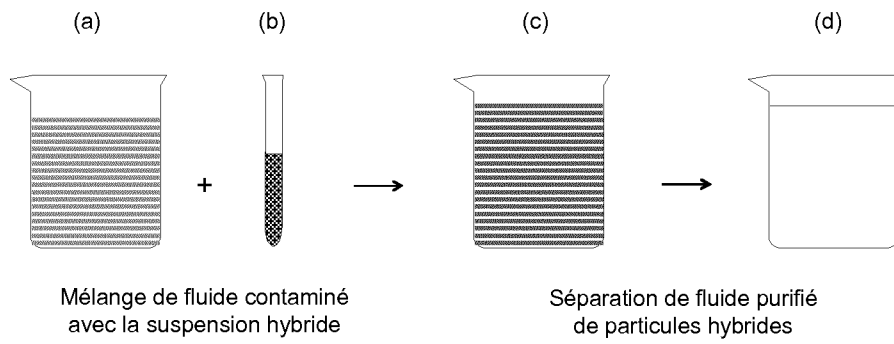


Fig. 1

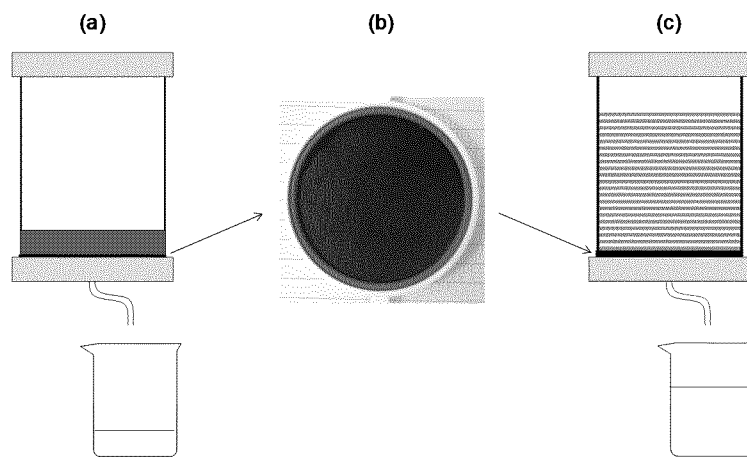


Fig. 2.

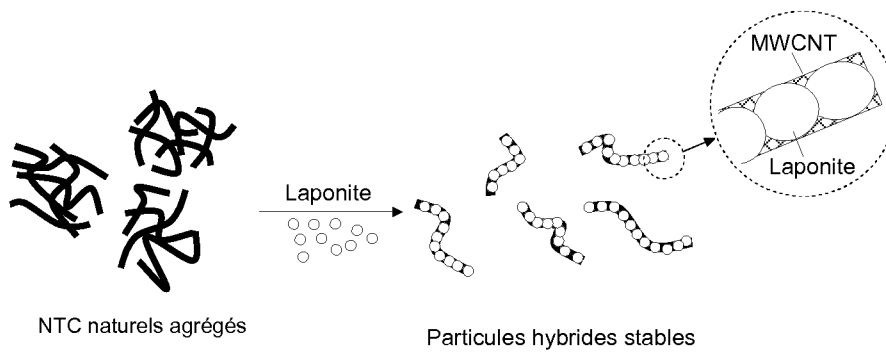


Fig. 3

2/6

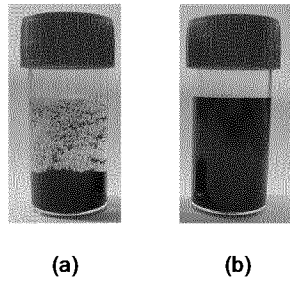


Fig. 4

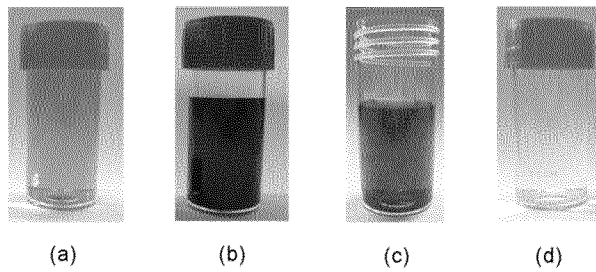


Fig. 5

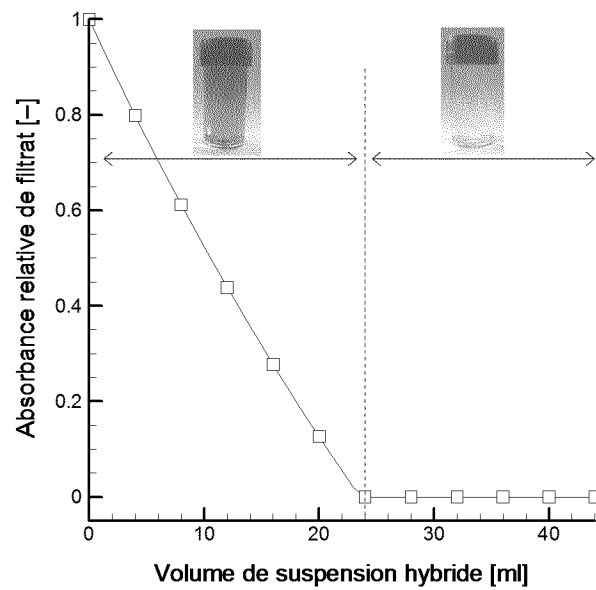


Fig. 6

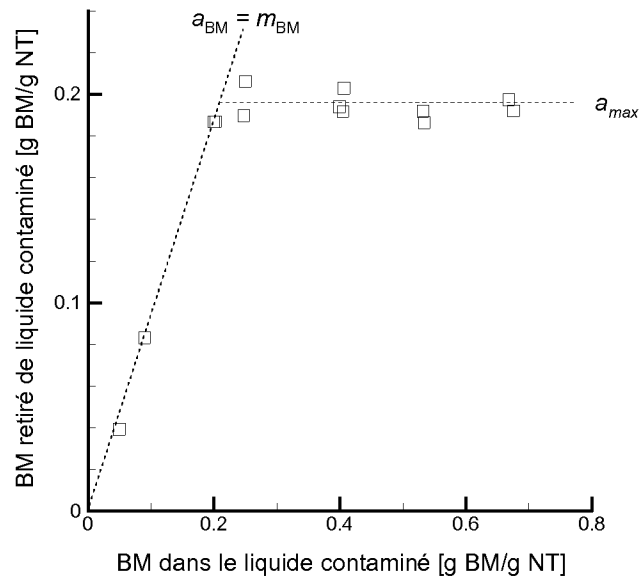


Fig. 7

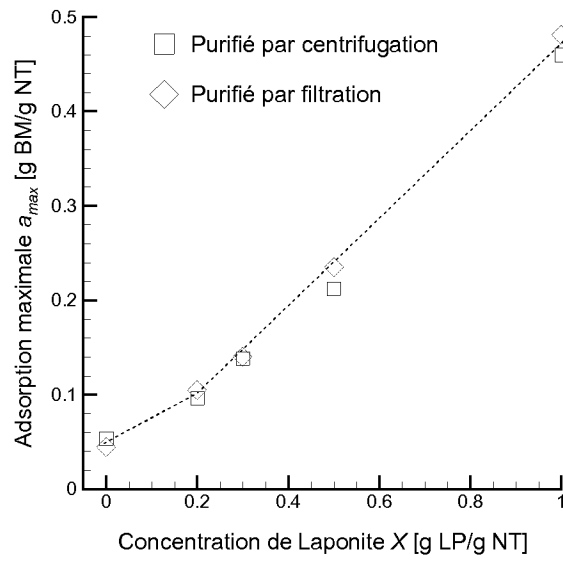


Fig. 8

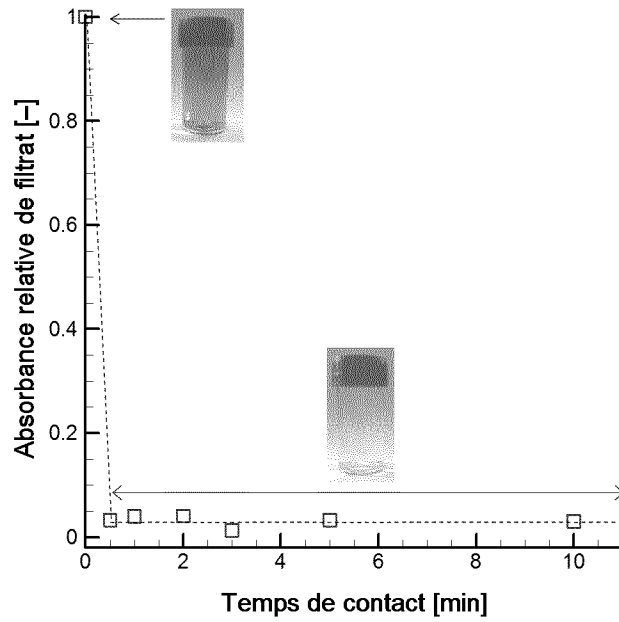


Fig. 9

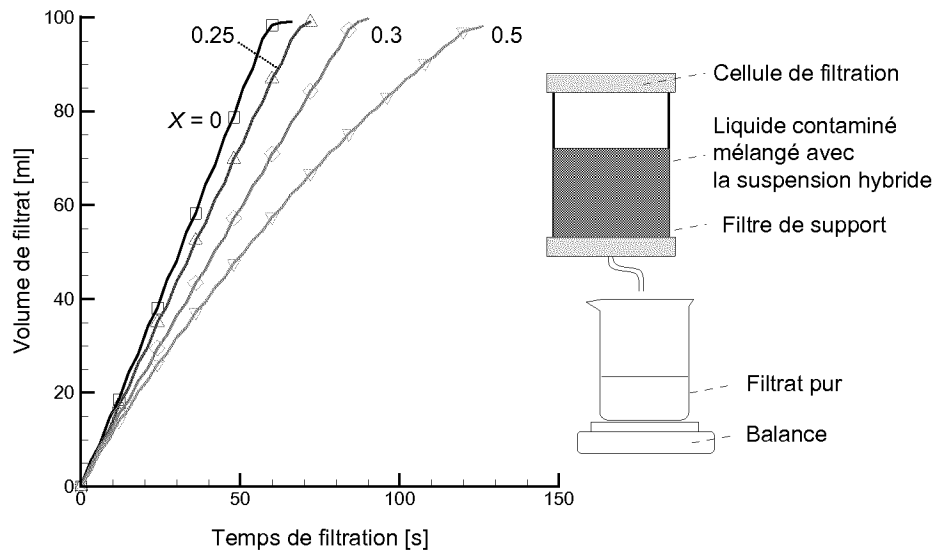


Fig. 10

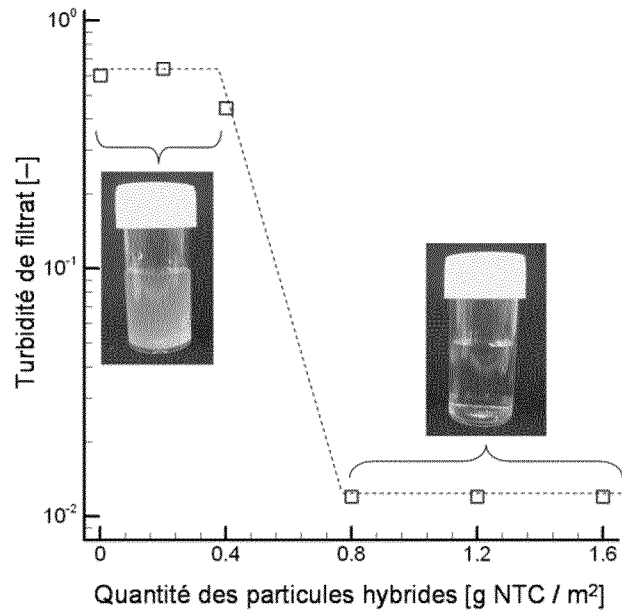


Fig. 11

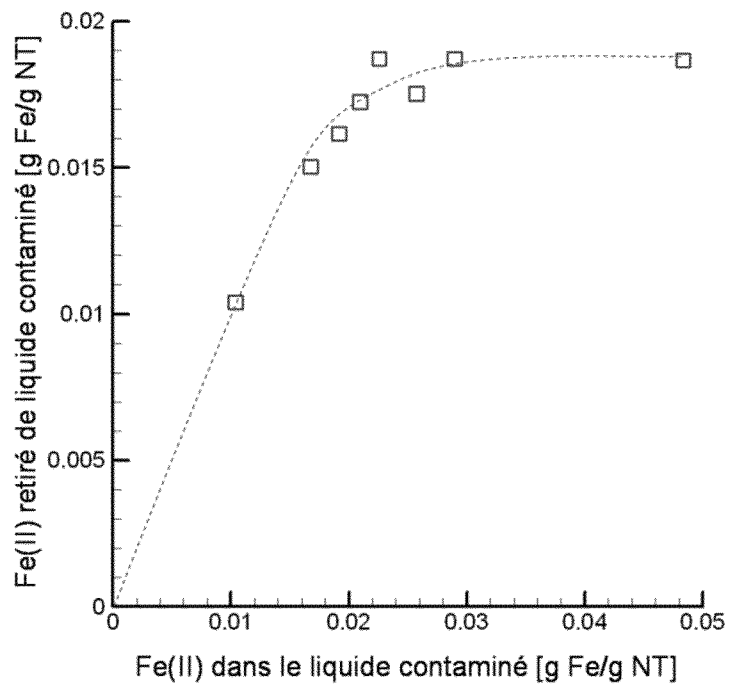


Fig. 12

6/6

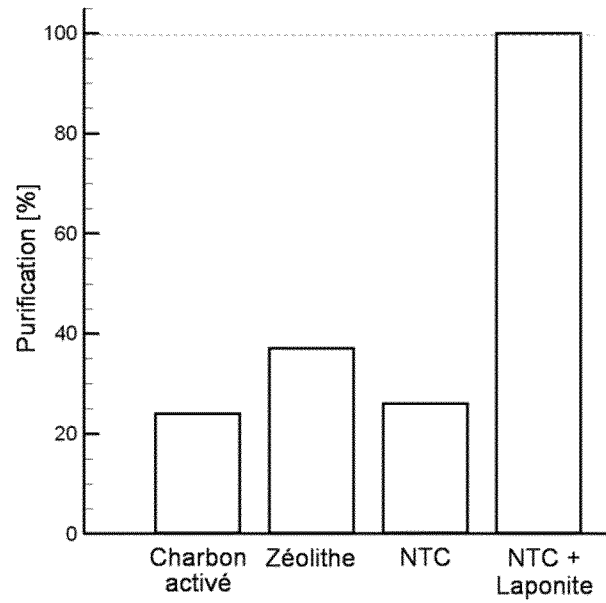


Fig. 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C02F1/28
 ADD. C02F101/20 C02F101/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C02F B01D C12H B01J C01B B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MENG-QIANG ZHAO ET AL: "Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid", APPLIED CLAY SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, NL, vol. 53, no. 1, 8 April 2011 (2011-04-08), pages 1-7, XP028229549, ISSN: 0169-1317, DOI: 10.1016/J.CLAY.2011.04.003 [retrieved on 2011-04-15]	1-5,7-13
Y	page 1 page 3, left-hand column page 5, right-hand column; table 1 page 6, left-hand column - paragraph 4. ----- -/--	14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 July 2013	10/07/2013

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Beckmann, Oliver
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/054069

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GONG J L ET AL: "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 164, no. 2-3, 30 May 2009 (2009-05-30), pages 1517-1522, XP026028157, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.072 [retrieved on 2008-09-26] page 1519, right-hand column, paragraph 1 page 1 -----	1,6,7
Y	EP 1 852 176 A1 (SELDON TECHNOLOGIES LLC [US]) 7 November 2007 (2007-11-07) paragraphs [0047], [0067], [0068], [0167] - [0184] -----	14
A	AMAS ET AL: "Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples", SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 58, no. 1, 23 October 2007 (2007-10-23), pages 122-128, XP022310607, ISSN: 1383-5866, DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2007.07.024 -----	1-14
A	US 2007/031512 A1 (HUGHES JOHN [US]) 8 February 2007 (2007-02-08) paragraphs [0009], [0024], [0049] -----	1-14
A	MAKSYM LOGINOV ET AL: "Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 365, no. 1, 10 September 2011 (2011-09-10), pages 127-136, XP028323015, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2011.09.025 [retrieved on 2011-09-17] pages 127-128 page 132, right-hand column, paragraph 1 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1852176	A1	07-11-2007	NONE

US 2007031512	A1	08-02-2007	AU 2006278591 A1 15-02-2007
			CA 2621346 A1 15-02-2007
			CN 101283088 A 08-10-2008
			EP 1920049 A1 14-05-2008
			US 2007031512 A1 08-02-2007
			US 2007224293 A1 27-09-2007
			US 2007231412 A1 04-10-2007
			WO 2007019250 A1 15-02-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/054069

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C02F1/28 ADD. C02F101/20 C02F101/30		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C02F B01D C12H B01J C01B B82Y		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MENG-QIANG ZHAO ET AL: "Improvement of oil adsorption performance by a sponge-like natural vermiculite-carbon nanotube hybrid", APPLIED CLAY SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, NL, vol. 53, no. 1, 8 avril 2011 (2011-04-08), pages 1-7, XP028229549, ISSN: 0169-1317, DOI: 10.1016/J.CLAY.2011.04.003 [extrait le 2011-04-15]	1-5,7-13
Y	page 1 page 3, colonne de gauche page 5, colonne de droite; tableau 1 page 6, colonne de gauche - alinéa 4. ----- -/--	14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 juillet 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/07/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Beckmann, Oliver

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GONG J L ET AL: "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 164, no. 2-3, 30 mai 2009 (2009-05-30), pages 1517-1522, XP026028157, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.072 [extrait le 2008-09-26] page 1519, colonne de droite, alinéa 1 page 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,6,7
Y	<p>EP 1 852 176 A1 (SELDON TECHNOLOGIES LLC [US]) 7 novembre 2007 (2007-11-07) alinéas [0047], [0067], [0068], [0167] - [0184]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	14
A	<p>AMAI ET AL: "Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples", SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 58, no. 1, 23 octobre 2007 (2007-10-23), pages 122-128, XP022310607, ISSN: 1383-5866, DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2007.07.024</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>US 2007/031512 A1 (HUGHES JOHN [US]) 8 février 2007 (2007-02-08) alinéas [0009], [0024], [0049]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>MAKSYM LOGINOV ET AL: "Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 365, no. 1, 10 septembre 2011 (2011-09-10), pages 127-136, XP028323015, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2011.09.025 [extrait le 2011-09-17] pages 127-128 page 132, colonne de droite, alinéa 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/054069

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1852176	A1	07-11-2007	AUCUN	

US 2007031512	A1	08-02-2007	AU 2006278591 A1	15-02-2007
			CA 2621346 A1	15-02-2007
			CN 101283088 A	08-10-2008
			EP 1920049 A1	14-05-2008
			US 2007031512 A1	08-02-2007
			US 2007224293 A1	27-09-2007
			US 2007231412 A1	04-10-2007
			WO 2007019250 A1	15-02-2007
