

(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 août 2015 (06.08.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/114254 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C02F 1/52 (2006.01) C02F 1/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/050200

(22) Date de dépôt international :  
29 janvier 2015 (29.01.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
14 00230 29 janvier 2014 (29.01.2014) FR

(71) Déposant : ROQUETTE FRÈRES [FR/FR]; 1 rue de la  
Haute Loge, F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs : CROWTHER-ALWYN, Laura; 24 rue Le-  
conte de Lisle, F-38100 Grenoble (FR). PUTOIS, Tama-  
ra; 104 place du Maréchal Joffre, Résidence la Boiserie  
bâtiment B - Appart 03, F-62400 Bethune (FR). CARRE,  
Medhi; 6 rue des Pensées, F-62122 Lapugnoy (FR).

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 52 rue de la  
Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR TREATING WATER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE L'EAU

(57) Abstract : The invention relates to a method for treating an aqueous solution containing suspended matter, said method containing a step of coagulation-flocculation, which comprises: a) a step of adding coagulants to the aqueous solution to be treated, followed by; b) a step of stirring the aqueous solution to which the coagulants have been added; c) a step of separating the coagulated solids by decanting or flotation; and d) a step of recovering purified water; characterised in that the coagulants added in step a) comprise at least a tannin which is modified or not, and an amylaceous liquid composition containing a solubilised cationic starch. The invention also relates to a liquid composition of cationic starch and tannin that can be used in the method.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de traitement d'une solution aqueuse ayant des matières en suspension, contenant une étape de coagulation-floculation qui comprend : a) une étape d'addition de coagulants dans la solution aqueuse à traiter, suivie; b) d'une étape d'agitation de la solution aqueuse ainsi additionnée; c) d'une étape de séparation des solides coagulés par décantation ou flottation; d) d'une étape de récupération d'une eau purifiée; caractérisé en ce que les coagulants additionnés à l'étape a) comprennent au moins un tannin modifié ou non et une composition liquide amyliacée contenant un amidon cationique solubilisé. L'invention porte également sur une composition liquide d'amidon cationique et de tannin apte à être utilisée dans le procédé.



WO 2015/114254 A1

## PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE L'EAU

L'invention a pour objet un procédé de traitement de l'eau, en particulier un procédé comprenant une étape de coagulation-floculation utilisant, conjointement avec au moins un tannin, une composition liquide amylacée d'amidon cationique solubilisé. Ce  
5 procédé est très utile pour le traitement d'effluents. L'invention a aussi pour objet une composition liquide comprenant à la fois un amidon cationique particulier solubilisé et au moins un tannin.

10 Dans le domaine de l'eau, les procédés de traitement sont très divers : par exemple, avant d'être rejetées dans l'environnement, les eaux usées (ou effluents) ne sont pas traitées de manière identique selon la nature de l'eau. Il s'agit pour le traitement de ces effluents de respecter les réglementations en ce qui concerne l'eau rejetée à l'issue du traitement, la pureté de cette eau pouvant être plus ou moins importante  
15 selon les cas. Au contraire, en ce qui concerne l'eau potable, les réglementations nécessitent d'obtenir une eau de pureté très élevée à l'issue du procédé.

Les eaux à traiter sont des solutions aqueuses qui comprennent des matières en suspension qu'il s'agit d'éliminer par traitement.

En ce qui concerne les grosses particules, généralement supérieures à 1 mm, on peut  
20 les supprimer au cours d'une étape préliminaire en faisant passer la solution aqueuse à travers des grilles. Cette étape s'appelle également « étape de dégrillage ».

On peut également éliminer les particules plus fines en suspension en les séparant de la solution aqueuse à traiter, par exemple par décantation ou par flottation.

La décantation consiste à laisser reposer la solution dans une cuve à décantation,  
25 également appelée « décanteur », pour que les particules en suspension se déposent au fond de cette cuve. On récupère ainsi par surverse l'eau purifiée.

La flottation a quant à elle pour principe de mélanger dans un flottateur la solution aqueuse avec de l'air, afin de récupérer les particules en surface. On récupère en sortie du flottateur l'eau ainsi traitée.

30 Afin de séparer plus facilement et plus rapidement ces fines particules, on réalise préalablement une étape de coagulation et/ou de floculation. De manière schématique, ces étapes consistent en l'agglomération des particules en suspension, ces particules agglomérées plus grosses sont alors séparées plus facilement et plus rapidement par les traitements de séparation cités précédemment.

Pour réaliser la coagulation et la floculation, des agents coagulants et des agents floculants sont utilisés seuls ou en mélange. Ces agents peuvent être par exemple choisis parmi les sels de fer ou d'aluminium, les poly chlorure diallyldiméthylammonium (polyDADMAC), les polyacrylamides anioniques ou cationiques et les amidons non ioniques, anioniques ou cationiques.

Généralement, l'agent coagulant et l'agent floculant sont mélangés en deux étapes distinctes avec la solution aqueuse à traiter dans une cuve, appelée cuve de coagulation-floculation dans la présente demande. Cette cuve est généralement constituée d'un premier bassin dit « bassin de coagulation » et d'un second bassin dit « bassin de floculation », dans lesquels sont respectivement introduits le coagulant et le floculant. On explique généralement ces phénomènes de coagulation par une déstabilisation des particules, en particulier des colloïdes, et de floculation par l'agrégation de ces particules ainsi déstabilisées. Ensuite, la solution aqueuse comprenant les agglomérats de particules ou de colloïdes, appelés floccs, subit une étape de séparation : on récupère ainsi des boues constituées de floccs agglomérés et une eau purifiée.

Toutefois, les agents coagulants et floculants peuvent être introduits simultanément comme décrit par exemple dans le document WO 2011/123970 A1 où il s'agit d'un procédé de traitement d'une eau contaminée par des algues qui comprend une étape d'addition d'une composition de traitement comprenant un coagulant inorganique métallique et un polymère cationique, qui peut être un amidon cationique soluble dans l'eau, un mélange soluble dans l'eau d'amidon et de gomme cationique ou un tannin modifié soluble dans l'eau.

Un des problèmes de ce procédé est que l'utilisation de coagulant inorganique métallique génère des quantités de boues importantes qu'il faut retraiter, ce qui génère un coût supplémentaire pour l'exploitant. De plus, suite à la publication de plusieurs études portant sur le risque sur la santé de certains coagulants, notamment les sels d'aluminium, ces coagulants ont une mauvaise image auprès des pouvoirs publics et des consommateurs.

Le document CN 101602553 A décrit quant à lui un procédé de traitement d'une eau polluée par des cyanobactéries, comprenant une étape de floculation. Cette étape de floculation peut se faire en utilisant un tannin, un amidon et un polyacrylamide. Dans ce cas, on procède de la manière suivante :

- une première addition d'un tannin est réalisée,
- suivie d'une agitation de la solution ainsi additionnée,
- puis une seconde addition sans agitation d'un mélange d'un amidon et d'un polyacrylamide est faite afin d'agglomérer et séparer les floccs formés.

5    Aucune indication sur la forme de l'amidon n'est donnée dans ce document.

Bien que généralement très efficaces, les tanins sont en outre des produits dont le coût reste encore aujourd'hui élevé. Ceci est en partie dû à des procédés d'extraction qui sont coûteux et difficiles.

10    La coagulation et la floculation étant deux phénomènes qui ne peuvent pas toujours être clairement distingués, ces étapes sont regroupées sous le terme d'étape de « coagulation-floculation » pour la présente invention.

15    Comme autre type de solution aqueuse à traiter, on peut citer les émulsions telles que les peintures ou les sauces de couchage de papier. On parle alors généralement de « procédé de cassage d'émulsion » dans lesquels il s'agit de déstabiliser l'émulsion en faisant coalescer la phase huile par l'ajout d'un coagulant et/ou d'un floculant. Celui-ci peut être par exemple de l'amidon cationique comme décrit dans le brevet US 4088600.

20    Pour mesurer l'efficacité de cette étape de coagulation-floculation, on peut mesurer la Demande Chimique en Oxygène (DCO) de l'eau purifiée, qui est une mesure indirecte de la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans cette eau : on mesure la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique totale de ces matières. La mesure de la quantité de carbone organique dissous dans l'eau traitée peut également être réalisée.

25    De manière alternative, on peut mesurer également le niveau de trouble de la solution aqueuse, ou encore turbidité, avant et après cette étape de coagulation-floculation. Cette turbidité est mesurée par un néphélomètre (encore appelé turbidimètre) et on la mesure en Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN ou en langue anglaise NTU pour Nephelometric Turbidity Unit).

30    On détermine ainsi la réduction de la turbidité que l'on peut exprimer en un pourcentage.

Un autre moyen est également de mesurer l'absorbance de la solution aqueuse traitée à une longueur d'onde donnée pour estimer un abattement de couleur.

Il existe encore à l'heure actuelle le besoin de nouveaux procédés de traitement d'eau. En particulier, il est d'intérêt que ce procédé puisse être réalisé en utilisant un temps de traitement rapide, en utilisant une faible quantité de produits chimiques, et ceci sans modifier les installations classiquement utilisées pour ces traitements. Il doit  
5 pouvoir permettre de réduire fortement la turbidité de l'eau traitée. Il doit également générer de faibles quantités de boues.

C'est ce que la Demanderesse a pu mettre en œuvre en réalisant des travaux portant sur les procédés de traitement de l'eau.

- 10 En effet, la Demanderesse a trouvé qu'un procédé de traitement d'eau utilisant comme coagulant un amidon cationique associé avec un tannin permettait de réduire de manière particulièrement intéressante la turbidité de nombreux effluents en comparaison avec les procédés utilisant ces coagulants seuls, ou encore de proposer une solution présentant un compromis coût/performance particulièrement avantageux.
- 15 Ce procédé s'est montré particulièrement intéressant par exemple lorsqu'il s'agit de casser une émulsion.

En particulier, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'une solution aqueuse ayant des matières en suspension, contenant une étape de coagulation-floculation qui comprend :

20

- a) une étape d'addition de coagulants dans la solution aqueuse à traiter, suivie ;
- b) d'une étape d'agitation de la solution aqueuse ainsi additionnée ;
- c) d'une étape de séparation des solides coagulés par décantation ou flottation ;
- d) d'une étape de récupération d'une eau purifiée ;

25 caractérisé en ce que les coagulants additionnés à l'étape a) comprennent au moins un tannin modifié ou non et une composition liquide amylacée contenant un amidon cationique solubilisé.

Ce procédé est rendu particulièrement efficace par l'étape de coagulation floculation  
30 utilisant l'addition de deux coagulants : un tannin et une composition liquide amylacée contenant un amidon cationique solubilisé. Contrairement au procédé décrit dans le document CN101602553 A, une étape d'agitation des deux coagulants, et en particulier de la composition liquide amylacée, doit être réalisée avant de réaliser l'étape de séparation.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour le traitement de tout type de solution aqueuse mais est particulièrement utile pour le traitement d'effluent. Cet effluent peut être de tout type, par exemple un effluent de raffinerie, un effluent de laiterie, un effluent d'abattoir, un effluent de fabrique d'encre, de formulateur d'encre ou d'utilisateur d'encre, un effluent de brasserie, un effluent d'usine de peinture, de formulateur de peinture ou d'utilisateur de peinture, un effluent de papeterie, un effluent d'industrie textile en particulier un effluent issue d'une teinturerie ou un effluent de blanchisserie.

Selon une variante, le procédé selon l'invention n'est pas un procédé de potabilisation.

La solution aqueuse peut également être une émulsion. Le procédé selon l'invention est particulièrement efficace pour séparer une phase organique d'une phase aqueuse et donc pour traiter et casser une émulsion. Elle peut être par exemple une émulsion de peinture, une émulsion de sauce de couchage, un fluide de coupe, encore appelé « huile de coupe », ou une émulsion d'encre. L'émulsion peut présenter des phases eau dans huile, des phases huile dans eau, des phases eau dans huile dans eau ou des phases huile dans eau dans huile.

Un procédé de cassage d'émulsion est décrit dans les exemples ci-après.

La solution aqueuse comprenant des matières en suspension à traiter peut présenter une turbidité très élevée, qui peut être supérieure ou égale à 50 UTN, par exemple supérieure à 100 UTN, voire supérieure à 500 UTN, notamment supérieure à 1200 UTN.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, le tannin et la composition liquide amyliacée sont additionnés séparément à l'étape a). Avantageusement, le délai entre l'introduction du tannin et l'introduction de la composition amyliacée liquide lors de l'étape a) est inférieur à 120 secondes, par exemple inférieur à 90 secondes, avantageusement inférieur à 60 secondes.

Selon le procédé de l'invention, l'ordre d'introduction du tannin et de la composition amyliacée liquide n'a pas d'importance.

Selon une seconde variante du procédé selon l'invention, le tannin et la composition liquide amylacée sont additionnés simultanément à l'étape a). Selon cette variante, le tannin et la composition liquide amylacée peuvent être additionnés à l'étape a) par l'intermédiaire d'une composition liquide M comprenant à la fois l'amidon cationique solubilisé et le tannin, ce qui permet de simplifier le procédé et de nécessiter une seule unité de dosage pour introduire les deux coagulants dans l'étape a) du procédé.

La quantité totale d'amidon cationique et de tannin dans la solution aqueuse à traiter, c'est-à dire la quantité de ces deux coagulants, peut aller de 1 à 500 mg/L d'eau à traiter. Cette quantité est notamment adaptée à la turbidité de l'eau initiale et peut être de 5 à 350 mg/L, avantageusement de 8 à 250 mg/L, préférentiellement de 10 à 200 mg/L, tout préférentiellement de 12 à 190 mg/L.

Lorsque plusieurs tannins et/ou plusieurs amidons cationiques sont ajoutés lors de l'étape a), il est précisé que les quantités de tannin sont les quantités totales en ces différents tannins et que les quantités d'amidon cationique sont les quantités totales en ces différents amidons cationiques. Il est également précisé que les quantités massiques de chacun des coagulants s'entendent en masse sèche.

Le tannin peut être additionné lors de l'étape a) sous la forme d'une solution liquide, présentant par exemple une concentration allant de 0,01 à 60 g/L.

Le tannin utilisé dans le procédé de l'invention peut être modifié ou non modifié. De préférence, le tannin est un tannin modifié, tout préférentiellement un tannin cationique.

Par tannin non modifié, on entend selon la présente invention des composés phénoliques ayant une masse molaire allant de 300 à 20000 Da, de préférence de 500 à 3000 Da. De préférence, ces tannins non modifiés sont hydrosolubles.

Parmi les tannins, on peut citer les produits de l'estérification des fonctions hydroxyles du glucose ou d'un polyol dérivé du glucose par des acides tels que l'acide gallique, l'acide cinnamique et de manière plus générale les acides polyphénoliques. Plus particulièrement, on peut citer les tannins galliques pouvant provenir des plantes de la famille des fagacées éricacées, géraniacées, acéracées, les tannins ellagiques issus de la réaction du glucose avec l'acide hexahydroxydiphénique, pouvant être issu de la noix de galle du chêne, le tannin dihydroellagique issu de l'oxydation du tannin

ellagique, les tannins oligomères, formés d'acide gallique, d'acide ellagique et de 2000 à 5000 oses par exemple la rugosine de la reine-des-prés, et l'hamamelitannin de l'hamamélis. Il peut également s'agir de tannins complexes qui sont construits par une unité gallotannin ou ellagitannin comportant une liaison à une catéchine.

- 5 Un autre type de tannin utile à l'invention peut être les tannins condensés également nommés tannins catéchiques ou proanthocyanidols, qui comprennent des polymères de flavones-3-ol et/ou d'anthocyanidols. A titre d'exemple, on peut citer les procyanidols issus généralement de fruits tels que le catéchol, l'épicatéchol, le gallocatéchol et l'épigallocatéchol. Les procyanidols de type B comprennent une seule  
10 liaison interflavanique (en C4 et C8) et les procyanidols de type A comprennent deux liaisons flavanique (en C4 et C8 et C2 et C1). Ces tannins, en particulier les proanthocyanidols, peuvent être issus du marron d'Inde et de la cannelle, les anthocyanidols (généralement issus du cyprès) peuvent être par exemple le delphinidol et le cyanidol. La plupart des tannins condensés sont des anthocyanidols  
15 ou des proanthocyanidols.

Le tannin utile à l'invention peut également être un tannin modifié. Par tannin modifié, on entend un polymère comprenant dans son squelette polymérique au moins une unité issue d'un tannin.

- Selon une première variante, le tannin modifié peut être un copolymère d'un tannin et  
20 d'un monomère cationique. Selon une autre variante, le tannin modifié peut être un copolymère d'un tannin, d'un monomère cationique et d'un monomère additionnel, qui peut être un monomère anionique ou un monomère non ionique. De tels tanins sont décrits par exemple dans le brevet US 5,614,103.

- Le monomère cationique peut être choisi parmi les monomères portant une liaison  
25 insaturée éthylénique de type ammonium quaternaire, phosphonium ou sulfonium, de préférence de type ammonium quaternaire. Ces monomères peuvent être en particulier des sels ammonium de (méth)acrylamide de dialkylaminoalkyle, des sels ammonium de (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle ou des sels ammonium de diallyle dialkyle. Des exemples de ces monomères sont le méthacrylate de  
30 méthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium (AETAC), le chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (METAC), le méthosulfate d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium (AETAMS), le méthosulfate de



méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (METAMS) et le chlorure d'acryloyloxyéthyl-diéthylméthyl ammonium.

Le monomère anionique peut être choisi parmi les monomères portant une liaison insaturée éthylénique de type acide carboxylique ou acide sulfonique. Ces monomères peuvent être l'acide (méth)acrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), l'acide 3-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonique ou un de leurs sels.

Le monomère non ionique peut être, quant à lui, choisi parmi les monomères non ioniques portant une liaison insaturée éthylénique, comme par exemple, le (méth)acrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N,N-diméthyl-acrylamide, les esters vinyliques tels que l'acétate ou le propionate de vinyle, les esters (méth)acryliques tels que les (méth)acrylates d'alkyle, les (méth)acrylates d'alkyle hydroxylés, l'éther d'allyle et glycidyle, les éthers d'allyle éthoxylés de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol et les acrylates propoxylés.

Le tannin modifié utile à l'invention peut notamment être obtenu par copolymérisation de 10 à 80% en masse de tannin, de 20 à 90% en masse de monomère cationique, de 0 à 30% en masse de monomère non ionique et de 0 à 20% en masse de monomère anionique, la somme des monomères faisant 100%.

Des exemples typiques de tannins modifiés pouvant être utilisés selon l'invention sont des copolymères de tannin et de monomère cationique dans lesquels les proportions de monomère cationique vont de 50 à 90% en masse, le reste étant constitué de tannin.

Le tannin modifié peut être préparé en mélangeant les différents monomères avec le tannin et en initiant la polymérisation à l'aide d'un initiateur radicalaire, en utilisant par exemple les techniques de polymérisation en solution ou en émulsion. Des composés azo, persulfates, peroxydes peuvent être utilisés comme initiateur. Ces initiateurs peuvent être également utilisés en fin de réaction afin de polymériser le monomère résiduel. On peut également utiliser un agent de transfert de chaîne afin de réguler le poids moléculaire du tannin modifié. La masse molaire moyenne en poids peut varier largement et aller de 500 à 2.000.000 g/mol, par exemple de 5.000 à 200.000 g/mol.

Le polymère peut être séparé par précipitation ou on peut également utiliser directement la solution aqueuse obtenue à l'issue de la polymérisation. La température de réaction peut varier largement et peut aller en particulier de 20 à

100°C, avantageusement de 40 à 70°C. Le pH peut également varier largement et peut être compris entre 2 et 8.

Un premier exemple de tannin modifié est un copolymère de tannin et de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium (AETAC).

- 5 Un autre exemple de tannin modifié porte sur un copolymère de tannin et de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthyl ammonium (METAC).

Un autre exemple de tannin modifié est un copolymère cationique de tannin et de méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle. On peut réaliser ce copolymère par un procédé comprenant une étape de polymérisation du méthacrylate de N,N-  
10 diméthylaminoéthyle suivie d'une étape de cationisation du polyméthacrylate à l'aide d'acide chlorhydrique, suivie d'une étape de copolymérisation du polyméthacrylate cationisé avec le tannin.

Selon une variante préférée, le tannin modifié est obtenu par réaction d'un tannin, d'une amine et d'un aldéhyde comme ceux décrits dans le brevet US 4,558,080.

- 15 Selon ce dernier, les constituants réagissent à pH acide selon un ratio molaire amine / tannin allant d'environ 1,5 : 1 à 3 : 1. Ces tannins modifiés peuvent être de type tannin/méla mine/formaldéhyde ou tannin/monoéthanolamine/ formaldéhyde.

De préférence, le tannin modifié est un tannin cationique. Le niveau de cationicité peut être mesuré de plusieurs façons, par exemple par mesure d'ionicité par titration à  
20 l'aide de polyéthylènesulfonate de sodium et un détecteur de flux de type *Streaming Current Detector* (SCD). De préférence, l'ionicité du tannin cationique va de 100 à 5000, tout préférentiellement de 500 à 3500 µeq par gramme de tannin.

- 25 Selon le procédé de l'invention, le ratio massique amidon cationique / tannin va avantageusement de 5/95 à 44/56, préférentiellement de 10/90 à 40/60, tout préférentiellement de 15/85 à 30/70.

La Demanderesse a en effet constaté que l'étape de coagulation-floculation est particulièrement efficace lorsque ces agents coagulants sont introduits dans les ratios  
30 ci-dessus.

La composition liquide amy lacée d'amidon cationique introduite à l'étape a) présente avantageusement une concentration en amidon cationique allant de 0,01 à 50 g/L. Le liquide de la composition peut être tout solvant de l'amidon cationique et est préférentiellement de l'eau.

La composition liquide amylacée utile à l'invention comprend un amidon cationique solubilisé.

L'amidon cationique utilisé dans le cadre de l'invention peut être obtenu à partir de tout type d'amidon natif d'origine naturelle ou hybride, y compris d'amidon issu

5 d'organismes végétaux ayant subi des mutations ou manipulations génétiques.

Lesdits amidons peuvent notamment être issus de pomme de terre, de pomme de terre à haute teneur en amylopectine (pomme de terre waxy), de blé, de blé à haute teneur en amylopectine (blé waxy), de maïs, de maïs à haute teneur en amylopectine

(maïs waxy), de maïs à haute teneur en amylose, de riz, de pois, d'orge ou de manioc, des coupes ou fractions qui peuvent en être faites, et les mélanges quelconques d'au

10 moins deux quelconques des produits susmentionnés.

L'amidon cationique utilisé dans le procédé de l'invention peut avantageusement être obtenu à partir d'un amidon de pois, de blé, de maïs ou d'une fécule de pomme de terre. Selon une première variante préférée, il s'agit d'une fécule de pomme de terre.

15 Selon une seconde variante préférée, il s'agit d'un amidon waxy, celui-ci pouvant notamment être issu de maïs waxy, de pomme de terre waxy, de blé waxy, d'orge waxy, tout préférentiellement issu de maïs waxy. Les amidons waxy présentent l'avantage d'avoir une capacité à moins rétrograder que les autres amidons.

La sélection de cet amidon natif a notamment une influence sur la masse moléculaire

20 finale ainsi que sur son taux de branchement, liée à la teneur en amylose et en amylopectine.

La réaction de cationisation peut être effectuée selon l'une des méthodes bien connues de l'homme du métier, à l'aide de réactifs cationiques tels que décrits par exemple dans « Starch Chemistry and Technology » – Vol. II – Chapter XVI – R.L.

25 WHISTLER and E.F. PASCHALL – Academic Press (1967). L'amidon est introduit dans un réacteur en présence de ces réactifs.

L'amidon utilisé lors de la réaction de cationisation peut se présenter sous une forme granulaire, par exemple lorsqu'il est utilisé à l'état natif.

La réaction peut être conduite en phase lait, l'amidon granulaire en suspension dans

30 un solvant étant cationisé en utilisant les conditions de température, de temps et de catalyse bien connues de l'homme de l'art.

A la fin de la réaction, on peut récupérer l'amidon ainsi cationisé par filtration, cet amidon cationique pouvant être ensuite lavé puis séché.

D'une façon alternative, la réaction peut être conduite en phase sèche, c'est-à-dire en présence de quantités d'eau ajoutées à l'amidon considérées comme faibles, par exemple dans des quantités d'eau inférieures à 20% de la masse d'amidon introduit pour la réaction de cationisation, de préférence inférieures à 10%.

- 5 De préférence, la réaction de cationisation est effectuée avec des réactifs azotés à base d'amines tertiaires ou de sels d'ammonium quaternaires. Parmi ces réactifs, on préfère utiliser les chlorhydrates de 2-dialkylaminochloréthane tels que le chlorhydrate de 2-diéthylaminochloréthane ou les halogénures de glycidyl-triméthylammonium et leurs halohydrines, tels que le chlorure de N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-  
10 triméthylammonium, ce dernier réactif étant préféré. On procède à cette réaction en milieu alcalin, à un pH supérieur à 8, voire 10, le pH pouvant être ajusté par exemple par de la soude.

Les taux de réactif mis en œuvre sont choisis de telle sorte que les amidons cationiques résultants présentent le degré de substitution (DS) de cationicité désiré, le  
15 DS étant le nombre moyen de groupements OH compris sur l'anhydroglucose de l'amidon qui ont été substitués par un groupement cationique.

L'amidon cationique peut être soluble à température ambiante dans l'eau. Par soluble à température ambiante, on entend selon l'invention que, lorsque l'amidon cationique est introduit à 10% en masse dans de l'eau à 25°C et est placé sous agitation  
20 pendant 1 heure, la solution d'amidon ainsi obtenue présente une viscosité Brookfield supérieure ou égale à 100 mPa.s.

Selon une première variante, l'amidon soluble à température ambiante dans l'eau est un amidon granulaire cationique présentant un degré de substitution cationique (DS) supérieur ou égal à 0,10. Selon une seconde variante, il s'agit d'un amidon cationique  
25 prégélatinisé. On peut réaliser ce traitement de prégélatinisation de l'amidon cationique par exemple sur tambour sécheur.

Pour réaliser la composition amylacée utile à l'invention, on peut solubiliser tout type d'amidon cationique dans un solvant, la composition amylacée liquide étant  
30 généralement une composition aqueuse.

Pour fabriquer la composition amylacée liquide utile à l'invention, on peut rendre soluble l'amidon cationique dans le solvant par une étape de cuisson. On réalise généralement cette cuisson dans de l'eau en mettant en suspension de l'amidon cationique et formant ainsi un lait d'amidon. La température de cuisson est par

exemple dans la gamme de température allant de 40 à 95°C, avantageusement de 60 à 90°C. La durée de cuisson peut aller de 5 minutes à 60 minutes. La quantité massique en amidon cationique dans ce lait peut être comprise dans la gamme comprise entre 10 et 50%, par exemple entre 20 et 40%.

- 5 Selon une variante, on prépare ladite composition amylacée en utilisant un amidon cationique soluble à température ambiante et en le mettant en solution dans l'eau, de préférence sous agitation. Cette variante est avantageuse car l'amidon est ainsi aisément solubilisé dans la composition liquide, sans cuisson. La composition amylacée utile à l'invention peut ainsi aisément être mise en œuvre sur le site
- 10 réalisant le procédé de traitement.

L'amidon cationique peut présenter un degré de substitution cationique (DS) supérieur ou égal à 0,03, avantageusement allant de 0,035 à 0,2.

Selon une variante avantageuse de l'invention, on utilise une composition amylacée liquide d'amidon cationique exempte d'agent conservateur.

- 15 Lorsque l'amidon cationique est sous forme liquide, on peut observer une dégradation lors de son stockage et du transport du produit. Pour limiter ce phénomène, on doit généralement ajouter un agent biocide, qui peut être choisi parmi les phtalates, par exemple un de ceux commercialisés par Dow Chemical Company sous la marque VINYZENE™. Or, bien que la concentration en agent biocide nécessaire à la
- 20 conservation de l'amidon sous forme de solution liquide soit faible, ces agents biocides peuvent constituer des constituants non désirés pour le traitement d'une eau et tout particulièrement pour l'obtention d'une eau potable. Le fait que l'amidon soit stocké et transporté sous forme solide limite les problèmes de dégradation. Ceci permet de s'affranchir de l'ajout d'un agent conservateur, ceci pouvant être
- 25 particulièrement intéressant dans un procédé de traitement de l'eau.

Ainsi, selon une variante du procédé, on prépare une solution d'amidon cationique exempte d'agent conservateur dans un délai inférieur à vingt-quatre heures avant l'étape d'addition a) à partir d'un amidon cationique sous forme solide, par exemple sous la forme d'une poudre.

30

Bien que d'autres agents coagulants ou floculants puissent être utilisés lors de l'étape de coagulation-floculation, cette dernière peut être réalisée sans autre agent coagulant supplémentaire, en particulier sans polyacrylamide et sans sel métallique.

Bien que d'autres agents coagulants ou flocculants puissent être utilisés lors du procédé de traitement de l'eau, celui-ci peut être réalisé sans autre agent coagulant supplémentaire, en particulier sans polyacrylamide et sans sel métallique.

- 5 De préférence, l'amidon cationique présente une viscosité, lorsqu'il est sous la forme d'une composition aqueuse, supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s dans les conditions du test A décrit ci-dessous.

Le test A consiste à mesurer la viscosité Brookfield à 25°C de l'amidon cationique lorsqu'il est sous forme solubilisée dans une composition aqueuse à 10% de matière sèche. En d'autres termes, la composition aqueuse utile au test A est une composition constituée en masse de 10% d'amidon cationique solubilisé et 90% d'eau. Ainsi, pour réaliser le test A sur une composition aqueuse comprenant un amidon cationique solubilisé, il suffit de quantifier, par toute méthode classique à la portée de l'homme de l'art, la matière sèche en amidon cationique de ladite composition aqueuse et, selon le cas, à la diluer avec de l'eau distillée ou à la concentrer par tout moyen approprié non susceptible de modifier significativement l'amidon cationique qu'elle contient, et ce de façon à ajuster la matière sèche en amidon cationique de ladite composition à une valeur de 10 %. En suite de quoi, on mesure de manière connue en soi, la viscosité de la composition résultante. Pour concentrer la composition sans modifier la matière amylacée la comprenant, on peut par exemple utiliser un évaporateur rotatif.

Un avantage est que cet amidon peut être aisément mis sous forme de composition aqueuse concentrée en amidon cationique tout en restant liquide, ce qui facilite son transport mais également sa manipulation lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

La viscosité de l'amidon cationique est directement liée à l'amidon cationique utilisé et au procédé de préparation de la composition amylacée.

En ce qui concerne l'amidon cationique, sa viscosité dépend de 3 caractéristiques principales, dans un ordre d'importance décroissant : sa masse moléculaire, son taux de branchement et son degré de substitution cationique (DS). Ces caractéristiques sont aisément sélectionnées par l'homme de l'art en choisissant la source botanique de l'amidon natif et les conditions de préparation de cet amidon cationique.

Pour cet amidon cationique qui présente une viscosité Brookfield, mesurée selon le test A, supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s, il est généralement nécessaire de réaliser également une étape de réduction de la masse molaire de l'amidon en plus d'une étape de cationisation de l'amidon comme décrite précédemment.

Ces deux étapes de réduction de masse molaire et de cationisation peuvent se faire dans n'importe quel ordre. Ainsi, l'amidon cationique utile à l'invention peut être obtenu dans un procédé comprenant une première étape de cationisation suivie d'une seconde étape de réduction de la masse molaire de l'amidon cationique obtenu à la première étape. Alternativement, l'amidon cationique utile à l'invention peut être obtenu dans un procédé comprenant une première étape de réduction de la masse molaire de l'amidon suivie d'une seconde étape de cationisation de l'amidon de masse réduite obtenu à la première étape. On peut également utiliser un procédé dans lequel l'étape de cationisation et l'étape de réduction de la masse molaire de l'amidon se font simultanément.

L'étape de réduction de la masse molaire de l'amidon peut être effectuée par tout moyen, en particulier chimique, enzymatique et/ou physique, connu de l'homme de l'art et apte à permettre l'obtention directement ou non l'amidon cationique présentant la viscosité adéquate selon le test A. Cette étape peut être réalisée en phase solvant ou en phase sèche. Cette étape peut être menée de manière continue ou discontinue, en une ou plusieurs sous-étapes, selon une multitude de variantes quant à la nature botanique de l'amidon, la quantité ou la forme de présentation du moyen de modification, la température du milieu réactionnel, le temps de réaction, la teneur en eau ou encore la cationicité de l'amidon (matière déjà cationisée ou non encore cationisée).

Il peut s'agir en particulier d'un traitement de fluidification par voie chimique, en milieu aqueux ou en phase sèche, comme ceux mentionnés ou décrits dans le brevet EP902037 au nom de la Demanderesse.

Il peut s'agir également, de manière avantageuse, d'un traitement de fluidification enzymatique (également dénommé conversion ou liquéfaction enzymatique), celui-ci pouvant être conduit, par exemple, selon les enseignements du brevet FR 2.149.640 au nom de la Demanderesse. Ces moyens enzymatiques incluent des enzymes,

thermostables ou non, de type alpha-amylase d'origine bactérienne, fongique ou autres.

Il peut s'agir également, d'une autre manière avantageuse, d'un traitement permettant de convertir efficacement la matière amylacée cationique, dans un milieu aqueux, au

5 moyen d'enzymes choisies dans le groupe comprenant les enzymes de branchement (EC 2.4.1.18) et les cyclodextrines glycosyltransférases ou " CGTases " (EC 2.4.1.19).

Les enzymes de branchement peuvent notamment consister en des enzymes de branchement de l'amidon ou du glycogène, isolées d'algues ou de bactéries, telles que celles dont l'usage est décrit au niveau des brevets WO 00/18893 et WO

10 00/66633 au nom de la Demanderesse.

La Société Demanderesse a observé que les amidons cationiques traités, avant, pendant ou après cationisation, par une enzyme de branchement présentaient, d'une manière générale, une stabilité au stockage encore améliorée en regard de celles traitées par une alpha amylase. Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la

15 Demanderesse pense que ce remarquable résultat est dû, au moins en partie, au fait qu'un traitement par enzyme de branchement permet d'obtenir des matières amylacées hydrolysées plus homogènes, i.e notamment dont les saccharides constitutifs résultants ont des masses moléculaires se répartissant sur une courbe de Gauss globalement plus régulière, plus symétrique et plus étroite que celle obtenue

20 avec une alpha amylase. De préférence, le traitement par enzyme de branchement est effectué après l'étape de cationisation et il est d'ailleurs remarquable et surprenant que la présence de groupements cationiques, de taille relativement importante, ne perturbe pas l'action de transfert de chaînes oligo- ou polysaccharidiques de telles enzymes.

25 L'usage d'enzymes thermostables permet, si on le souhaite, la pratique de liquéfactions enzymatiques à des températures de l'ordre de 90 – 100°C, conditions particulièrement avantageuses pour l'obtention de compositions amylacées liquides présentant une bonne stabilité de la viscosité dans le temps.

Le traitement de modification peut également, à titre d'exemples non limitatifs, faire

30 appel à une fluidification associant voie acide et enzymatique.

L'ensemble des moyens précités sont appliqués à l'amidon, déjà cationisé ou non, permettant d'obtenir la viscosité préférée de l'amidon cationique.

Selon un mode de réalisation préféré, on réalise dans une première étape une cationisation de l'amidon, par exemple en phase lait ou phase sèche, suivie d'une



seconde étape de réduction de la masse moléculaire obtenu lors de la première étape par conversion enzymatique, cette seconde étape pouvant être réalisée en phase solvant, préférentiellement dans l'eau. Selon ce mode préféré, on peut obtenir directement une composition amylacée liquide utile à l'invention.

- 5 L'homme du métier saura ajuster les conditions de réaction des étapes de réduction de la masse molaire et de cationisation de l'amidon afin d'obtenir des amidons cationiques permettant d'obtenir la composition amylacée liquide utile à l'invention. En effet, il est nécessaire que, lors de son procédé de fabrication, le poids moléculaire de l'amidon ne soit pas réduit de manière trop importante ou, au contraire, de manière
- 10 insuffisante : en d'autres termes, il est nécessaire que la masse moléculaire de l'amidon cationique soit réduite de manière à ce qu'il présente la viscosité adéquate, c'est-à dire une viscosité supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s selon le test A.

La Demanderesse commercialise des compositions amylacées liquides aqueuses

15 comprenant de tels amidons.

De préférence, la viscosité de l'amidon cationique, mesurée selon le test A, est comprise entre 100 et 950 mPa.s, tout préférentiellement de 300 à 800 mPa.s.

- 20 Selon une des variantes du procédé objet de l'invention, le tannin et l'amidon cationique sont introduits simultanément par l'intermédiaire d'une composition M comprenant ces deux constituants. Ainsi, la composition amylacée liquide comprenant l'amidon cationique peut également comprendre un ou plusieurs tannins.

- 25 Un autre objet de l'invention porte ainsi sur une composition liquide, qui peut être utile au procédé de traitement selon l'invention.

De préférence, la composition liquide est une composition liquide aqueuse.

- La composition liquide selon l'invention comprend au moins un tannin tel que défini précédemment ainsi qu'au moins un amidon cationique solubilisé présentant la
- 30 viscosité mesurée selon le test A supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s.

De préférence, la viscosité de l'amidon cationique, mesurée selon le test A, est comprise entre 100 et 950 mPa.s, préférentiellement de 300 à 800 mPa.s.

Avantageusement, le ratio massique amidon cationique / tannin va de 6/94 à 44/56, préférentiellement de 10/90 à 40/60, tout préférentiellement de 15/85 à 30/70.

Avantageusement, le tannin est un tannin modifié, préférentiellement un tannin cationique.

5

La composition liquide peut prendre la forme d'une composition liquide concentrée, c'est-à-dire que la matière sèche de ladite composition va de 10 à 80%, préférentiellement de 15 à 40%.

Un avantage de cette composition est qu'elle est liquide à 25°C, tout en présentant  
10 une matière sèche élevée. Ceci lui permet d'être aisément transportée et/ou stockée avant utilisation. Elle peut être directement introduite dans des installations de traitement d'eau ou de boues, cette introduction étant généralement réalisée à l'aide de doseurs. Cependant, certains doseurs ne permettent pas un dosage optimal lorsque la matière sèche est élevée, il est donc parfois difficile d'utiliser directement la  
15 composition selon l'invention dans lesdites installations. Du fait de sa forme liquide, la dilution de cette composition à matière sèche élevée se fait très aisément par simple mélange avec de l'eau. On peut ainsi former aisément la composition liquide M après dilution préalable de cette composition liquide concentrée, étant rappelé que ladite composition liquide M peut selon une variante du procédé de traitement de l'invention,  
20 être additionnée lors de l'étape a) de l'étape coagulation-floculation.

Les variantes préférées décrites précédemment, qui portent sur l'amidon cationique et le tannin utiles au procédé, et qui détaillent les caractéristiques de ces deux coagulants ainsi que leurs proportions relatives préférées, sont applicables à la  
25 composition selon l'invention.

Ainsi, la matière sèche de la composition amylacée selon l'invention peut être constituée exclusivement ou quasi exclusivement d'au moins un tannin et d'au moins un amidon cationique présentant la viscosité adéquate ; elle peut également contenir  
30 un ou plusieurs autres composants comme, par exemple, un agent biocide ou d'autres constituants.

Bien que d'autres agents coagulants ou floculants puissent être compris dans la composition selon l'invention, cette dernière est avantageusement essentiellement exempte, voire exempte, de polyacrylamide et de sel métallique. La composition est,

de manière plus générale, préférentiellement essentiellement exempte, voire exempte, d'autres agents coagulant et floculant supplémentaires.

Par composition essentiellement exempte d'un constituant, on entend des quantités inférieures à 5% de la totalité de la matière sèche de la composition.

5

L'étape de coagulation-floculation du procédé selon l'invention peut être réalisée de manière classique.

10 L'eau ou solution aqueuse à traiter peut éventuellement subir un prétraitement d'ajustement de son pH.

Durant les premières étapes a) et b) de l'étape de coagulation-floculation, on coagule les particules pour ensuite former les floccs.

15 Ces étapes a) et b) peuvent être mises en œuvre dans une cuve de coagulation-floculation. Cette cuve peut comprendre un premier bassin dit « bassin de coagulation » et un second bassin dit « bassin de floculation », où la vitesse d'agitation est plus importante dans le premier que dans le second. Avantageusement, la composition d'amidon et le tannin sont introduits dans le bassin de coagulation.

20 Dans le cas d'un procédé continu, la solution aqueuse à traiter est introduite dans ladite cuve par l'intermédiaire d'une pompe, ce qui permet de régler ainsi le débit d'introduction. La durée de l'étape de coagulation-floculation dépend alors de ce débit et du volume des cuves utilisées. Le tannin et l'amidon utiles à l'invention peuvent être mélangés à la solution aqueuse à traiter soit préalablement à l'introduction de cette solution dans la cuve de coagulation-floculation, soit directement dans la cuve  
25 par une seconde entrée prévue à cet effet. La durée de cette étape de coagulation-floculation dépend directement du volume de la cuve et du débit choisi.

Selon l'invention, le procédé peut être continu ou discontinu. Ainsi, dans le cas où il s'agit d'un procédé continu, les durées des étapes b) et c) sont respectivement le temps de séjour moyen de la solution aqueuse à traiter dans la cuve de coagulation-floculation et dans le décanteur.  
30

La durée de l'étape d'agitation b) peut être supérieure ou égale à 0,5 minutes ou plus, préférentiellement allant de 1 à 30 minutes, tout préférentiellement allant de 1,5 à 15 minutes.

Cette étape d'agitation peut comprendre une sous-étape de coagulation et/ou une sous-étape de floculation. L'étape de coagulation, pendant laquelle l'agitation est rapide, a une durée qui va généralement de 0,5 à 10 minutes, notamment de 1 à 5 minutes. L'étape de floculation, pendant laquelle l'agitation est lente, a une durée qui va généralement de 1 à 30 minutes, notamment de 5 à 15 minutes.

L'étape de séparation c) peut être une étape de décantation. Cette étape de décantation a préférentiellement une durée allant de 0,25 à 1000 minutes, préférentiellement de 1 à 120 minutes, tout préférentiellement de 3 à 90 minutes, par exemple de 5 à 60 minutes.

Pour éliminer les floccs et ainsi pouvoir récupérer l'eau traitée et réaliser l'étape de séparation c), on peut utiliser au choix une technique de décantation ou de flottation. Ces techniques, bien connues de l'homme du métier, pourront être mises en œuvre dans des installations standard de traitement de l'eau.

Lorsque cette étape de séparation est réalisée par décantation, on peut introduire également dans la cuve de coagulation-floculation un agent susceptible de lester les floccs formés, tels que du sable micrométrique. Ces floccs lestés sont transférés avec la solution aqueuse dans le décanteur, ce qui permet d'améliorer la vitesse de séparation dans l'étape ultérieure de décantation.

Le décanteur peut être un décanteur statique ou un décanteur lamellaire. Le décanteur peut être équipé de racleur de fond pour une meilleure captation des boues décantées.

Le décanteur statique est le décanteur le plus classique : il est constitué d'une simple cuve dans laquelle les particules coagulées se déposent au fond de la cuve pour former des boues et on récupère l'eau purifiée ayant subi la décantation par surverse. Les décanteurs lamellaires permettent également d'accélérer la décantation des particules coagulées en comparaison avec les décanteurs statiques.

On récupère la solution aqueuse purifiée à l'issue de l'étape d).

La turbidité de la solution aqueuse purifiée ainsi obtenue à l'issue de l'étape d) a une turbidité plus faible que la solution aqueuse comprenant les matières en suspension ayant été traitée par l'étape de coagulation-floculation. Cette turbidité est

généralement supérieure ou égale à 2 UTN, notamment supérieure à 3 UTN, par exemple supérieure à 4 UTN et particulièrement comprise entre 5 et 50 UTN.

Le procédé selon l'invention permet de diminuer fortement la turbidité. Selon le procédé de l'invention, la réduction de la turbidité peut être supérieure à 50%,  
5 avantageusement supérieure à 75%, tout préférentiellement supérieure à 80%.

Il faut noter toutefois que la réduction de la turbidité dépend de la turbidité initiale : en utilisant le procédé pour une eau de turbidité faible, la réduction ne sera pas, bien évidemment, aussi importante que pour une eau ayant une turbidité plus élevée. Elle dépend également du type de solution aqueuse à traiter.

10

La turbidité peut être mesurée en utilisant un appareil WTW Turb 555IR vendu par la société WTW.

15 A la suite de cette étape de coagulation-floculation, on peut avantageusement réaliser une étape de purification ultérieure.

Des modes de réalisation vont maintenant être détaillés dans les exemples qui suivent. Il est précisé que ces exemples illustratifs ne limitent d'aucune façon la portée de la présente invention.

20

## Exemples

### Exemple 1 : Procédé de cassage d'émulsion – Etude de la viscosité de l'amidon cationique et du ratio amidon cationique/tannin

25

Cet exemple décrit un traitement de coagulation-floculation d'un effluent issu de papeterie, qui est une émulsion de sauce de couchage diluée. Cet effluent présente une turbidité supérieure à 2000 UTN. L'objectif est d'étudier l'influence du ratio massique des coagulants dans le mélange de tannin et d'amidon cationique sur la  
30 turbidité du surnageant obtenu après traitement.

#### Produits utilisés :

Tannin modifié de charge cationique.

« A » : Composition aqueuse d'amidon cationique, base féculé de pomme de terre, présentant une viscosité de 430 mPa.s selon le test A et comprenant 1,2% d'azote fixé (exprimé en poids sec/sec), soit un degré de substitution de 0,16.

« B » : Composition aqueuse d'amidon cationique, base féculé de pomme de terre, présentant une viscosité de 11000 mPa.s selon le test A et comprenant 1,2% d'azote fixé (exprimé en poids sec/sec), soit un degré de substitution de 0,16.

Protocole :

On réalise des mélanges aqueux d'amidon cationique et de tannin selon le ratio massique repris dans le Tableau 1 ci-dessous, ces mélanges aqueux présentant une concentration massique en agent coagulant de 3,1 g/L.

Puis on réalise le procédé de cassage d'émulsion en bécher de la manière suivante :

- a) on ajoute à l'effluent 100 milligrammes de matière sèche de coagulant par litre d'effluent ;
- b) puis on agite (agitation magnétique) pendant 3 minutes ;
- c) puis on laisse décanter la solution pendant 10 minutes ;
- d) puis on récupère le surnageant.

Sa turbidité est alors mesurée en utilisant un appareil WTW Turb 555IR vendu par la société WTW. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Ratio amidon / tannin	Amidon « A »		Amidon « B »	
	Turbidité (UTN)	Réduction de turbidité en % par rapport à l'effluent initial	Turbidité (UTN)	Réduction de turbidité en % par rapport à l'effluent initial
100/0	418	79,1		
75/25	379	81,1		
50/50	213	89,4		
25/75	28,6	98,6	43,4	97,8
0/100	188	90,6	188	90,6

Les mélanges d'amidon cationique A et de tannin montrent qu'il est possible de proposer une solution présentant un compromis coût/performance particulièrement

avantageux : en effet, l'amidon cationique est, par rapport au tannin, moins coûteux et l'association en mélange permet de présenter dans tous les cas une turbidité améliorée par rapport à l'amidon cationique. Ces mélanges sont particulièrement efficaces dans un ratio amidon cationique / tannin allant de 6/94 à 44/56, puisqu'ils  
5 présentent une efficacité qui est même supérieure à celle du tannin utilisé seul.

Les mélanges de tannin avec l'amidon B conduisent également à de très faibles turbidités sur les effluents. La turbidité du surnageant est plus faible qu'avec l'application de tannin seul.

10 Toutefois, la turbidité est légèrement supérieure à celle obtenue avec l'amidon A. De plus, cet amidon cationique B présente une viscosité plus importante, ce qui rend sa mise en œuvre plus difficile. Au contraire, l'amidon cationique A présente une viscosité moindre et est donc plus facilement manipulable. Cet amidon permet de  
15 former des compositions concentrées, qui restent liquides même lorsque la matière sèche en amidon cationique dans la composition est élevée. Ceci est particulièrement avantageux pour former des compositions aqueuses liquides selon l'invention, qui comprennent un tannin et cet amidon cationique solubilisé.

### **Exemple 2 : Cassage d'émulsion - Optimisation du dosage**

20 Cet exemple s'appuie sur le même effluent issu de papeterie (sauce de couchage diluée) et illustre le gain économique apporté par l'utilisation d'un mélange amidon/tannin par rapport au tannin seul.

Le mélange de coagulants étudié est le mélange d'amidon cationique « A » et de  
25 tannin, utilisés dans l'exemple 1, qui est appliqué pour différents dosages, au ratio massique 25/75 (sec/sec) optimisé lors de l'essai de l'exemple 1.

Hormis ce qui concerne les dosages de coagulant, le protocole de cassage d'émulsion est le même que pour l'exemple 1. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 2.

30

Tableau 2

Dose de tannin (mg/L)	Dose du mélange amidon « A »/tannin (mg/L)	Turbidité du surnageant (UTN)	Réduction de turbidité en % par rapport à l'effluent initial
100	-	188	90,6
-	100	28,6	98,6
-	50	116	94,2
-	25	174	91,3

L'utilisation du mélange d'amidon cationique « A » et de tannin (25/75) (sec/sec) à un dosage de 25 mg/L d'émulsion permet d'obtenir une turbidité similaire à l'application de tannin seul à 100 mg/L. Ainsi, l'utilisation de ce mélange permet de diviser la dose totale de coagulant appliquée par 4. La quantité de tannin étant de 75% dans le mélange, la dose de tannin ajoutée dans l'émulsion est alors de 18,75 mg/L, soit une réduction de 81% de la dose en tannin, ce qui présente un avantage économique indéniable.

### Exemple 3 : Traitement d'un effluent de raffinerie

Cet exemple décrit un traitement de coagulation-floculation d'un effluent de raffinerie. Son but est de montrer l'efficacité de différents amidons étudiés en mélange avec un tannin en tant que coagulant.

Solution A : solution utilisée aux exemples 1 & 2.

Solution C : Solution aqueuse de fécule de pomme de terre présentant un DS de 0,075.

Solution D : Solution aqueuse de fécule de pomme de terre présentant un DS de 0,32.

Solution E : Solution aqueuse d'amidon maïs waxy fluidifié présentant un DS de 0,05.

Les différents amidons cationiques sont repris dans le Tableau 3.

Le tannin utilisé est identique à celui utilisé dans les exemples 1 et 2.

Le floculant supplémentaire est un floculant polymérique.

Protocole :



On réalise des mélanges aqueux d'amidon cationique et de tannin selon le ratio massique 25/75 (sec/sec) à une concentration d'agent coagulant de 0,55 g/L.

Puis on réalise le procédé de traitement de l'effluent en Jar-test de la manière suivante :

- 5 a) on ajoute à l'effluent 12 milligrammes de matière sèche de coagulant par litre d'effluent ;
- b) puis
  - on agite (agitation à 200 tpm) pendant 1 minute ;
- 10 • suite à quoi on ajoute le floculant supplémentaire (0,78 mg/L d'effluent) en conservant l'agitation à 200 tpm pendant 10 secondes ;
- puis la vitesse d'agitation est abaissée à 60 tpm pendant 5 minutes ;
- c) puis on laisse décanter la solution pendant 10 minutes ;
- d) puis on récupère le surnageant.

- 15 Les turbidités mesurées pour chacun des surnageants sont répertoriés dans le Tableau 3.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

20

Tableau 3

Coagulant	Caractéristiques de l'amidon utilisé	Turbidité du surnageant (UTN)	Réduction de la turbidité en %
Aucun		183	
Tannin seul		6,4	96,5%
Amidon/Tannin 25/75 (sec/sec)	Solution C	5,4	97,0%
	Solution A	4,7	97,4%
	Solution D	5,4	97,0%
	Solution E	5,7	96,9%

Quels que soient les amidons utilisés en mélange avec le tannin, les turbidités obtenues sont légèrement inférieures à l'application du tannin seul. Les amidons

présentant des coûts inférieurs à ceux des tannins, le coût de traitement sera donc moindre.

#### Exemple 4 : Traitement d'une boue municipale

5

Cet exemple décrit un traitement de déshydratation d'une boue municipale.

#### Produits utilisés :

10 « F » : Solution d'amidon cationique dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 17500 mPa.s. Cette solution « F » est obtenue à partir d'une fécule de pomme de terre cationique ayant un DS de 0,16. Cet amidon est soluble dans l'eau à 20 °C.

15 « G » : Solution d'amidon cationique dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 53000 mPa.s. Cette solution « G » est obtenue à partir d'un amidon cationique (base maïs *waxy*) ayant un DS de 0,05. Cet amidon est insoluble dans l'eau à 20 °C, la solution est donc préparée par cuisson d'une solution à 95 °C pendant 15 minutes.

20 Ces deux premières compositions amy lacées liquides A et B présentent une viscosité élevée qui ne peuvent se présenter sous forme de composition à matière sèche élevée facilement pompable ou diluable.

25 « H » : Solution d'amidon cationique comparative dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 50 mPa.s. Cette solution « H » est obtenue à partir d'un amidon cationique (base maïs *waxy*), qui a subi un traitement d'hydrolyse acide, ayant un DS de 0,16. La solution est préparée par cuisson d'une solution à 95 °C pendant 15 minutes.

30 « I » : Solution d'amidon cationique dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 350 mPa.s. Cette solution « I » est obtenue à partir d'une fécule de pomme de terre, qui a subi un traitement d'hydrolyse enzymatique, ayant un DS de 0,16. Cet amidon est soluble dans l'eau à 20 °C.

« J » : Solution d'amidon cationique dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 780 mPa.s. Cette solution « J » est obtenue à partir d'une fécule de pomme de terre,

qui a subi un traitement d'hydrolyse enzymatique, ayant un DS de 0,20. Cet amidon est soluble dans l'eau à 20 °C.

- 5 « K » : Solution d'amidon cationique selon l'invention dont la viscosité Brookfield est, selon le test A, de 210 mPa.s. Cette solution « K » est obtenue à partir d'un amidon cationique (base maïs *waxy*), qui a subi un traitement d'hydrolyse enzymatique, ayant un DS de 0,05. Cet amidon est soluble dans l'eau à 20 °C.

- 10 Les compositions amylacées H à K présentent une viscosité bien moindre. Elles présentent l'avantage de pouvoir se présenter sous forme de composition à matière sèche élevée facilement pompable ou diluable.

Le tannin utilisé est identique à celui utilisé dans les exemples 1 à 3.

- 15 Les coagulants sont ajoutés à une dose de 32 g/kg de boue (sec/sec). Le ratio massique amidon/tannin est de 40/60.

- 20 Le protocole Jar-Test consiste à ajouter les coagulants dans 500mL de boue, sous agitation 45 tpm pendant une minute. Les résultats de floculation sont alors exprimés en taille des floccs dans le bécher (note de 0 à 10 : 0 = pas de floccs visibles ; 10 = très gros floccs). Puis, la boue flocculée est filtrée sur un tamis de maille 500µm ; on évalue alors :

- la vitesse de filtration au travers du tamis (en volume recueilli au cours du temps, en ml/s) ;
- 25 - la quantité de floccs traversant le tamis (% massique de floccs dans le filtrat) ;
- la turbidité du filtrat (en UTN).

- 30 Le mode d'addition des coagulatnts a également été étudié dans le cas où les deux coagulants (tannin et amidon cationique) sont utilisés. Selon un premier mode, l'addition des coagulants se fait par l'introduction du mélange de la solution d'amidon cationique et du tannin dans le Jar-test et l'agitation dure une minute (mode d'addition : mélange). Selon un second mode, l'addition des coagulants se fait sous agitation par une première introduction du tannin dans le Jar-test puis d'une seconde introduction, 30 secondes après la première introduction du tannin, de la solution

d'amidon cationique, l'agitation se faisant également pendant une minute (mode d'addition : séparée).

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4.

Tableau 4

Amidon	tannin	Mode d'addition	Turbidité du filtrat (UTN)	% de floccs dans le filtrat	Volume de filtrat (ml/s)		
					10s	30s	300s
F	non		39	65	190	220	280
G	non		38	62	185	215	285
H	non		42	59	180	215	265
I	non		43	65	180	210	260
J	non		41	64	170	210	270
K	non		43	62	185	225	270
F	oui	mélange	29	55	220	290	335
G	oui	mélange	29	52	220	285	325
H	oui	mélange	30	51	215	275	325
I	oui	mélange	13	40	250	315	385
J	oui	mélange	12	38	250	310	375
K	oui	mélange	18	45	235	295	355
F	oui	séparée	34	59	205	270	315
G	oui	séparée	33	57	215	275	315
H	oui	séparée	35	52	205	285	305
I	oui	séparée	29	53	220	290	345
J	oui	séparée	30	55	230	285	305
K	oui	séparée	32	57	215	275	295

5

Le procédé selon l'invention est efficace pour le traitement d'une boue municipale. Quel que soit l'amidon utilisé, sont améliorées :

- la vitesse de filtration comme le montrent les volumes de filtrat en fonction du temps

- l'efficacité de la déshydratation comme l'indiquent les réductions de la quantité de floccs dans le filtrat et diminutions de la turbidité du filtrat.

Toutefois, on peut noter que, pour les compositions I, J et K qui comprennent un amidon cationique ayant une viscosité supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure  
5 à 1000 mPa.s, l'efficacité de déshydratation est encore supérieure car les réductions de la quantité de floccs dans le filtrat et de la turbidité du filtrat sont exceptionnellement basses.

On remarque également que le mode d'addition simultané, notamment par l'ajout d'une composition comprenant les deux coagulants, permet d'améliorer encore  
10 l'efficacité de la déshydratation et la vitesse de filtration du procédé en comparaison avec le mode d'addition séparé dans lequel on introduit d'abord le tannin, on agite la solution, puis l'on introduit l'amidon cationique. Ceci est particulièrement vrai pour les amidons cationiques I, J et K.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de traitement d'une solution aqueuse ayant des matières en suspension, contenant une étape de coagulation-floculation qui comprend :
- 5 a) une étape d'addition de coagulants dans la solution aqueuse à traiter, suivie ;  
b) d'une étape d'agitation de la solution aqueuse ainsi additionnée ;  
c) d'une étape de séparation des solides coagulés par décantation ou flottation ;  
d) d'une étape de récupération d'une eau purifiée ;
- 10 caractérisé en ce que les coagulants additionnés à l'étape a) comprennent au moins un tannin modifié ou non et une composition liquide amylacée contenant un amidon cationique solubilisé.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le tannin et la composition amylacée liquide sont additionnés séparément à l'étape a).
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tannin et la composition amylacée liquide sont additionnés simultanément à l'étape a).
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que le tannin et la composition amylacée liquide sont additionnés à l'étape a) par l'intermédiaire d'une composition liquide M comprenant à la fois l'amidon cationique solubilisé et le tannin.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le délai entre l'addition du tannin et l'addition de la composition amylacée liquide est inférieur à 120 secondes.
- 6 6 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé n'est pas un procédé de potabilisation.
- 30 7 Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé de traitement d'effluent.

- 8 Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la solution aqueuse à traiter est une émulsion.
- 5 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale d'amidon cationique et de tannin dans la solution aqueuse à traiter va de 1 à 500 mg/L d'eau à traiter, préférentiellement de 10 à 200 mg/L.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le tannin est un tannin modifié, préférentiellement un tannin cationique.
- 11 11 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio massique amidon cationique / tannin va de 6/94 à 44/56, préférentiellement de 10/90 à 40/60, tout préférentiellement de 15/85 à 30/70.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit amidon cationique présente une viscosité, mesurée selon un test A, supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s, ce test A consistant à mesurer la viscosité Brookfield à 25°C de l'amidon cationique lorsqu'il est sous forme solubilisée
- 20 dans une composition aqueuse à 10% de matière sèche.
13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la viscosité de l'amidon cationique, mesurée selon le test A, est comprise entre 100 et 950 mPa.s, préférentiellement de 300 à 800 mPa.s.
- 25 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la turbidité de l'eau purifiée obtenue à l'issue de l'étape d) est supérieure ou égale à 2 UTN.
- 30 15. Composition liquide comprenant un amidon cationique solubilisé et au moins un tannin, modifié ou non, caractérisée en ce que ledit amidon cationique présente une viscosité, mesurée selon un test A, supérieure ou égale à 100 mPa.s et inférieure à 1000 mPa.s, ce test A consistant à mesurer la viscosité Brookfield à 25°C de l'amidon



cationique lorsqu'il est sous forme solubilisée dans une composition aqueuse à 10% de matière sèche.

16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la  
5 viscosité de l'amidon cationique, mesurée selon le test A, est comprise entre 100 et 950 mPa.s, préférentiellement comprise dans la gamme allant de 300 à 800 mPa.s.

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que le ratio  
10 massique amidon cationique / tannin va de 6/94 à 44/56, préférentiellement de 10/90 à 40/60, tout préférentiellement de 15/85 à 30/70.

18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que le tannin est un tannin modifié, préférentiellement un tannin cationique.

15 19. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisée en ce que la matière sèche de la composition va de 10 à 80%, préférentiellement de 15 à 40%.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/050200A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C02F1/52  
ADD. C02F1/24

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101 602 533 A (SOUTHWEST RES & DESIGN INST OF [CN] SW RES & DESIGN INST CHEM IND) 16 December 2009 (2009-12-16) page 1, line 11 - line 13; claim 4 -----	1-19



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2015

Date of mailing of the international search report

22/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serra, Renato

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101602533	A	16-12-2009	NONE
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050200

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C02F1/52

ADD. C02F1/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>CN 101 602 533 A (SOUTHWEST RES &amp; DESIGN INST OF [CN] SW RES &amp; DESIGN INST CHEM IND) 16 décembre 2009 (2009-12-16) page 1, ligne 11 - ligne 13; revendication 4</p> <p>-----</p>	1-19



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

13 avril 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/04/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serra, Renato

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050200

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 101602533	A	16-12-2009	AUCUN
-----			