

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/001046 A1**

(43) Date de la publication internationale  
5 janvier 2012 (05.01.2012)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
A61L 2/23 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP20 11/060914
- (22) Date de dépôt international :  
29 juin 2011 (29.06.2011)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1055399 2 juillet 2010 (02.07.2010) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CUER, Frédéric [FR/FR]; Impasse de la Libellule, Hameau de Saint Gély, F-30630 Cornillon (FR). FAURE, Sylvain [FR/FR]; Impasse du Moulin, F-84120 Venasque (FR).
- (74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al; Brevalax, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 275 19, F-3 1075 Toulouse Cedex 2 (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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : BIOLOGICAL DECONTAMINATION GEL, AND METHOD FOR DECONTAMINATING SURFACES USING SAID GEL

(54) Titre : GEL DE DÉCONTAMINATION BIOLOGIQUE ET PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DE SURFACES UTILISANT CE GEL

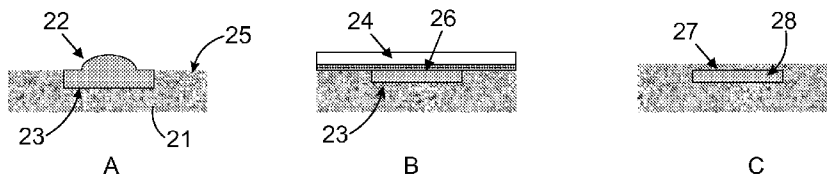


FIG.2

(57) Abstract : The invention relates to a biological decontamination gel consisting of a colloidal solution including: relative to the weight of the gel, 5 to 30 wt %, preferably 5 to 25 wt %, more preferably 8 to 20 wt % of at least one inorganic viscosity-enhancing agent; 0.5 to 10 mol/L, preferably 1 to 10 mol/L of a gel of at least one active biological decontamination agent; relative to the weight of the gel, 0.05 to 5 wt %, preferably 0.05 to 2 wt % of at least one superabsorbent polymer; relative to the weight of the gel, 0.1 to 2 wt % of at least one surfactant; wherein the remainder consists of a solvent. The invention also relates to a biological decontamination method using said gel.

(57) Abrégé : Gel de décontamination biologique, constitué par une solution colloïdale comprenant 5 à 30 % en masse, de préférence 5 à 25 % en masse, de préférence encore 8 à 20 % en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent viscosant inorganique; 0,5 à 10 mol/L de gel, de préférence 1 à 10 mol/L de gel, d'au moins un agent actif de décontamination biologique; 0,05 à 5 % en masse, de préférence 0,05 à 2 % en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un polymère super-absorbant; 0,1 à 2 % en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent tensio-actif; et le reste de solvant. Procédé de décontamination biologique mettant en œuvre ce gel.



WO 2012/001046 A1

**GEL DE DÉCONTAMINATION BIOLOGIQUE ET PROCÉDÉ DE  
DÉCONTAMINATION DE SURFACES UTILISANT CE GEL.**

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

5           La présente invention a pour objet un gel de  
décontamination biologique utilisable pour la  
décontamination de surfaces.

          La présente invention a trait, en outre, à un  
procédé de décontamination de surfaces utilisant ce  
10   gel.

          L'invention s'applique à la décontamination de  
surfaces polluées, contaminées, par des agents  
biologiques .

          Le procédé selon l'invention peut s'appliquer à  
15   toutes sortes de surfaces telles que les surfaces  
métalliques, les surfaces en matières plastiques, les  
surfaces en matériaux vitreux.

          L'invention s'applique tout particulièrement  
aux surfaces de matériaux poreux tels que les matrices,  
20   matériaux, cimentaires comme les pâtes, les mortiers et  
les bétons ; les briques ; les plâtres ; et la pierre.

          Le domaine technique de l'invention peut ainsi,  
de manière générale, être défini comme étant celui de  
la décontamination de surfaces en vue d'en éliminer les  
25   polluants, contaminants qui s'y trouvent et dont la  
présence sur ces surfaces n'est pas souhaitée.

          Plus particulièrement, le domaine technique de  
l'invention est celui de la décontamination biologique  
de surfaces contaminées notamment par des espèces

biologiques toxiques par exemple de type endospores, toxines, virus.

### ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

5 Depuis une vingtaine d'années, la succession d'actes terroristes chimiques et plus récemment biologiques, par exemple l'attentat au gaz sarin dans le métro de Tokyo en 1995, les attentats suicides sur les Twin Towers de New York en 2001, l'anthrax dans les  
10 courriers de l'US Postal aux Etats-Unis en 2001, et les attentats à l'explosif dans les gares de Madrid en 2004, a incité de nombreux pays à bâtir de véritables programmes de recherche pour se munir de moyens efficaces face aux menaces terroristes.

15 Essentiellement de nature chimique au début du XX<sup>ième</sup> siècle, les agents de la menace ont évolué vers des armes de plus forts impacts, plus simples à mettre en œuvre et surtout non détectables avant l'apparition des premiers symptômes sur l'organisme.

20 La crainte se porte donc aujourd'hui sur les attaques terroristes de type biologiques particulièrement contagieuses par voie orale. Les espèces biologiques toxiques telles que le Bacillus anthracis (anthrax) ou encore la toxine botulique sont  
25 considérées comme les armes dont la probabilité d'utilisation est la plus forte.

Dans le cas de la décontamination biologique, deux objectifs sont recherchés :

- le premier est d'inactiver les contaminants  
30 biologiques, bio-toxiques lors du contact prolongé entre l'agent biocide (généralement une espèce chimique

fortement oxydante) et l'agent pathogène. Cette phase d'inhibition nécessite une durée de contact pouvant atteindre plusieurs heures selon la formulation utilisée,

- 5           - le deuxième est d'essayer, le plus souvent, de transférer les espèces contaminantes vers une phase solide ou liquide permettant l'élimination des espèces inactivées du matériau traité.

D'une façon générale, les techniques  
10 d'assainissement des matériaux contaminés par une contamination biologique consistent en la mise en contact d'un liquide contenant un agent biocide avec les surfaces contaminées. L'application de la solution biocide est généralement réalisée par pulvérisation ou  
15 par lavage couplé ou non à un effet mécanique tel qu'un brossage .

Ainsi, le document [1] décrit-il une composition de nettoyage pour éliminer les agents antibactériens et autres utilisés dans la  
20 décontamination suite à une attaque biologique. Cette composition comprend notamment de l'éthanol, de l'isopropanol , de l'éther n-hexylique de l'éthylèneglycol , un bromure et un chlorure.

Le document [2] décrit un procédé de  
25 décontamination à grande échelle dans lequel un peracide solide, stable, ou une source solide, stable, d'un peracide est mis en contact avec une surface contaminée .

Plus récemment, de nouvelles techniques de  
30 mouillage par nébulisation ou par projection de mousse ont permis de réduire la quantité de solutions biocides

utilisées et donc le volume d'effluents chimiques produits. On pourra à cet égard se référer aux documents [3] et [4].

5 D'autres procédés utilisent les agents biocides sous forme gazeuse tels que le peroxyde d'hydrogène ou encore l'ozone, comme c'est le cas du procédé décrit dans le document [5].

L'inconvénient majeur associé à ces procédés est toutefois le risque de dissémination d'agents  
10 toxiques dans l'environnement, qu'il s'agisse d'agents toxiques biologiques et chimiques dans le cas du procédé par pulvérisation de liquide, ou bien d'agents toxiques chimiques dans le cas du procédé mettant en œuvre des agents biocides sous forme gazeuse.

15 En outre, le procédé qui met en œuvre des agents biocides sous forme gazeuse, est exclusivement efficace lors d'une mise en œuvre dans des enceintes closes.

Pour répondre à la problématique de  
20 récupération de la contamination, une troisième catégorie de procédé a plus récemment été développée.

Dans ces procédés, le transfert de la contamination se fait vers un matériau support solide capable de piéger et/ou de détruire les espèces  
25 biologiques toxiques. Le déchet ainsi généré se retrouve alors également sous forme solide. L'obtention d'un déchet solide est particulièrement intéressante pour limiter les risques de dispersion des toxiques dans l'environnement mais aussi pour faciliter la  
30 gestion et le traitement du déchet produit.

Différentes technologies mettant en œuvre un matériau support solide ont d'ores et déjà été développées. Il s'agit : tout d'abord de la technologie dite du « gant poudreux » destinée à la décontamination de liquides toxiques persistants se trouvant sur la peau ou sur des équipements.

Dans ce gant, l'agent décontaminant est une poudre absorbante, généralement de la Terre de foulon. Celle-ci est déversée sur l'endroit contaminé par tapotage, elle absorbe le liquide toxique, puis elle est essuyée à l'aide de la face éponge du gant [6].

La composition du gant peut, dans certains cas, inclure un agent oxydant capable d'inactiver la contamination piégée par la Terre de foulon. Cette technique, particulièrement adaptée au soin des personnes, reste néanmoins limitée au traitement des contaminations liquides de faible envergure.

D'autres produits de décontamination, qui se présentent sous la forme d'un gel, génèrent un déchet solide et permettent ainsi de s'affranchir de l'utilisation de solutions liquides pour assainir des pièces de grandes surfaces et de géométries complexes.

Ces gels sont généralement mis en œuvre en les pulvérisant sur la surface à décontaminer.

Après un temps de contact du gel avec la surface à décontaminer, équivalent à la durée d'évaporation du solvant, le déchet sec obtenu est éliminé par brossage et/ou aspiration. L'intérêt majeur de ces procédés est leur aptitude au traitement des grandes surfaces et de géométries accidentées.

Ainsi, le document [7] décrit une composition de gel contenant des agents oxydants pour la décontamination chimique ou biologique de zones contaminées. Cette composition est préparée en ajoutant  
5 des agents épaississants ou gélifiants sous la forme de colloïdes à une solution d'agent oxydant pour former un gel colloïdal visqueux.

Cette solution peut être une solution aqueuse ou organique.

10 Les agents épaississants ou gélifiants peuvent être choisis parmi la silice, l'alumine, les aluminosilicates, les mélanges de silice et d'alumine, et les argiles telles que la smectite.

Les agents oxydants sont notamment  
15 l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, ou le peroxyde d'hydrogène.

Il est indiqué que ces gels peuvent être utilisés pour éliminer des agents biologiques tels que des micro-organismes comme les bactéries, champignons,  
20 virus, et spores, ou des agents chimiques tels que les gaz neurotoxiques.

Les gels sont ensuite pulvérisés sur les surfaces à traiter puis récupérés par aspiration après séchage .

25 II est indiqué qu'un gel oxydant contenant du peroxymonosulfate de potassium et 15% de silice Cab-O-Sil® EH-5 en tant qu'agent gélifiant, détruit les agents chimiques « *Mustard* », « *VX* » et « *GD* » dans le temps nécessaire pour amener le gel à siccité et que le  
30 *Bacillus globigii* (BG), simulant de l'Anthrax est également détruit en partie par ce gel.

Les formulations gélifiées développées par le Lawrence Livermore National Laboratory sous les noms de L-Gel 115, et L-Gel 200 sont analogues aux formulations développées dans le document [7] et sont mises en œuvre avec le procédé dit « L-Gel ». Ce procédé semble avoir une certaine efficacité vis-à-vis d'une contamination biologique telle qu'une contamination par les spores de *Bacillus globigii* [8].

Ces gels sont formulés à partir de solutions acides oxydantes auxquelles sont ajoutés des solvants organiques et une charge de silice. Les gels sont ensuite pulvérisés sur les surfaces à traiter puis récupérés par aspiration après séchage. Parmi les points critiques de ce procédé, apparaît en premier lieu la présence d'agents oxydants puissants dont la stabilité chimique est souvent très limitée dans le temps .

Par ailleurs, afin d'éviter les coulures, en particulier lorsque le gel est appliqué sur les murs ou les plafonds, celui ci est appliqué sous forme de films très minces d'une épaisseur ne dépassant pas, dans le document [7], 125  $\mu\text{m}$ . Il en résulte un déchet sec pulvérulent pouvant entraîner, si l'efficacité du traitement n'est pas totale, une dissémination des espèces bio-toxiques et chimiques, telles que les composés oxydants, dans l'atmosphère.

Les performances du procédé, déterminées vis-à-vis d'une contamination par l'Anthrax sous forme d'aérosol ( $10^7$  et  $10^8$  spores par échantillon de 0,16  $\text{m}^2$ ), montrent qu'il n'autorise pas une réduction de la contamination supérieure à 4 décades [8] .

Par ailleurs, dans le cadre de la décontamination nucléaire, des formulations gélifiées qui permettent de s'affranchir des problèmes liés au caractère pulvérulent du déchet sec et d'accroître l'efficacité du procédé gel ont fait l'objet des documents [9] et [10]. Les formulations de gel qui y sont décrites permettent de libérer, au moyen d'une faible érosion du matériau support, la contamination sous forme particulaire. Le contaminant se retrouve alors piégé dans le résidu de gel sec [9], [10].

Ces gels sont spécifiquement destinés à la décontamination radioactive et ne sont, en aucune manière, adaptés ou susceptibles d'être adaptés à la décontamination biologique de surfaces.

En outre, les gels décrits plus haut ne permettent pas la décontamination en profondeur de matériau poreux.

Il existe donc, au regard de ce qui précède, un besoin pour un gel de décontamination biologique qui produise des déchets secs faciles à éliminer sans dissémination des contaminants biologiques, qui permette de traiter avec la même efficacité une grande variété de surfaces quelles que soient leur forme, leur géométrie, leur taille et leur nature.

Il existe, en particulier, un besoin pour un gel de décontamination biologique qui permette la décontamination efficace de surfaces poreuses notamment minérales et qui assure la décontamination en profondeur de telles surfaces sur une profondeur pouvant atteindre par exemple plusieurs millimètres.

Il existe encore un besoin pour un gel de décontamination qui ne produise aucune altération, chimique, mécanique ou physique des surfaces traitées.

Le but de la présente invention est de fournir un gel de décontamination biologique qui réponde entre autres à ce besoin.

Le but de la présente invention est encore de fournir un gel de décontamination qui ne présente pas les inconvénients défauts, limitations et désavantages des gels de décontamination de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des gels de décontamination de l'art antérieur.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention, par un gel de décontamination biologique, constitué par une solution colloïdale comprenant, de préférence constituée par :

- 5 à 30% en masse, de préférence 5 à 25%  $\Theta\Pi$  masse, de préférence encore 8 à 20% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent viscosant inorganique ;

- 0,5 à 10 mol/L de gel, de préférence 1 à 10 mol/L de gel, d'au moins un agent actif de décontamination biologique ;

- 0,05 à 5% en masse, de préférence 0,05 à 2% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un polymère super-absorbant ;

- 0,1 à 2% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent tensio-actif ;

- et le reste de solvant.

Les gels selon l'invention n'ont jamais été décrits dans l'art antérieur.

En particulier, l'incorporation d'un polymère  
5 super-absorbant dans un gel de décontamination et a fortiori la combinaison dans un tel gel d'un tel polymère super-absorbant avec un agent de décontamination biologique n'ont jamais été décrites dans l'art antérieur, tel que représenté notamment par  
10 les documents cités plus haut.

Les gels selon l'invention répondent à l'ensemble des besoins mentionnés plus haut, ils ne présentent pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des gels de l'art antérieur tels que  
15 ceux décrits dans les documents mentionnés plus haut.

Les gels selon l'invention résolvent les problèmes présentés par les gels de décontamination biologique de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients mais tout en conservant toutes les  
20 propriétés avantageuses connues de ces gels.

Le gel selon l'invention est une solution colloïdale, ce qui signifie que le gel selon l'invention contient des particules solides inorganiques, minérales, d'agent viscosant dont les  
25 particules élémentaires, primaires, ont une taille généralement de 2 à 200 nm.

Du fait de la mise en œuvre d'un agent viscosant généralement exclusivement inorganique, sans agent viscosant organique, la teneur en matières  
30 organiques du gel selon l'invention est généralement inférieure à 4% en masse, de préférence inférieure à 2%

en masse, ce qui constitue encore un autre avantage des gels selon l'invention.

Ces particules solides, minérales, inorganiques jouent le rôle de viscosant pour permettre à la solution, par exemple la solution aqueuse, de se gélifier et ainsi d'adhérer aux surfaces à traiter, décontaminer, quelle que soit leur géométrie, leur forme, leur taille, et où que se trouvent les contaminants à éliminer.

Avantageusement, l'agent viscosant inorganique peut être choisi parmi les alumines, les silices, les aluminosilicates, les argiles telles que la smectite, et leurs mélanges.

En particulier, le viscosant inorganique peut être choisi parmi les alumines ( $Al_2O_3$ ) et les silices ( $SiO_2$ ).

Le viscosant inorganique peut ne comprendre qu'une seule silice ou alumine ou un mélange de celles-ci, à savoir un mélange de deux silices différentes ou plus (mélange  $SiO_2/SiO_2$ ), un mélange de deux alumines, différentes ou plus (mélange  $Al_2O_3/Al_2O_3$ ), ou encore un mélange d'une ou plusieurs silices avec une ou plusieurs alumines (mélange  $SiO_2/Al_2O_3$ ).

Avantageusement, l'agent viscosant inorganique peut être choisi parmi les silices pyrogénées, les silices précipitées, les silices hydrophiles, les silices hydrophobes, les silices acides, les silices basiques comme la silice Tixosil 73 (marque de commerce) commercialisée par la société Rhodia, et leurs mélanges.

Parmi les silices acides, on peut notamment citer les silices pyrogénées ou fumées de silice "Cab-O-Sil" M5, H5 ou EH5 (marques de commerce) commercialisées par la société CABOT, et les silices  
5 pyrogénées commercialisées par la société DEGUSSA sous l'appellation AEROSIL (marques de commerce).

Parmi ces silices pyrogénées, on préférera encore la silice AEROSIL 380 (marque de commerce) d'une surface spécifique de 380 m<sup>2</sup>/g qui offre les propriétés  
10 viscosantes maximales pour une charge minérale minimale .

La silice utilisée peut aussi être une silice dite précipitée obtenue par exemple par voie humide par mélange d'une solution de silicate de soude et d'un  
15 acide. Les silices précipitées préférées sont commercialisées par DEGUSSA sous le nom de SIPERNAT 22 LS et FK 310 (marques de commerce) ou encore par la société RHODIA sous le nom de TIXOSIL 331 (marque de commerce) , cette dernière est une silice précipitée  
20 dont la surface spécifique moyenne est comprise entre 170 et 200 m<sup>2</sup>/g.

Avantageusement, l'agent viscosant inorganique est constitué par un mélange d'une silice précipitée et d'une silice pyrogénée .

25 L'alumine peut être choisie parmi les alumines calcinées, les alumines calcinées broyées, et leurs mélanges .

A titre d'exemple, on peut citer le produit vendu par DEGUSSA sous la désignation commerciale  
30 « Aeroxide Alumine C » qui est de l'alumine fine pyrogénée .

De manière avantageuse, selon l'invention, l'agent viscosant est constitué par une ou plusieurs alumine (s) représentant généralement de 5% à 30% en masse par rapport à la masse du gel.

5 Dans ce cas, l'alumine est de préférence à une concentration de 8 à 17% en masse par rapport à la masse totale du gel pour assurer un séchage du gel à température comprise entre 20°C et 50°C et à une humidité relative comprise entre 20 et 60% en moyenne  
10 en 30 minutes à 5 heures.

La nature de l'agent viscosant minéral, notamment lorsqu'il est constitué d'une ou plusieurs alumine (s), influence de manière inattendue le séchage du gel selon l'invention et la granulométrie du résidu  
15 obtenu.

En effet, le gel sec se présente sous la forme de particules de taille contrôlée, plus précisément de paillettes solides millimétriques, dont la taille va généralement de 1 à 10 mm de préférence de 2 à 5 mm  
20 grâce notamment aux compositions précitées de la présente invention, en particulier lorsque l'agent viscosant est constitué par une ou plusieurs alumine (s).

Précisons que la taille des particules  
25 correspond généralement à leur plus grande dimension.

Le gel selon l'invention contient un agent actif de décontamination biologique.

Par agent de décontamination biologique que  
30 l'on peut aussi qualifier d'agent biocide, on entend tout agent, qui lorsqu'il est mis en contact avec une

espèce biologique et notamment une espèce biologique toxique est susceptible, d'inactiver ou de détruire celle-ci .

5 Par espèce biologique, on entend tout type de micro-organisme tel que les bactéries, les champignons, les levures, les virus, les toxines, les spores notamment les spores de Bacillus Anthracis, et les protozoaires .

10 Les espèces biologiques qui sont éliminées, détruites, inactivées, par le gel selon l'invention sont essentiellement des espèces bio-toxiques telles que les spores pathogènes comme par exemple les spores de Bacillus Anthracis, les toxines comme par exemple la toxine botulique, et les virus.

15 L'agent actif de décontamination biologique peut être choisi parmi les bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, et leurs mélanges ; les acides tels que l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, et leurs mélanges ; les agents oxydants  
20 tels que les peroxydes, permanganates, persulfates, l'ozone, les hypochlorites , et leurs mélanges ; les sels d'ammonium quaternaires tels que les sels d'hexacétylpyridinium comme le chlorure  
25 d'hexacétylpyridinium ; et leurs mélanges (voir notamment les Exemples 1 et 2) .

Certains agents actifs de décontamination peuvent être classés parmi plusieurs des catégories définies plus haut.

30 Ainsi, l'acide nitrique est-il un acide mais aussi un agent oxydant.

L'agent actif de décontamination, tel qu'un agent biocide, est généralement utilisé à une concentration comprise entre 0,5 et 10 mol/L de gel, et de préférence de 1 à 10 mol/L de gel afin de garantir un pouvoir d'inhibition des espèces biologiques, notamment biotoxiques, compatible avec le temps de séchage du gel et pour assurer par exemple un séchage du gel à une température comprise entre 20°C et 50°C et à une humidité relative comprise entre 20 et 60 % en moyenne en 30 minutes à 5 heures.

L'agent actif de décontamination peut être un acide ou un mélange d'acides. Ces acides sont généralement choisis parmi les acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique .

Un agent décontaminant biologique particulièrement préféré est l'acide nitrique.

En effet, il s'est avéré de manière totalement surprenante que l'acide nitrique détruisait, inactivait, les espèces biologiques notamment biotoxiques .

En particulier, il a été mis en évidence de manière étonnante que l'acide nitrique assurait la destruction, l'inactivation, des spores telles que les spores de *Bacillus thuringiensis* qui sont des espèces particulièrement résistantes.

L'acide ou les acides est (sont) de préférence présent (s) à une concentration de 0,5 à 10 mol/L, de préférence encore de 1 à 10 mol/L, pour assurer un séchage du gel généralement à une température comprise

entre 20°C et 50°C et à une humidité relative comprise entre 20 et 60% en moyenne en 30 minutes à 5 heures.

Pour ce type de gel acide, l'agent viscosant inorganique est de préférence la silice ou un mélange  
5 de silices.

Ou bien, l'agent actif de décontamination biologique peut être une base de préférence une base minérale, choisie de préférence parmi la soude, la potasse, et leurs mélanges.

10 Dans le cas d'une telle formulation de gel basique, le gel selon l'invention a, outre l'action de décontamination, une action de dégraissage.

De manière à atteindre une efficacité totale, y compris dans les conditions climatiques les plus  
15 défavorables vis-à-vis du temps de séchage du gel, le gel selon invention peut présenter une large gamme de concentration en agent (s) de décontamination basique (s).

En effet, l'augmentation de la concentration en  
20 agent de décontamination basique comme NaOH ou KOH, jouant généralement le rôle d'agent biocide, permet d'accroître considérablement les vitesses d'inhibition des espèces biologiques, comme cela a été démontré pour des spores de *Bacillus thuringiensis* (Exemple 2).

25 La base est avantageusement présente à une concentration inférieure à 10 mol/L, de préférence entre 0,5 et 7 mol/L, de préférence encore entre 1 et 5 mol/L pour assurer un séchage du gel à température comprise entre 20°C et 50°C et humidité relative  
30 comprise entre 20 et 60% en moyenne en 30 minutes à 5 heures .

Pour ce type de gel alcalin, basique, l'agent viscosant inorganique est de préférence une alumine ou un mélange d'alumines.

De manière à aboutir à l'efficacité maximale sur une large gamme de matériaux tout en garantissant l'innocuité du traitement, l'agent de décontamination biologique est de préférence l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

Dans le cas du traitement d'une matrice cimentaire, le pH basique du gel, qui est induit par l'utilisation de la soude ou de la potasse, permet d'éviter les réactions acido-basiques, entre le matériau à décontaminer et le gel, qui nuisent à l'intégrité du gel sur la surface et donc à l'efficacité du procédé.

Le caractère hygroscopique de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de potassium constitue également un atout considérable pour ralentir le phénomène de séchage du gel. Le temps de contact entre le gel selon l'invention, contenant par exemple une solution biocide, et la contamination biologique, s'en retrouve alors considérablement augmenté.

En effet, la compétition entre le processus d'évaporation de la phase aqueuse et celui de reprise d'eau des cristaux d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium modifie favorablement la cinétique de séchage du gel (Exemple 3).

Au regard de la cinétique d'inhibition des spores (Exemple 2) et des durées de séchage des gels en fonction de la température (Exemple 4), l'agent biocide

sera de préférence l'hydroxyde de sodium à une concentration comprise entre 1 et 5 mol/L.

Le gel selon l'invention contient en outre en tant que composant fondamental un polymère super-  
5 absorbant.

Par « polymère super-absorbant » également dénommé « SAP », on entend généralement un polymère capable, à l'état sec, d'absorber spontanément au moins 10 fois, de préférence au moins 20 fois son poids de  
10 liquide aqueux, en particulier d'eau et notamment d'eau distillée .

Certains « SAP » peuvent absorber jusqu'à et même plus de 1000 fois leur poids de liquide.

De tels polymères super-absorbants sont  
15 notamment décrits dans l'ouvrage « *Absorbent Polymer Technology, Studies in Polymer Science 8* » de L. BRANNON-PAPPAS et R. HARLAND, édition Elsevier, 1990, auquel on pourra se référer.

Par absorption spontanée, on entend un temps  
20 d'absorption allant jusqu'à environ une heure.

Le polymère super-absorbant peut avoir une capacité d'absorption d'eau allant de 10 à 2000 fois son propre poids, de préférence de 20 à 2000 fois son propre poids (soit 20 g à 2000 g d'eau absorbée par  
25 gramme de polymère absorbant) , de préférence encore de 30 à 1500 fois, et en particulier de 50 à 1000 fois.

Ces caractéristiques d'absorption d'eau s'entendent dans les conditions normales de température (25°C) et de pression (760 mm Hg soit 100000 Pa) et  
30 pour de l'eau distillée.

Le SAP du gel de décontamination biologique selon l'invention peut être choisi parmi les poly (méth) acrylates de sodium, les amidons greffés par un polymère (méth) acrylique, les amidons hydrolysés greffés par un polymère (méth) acrylique ; les polymères à base d'amidon, de gomme, et de dérivé cellulosique ; et leurs mélanges.

Plus précisément, le SAP utilisable dans le gel selon l'invention peut être par exemple choisi parmi :

- 10 - les polymères résultants de la polymérisation avec réticulation partielle de monomères à insaturation éthylénique hydrosolubles , tels que les polymères acryliques, méthacryliques (issus notamment de la polymérisation de l'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou de monomères acrylate et/ou méthacrylate) ou vinyliques, en particulier les poly (méth) acrylates réticulés et neutralisés, notamment sous forme de gel ; et les sels notamment les sels alcalins tels que les sels de sodium ou de potassium de ces polymères ;
- 20 - les amidons greffés par des polyacrylates ;
- les copolymères acrylamide/acide acrylique, notamment sous forme de sels de sodium ou de potassium ;
- 25 - les amidons greffés acrylamide/acide acrylique, notamment sous forme de sels de sodium ou de potassium ;
- les sels de sodium ou de potassium de carboxyméthylcellulose ;
- 30 - les sels notamment les sels alcalins, d'acides polyaspartiques réticulés ;

- les sels notamment les sels alcalins, d'acides polyglutamiques réticulés.

En particulier, on peut utiliser comme « SAP »  
5 un composé choisi parmi :

- les polyacrylates de sodium ou de potassium réticulés vendus sous les dénominations SALSORB CL 10, SALSORB CL 20, FSA type 101, FSA type 102 (Allied Colloids) ; ARASORB S-310 (Arakawa Chemical) ; ASAP  
10 2000, Aridall 1460 (Chemdal) ; K1-GEL 201-K (Siber Hegner) ; AQUALIC CA W3, AQUALIC CA W7, AQUALIC CA W10; (Nippon Shokuba) ; AQUA KEEP D 50, AQUA KEEP D 60, AQUA KEEP D 65, AQUA KEEP S 30, AQUA KEEP S 35, AQUA KEEP S 45, AQUA KEEP A1 M1, AQUA KEEP A1 M3, AQUA KEEP HP 200,  
15 , NORSOCRYL S 35, NORSOCRYL FX 007 (Arkema) ; AQUA KEEP 10SH-NF, AQUA KEEP J-550 (Kobo) ; LUQUASORB CF, LUQUASORB MA 1110, LUQUASORB MR 1600, HYSORB C3746-5 (BASF) ; COVAGEL (Sensient technologies), SANWET IM-5000D (Hoechst Celanese) ;

20 - les polyacrylates greffés d'amidon vendus sous les dénominations SANWET IM-100, SANWET IM-3900, SANWET IM-5000S (Hoechst) ;

- les copolymères acrylamide/acide acrylique greffés d'amidon sous forme de sel de sodium ou de  
25 potassium vendus sous les dénominations WATERLOCK A- 100, WATERLOCK A-200, WATERLOCK C-200, WATERLOCK D-200, WATERLOCK B-204 (Grain Processing Corporation) ;

- les copolymères acrylamide/acide acrylique sous forme de sel de sodium vendu sous la dénomination  
30 WATERLOCK G-400 (Grain Processing Corporation) ;

- la carboxyméthylcellulose vendue sous les dénominations AQUASORB A250 (Aqualon) ;

- le polyglutamate de sodium réticulé vendu sous la dénomination GELPROTEIN (Idemitsu Technofine).

5

Les polymères super-absorbants, en particulier les polymères super-absorbants (polyélectrolytes) qui contiennent des ions alcalins tels que des ions sodium ou potassium, par exemple de type poly (méth) acrylate de sodium ou de potassium, confèrent de nombreuses propriétés aux gels de décontamination.

Ils influencent tout d'abord la rhéologie du produit, notamment son seuil d'écoulement. En terme de mise en œuvre du procédé, l'intérêt est de garantir une tenue parfaite du gel sur les matériaux traités, notamment sur les surfaces verticales et les plafonds lorsque l'épaisseur de gel pulvérisé est supérieure à 1 mm.

Dans le cadre d'un procédé de décontamination biologique par gel, le polymère super-absorbant est particulièrement intéressant car il absorbe par liaison hydrogène une partie de la solution, par exemple de la solution biocide contenue dans le gel. Le nombre de liaisons hydrogènes formées entre la solution, par exemple la solution biocide, du gel et le polymère super-absorbant tel que le polyacrylate de sodium étant fonction de la charge saline, des phénomènes d'absorption/désorption apparaissent lorsque la charge saline du gel de décontamination est modifiée.

Ce mécanisme est alors particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de décontaminer des

matériaux minéraux et poreux comme les matrices cimentaires par exemple.

En effet, au contact du matériau, la charge saline du gel augmente du fait de la présence de particules minérales très souvent à base de calcium. Au sein du polymère super absorbant tel que le polyacrylate de sodium, la substitution du contre-ion  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  issu du calcium génère instantanément un phénomène de re-largage de solution, par exemple de solution biocide, en raison de l'encombrement stérique plus important de l'ion calcium.

La quantité de solution biocide libérée par le polymère super-absorbant tel que le polyacrylate de sodium peut alors diffuser instantanément dans la porosité du matériau et pénétrer en profondeur.

Le phénomène de diffusion de l'agent de décontamination, par exemple de l'agent biocide vers le cœur du matériau est beaucoup plus limité dans le cas d'un gel ne contenant pas de super-absorbant (voir l'Exemple 6).

L'ajout de polymère super-absorbant au gel selon l'invention permet donc d'accroître significativement l'efficacité du gel et du procédé selon l'invention en présence de matériaux poreux contaminés en profondeur sur une épaisseur de un à plusieurs millimètres, par exemple jusqu'à 2, 5, 10, 20 voire 100 mm (Exemple 6).

Le polymère super-absorbant peut être choisi de préférence parmi les gammes Aquakeep® ou Norsocryl® commercialisées par la société ARKEMA.

Le gel peut aussi contenir un agent tensio-actif ou un mélange d'agents tensio-actifs, de préférence choisis parmi la famille des agents tensio-actifs non ioniques tels que les copolymères blocs, 5 séquencés comme les copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et les acides gras éthoxylés, et leurs mélanges.

Pour ce type de gel, les agents tensio-actifs sont de préférence des copolymères blocs commercialisés 10 par la société BASF sous la dénomination "PLURONIC®".

Les Pluronic® sont des copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Ces agents tensio-actifs influencent les propriétés rhéologiques du gel, notamment le caractère 15 thixotropique du produit et le temps de reprise, afin de le rendre pulvérisable aussi bien sur les planchers, les murs ou les plafonds en évitant l'apparition de coulure .

Les tensio-actifs permettent, par ailleurs, de 20 maîtriser l'adhésion du déchet sec [Exemple 7] et de contrôler la taille des paillettes de résidu sec pour garantir la non-pulvéulence du déchet [Exemple 8].

Le solvant selon l'invention est généralement choisi parmi l'eau, les solvants organiques, et leurs 25 mélanges.

Un solvant préféré est l'eau, et dans ce cas, le solvant est donc constitué par de l'eau, comprend 100% d'eau.

L'invention concerne, en outre, un procédé de 30 décontamination biologique d'une surface d'un substrat solide contaminée par au moins une espèce biologique se

trouvant sur ladite surface et éventuellement sous ladite surface dans la profondeur du substrat, dans lequel on réalise au moins un cycle comprenant les étapes successives suivantes :

5 a) on applique le gel selon l'invention tel que décrit plus haut sur ladite surface;

b) on maintient le gel sur la surface au moins pendant une durée suffisante pour que le gel détruise et/ou inactive et/ou absorbe l'espèce biologique, et  
10 pour que le gel sèche et forme un résidu sec et solide contenant ladite espèce biologique ;

c) on élimine le résidu sec et solide contenant ladite espèce biologique.

Il est à noter que, dans le cas d'une surface  
15 non poreuse, la contamination biologique « inactivée » est récupérée par les paillettes de gel sec.

Par contre dans le cas d'une contamination profonde, comme c'est le cas dans les matériaux poreux tels que les matrices cimentaires, le gel sec ne  
20 contiendra que le résidu de contamination surfacique.

La contamination interne, profonde, « inactivée » *in situ* suite à l'action du super-absorbant, du gel restera au cœur du matériau, substrat .

25 Avantageusement, le substrat solide est un substrat poreux, de préférence un substrat minéral poreux .

Toutefois, l'efficacité du gel et du procédé selon l'invention est tout aussi bonne en présence  
30 d'une surface non poreuse et/ou non minérale.

Avantageusement, le substrat est en au moins un matériau choisi parmi les métaux comme l'acier inoxydable ; les polymères tels que les matières plastiques ou caoutchoucs comme les poly (chlorure de vinyle) s ou PVC, les polypropylènes ou PP, les polyéthylènes ou PE notamment les polyéthylènes haute densité ou HDPE, les poly (méthacrylate de méthyle) s ou PMMA, les poly (fluorure de vinylidène) s ou PVDF, les polycarbonates ou PC ; les verres ; les ciments ; les mortiers et bétons ; les plâtres ; les briques ; la pierre naturelle ou artificielle ; les céramiques.

Avantageusement, l'espèce biologique est choisie parmi les espèces biologiques toxiques déjà énumérées plus haut.

Avantageusement, le gel est appliqué sur la surface à décontaminer à raison de 100 g à 2000 g de gel par m<sup>2</sup> de surface, de préférence de 500 à 1500 g de gel par m<sup>2</sup> de surface, de préférence encore de 600 à 1000 g par m<sup>2</sup> de surface, ce qui correspond généralement à une épaisseur de gel déposé sur la surface comprise entre 0,5 mm et 2 mm.

Avantageusement, le gel est appliqué sur la surface solide par pulvérisation, au pinceau ou avec une taloche.

Avantageusement (lors de l'étape b)), le séchage est réalisé à une température de 1°C à 50°C, de préférence de 15°C à 25°C, et sous une humidité relative de 20% à 80%, de préférence de 20% à 70%.

Avantageusement, le gel est maintenu sur la surface pendant une durée de 2 à 72 heures, de

préférence de 2 à 48 heures, de préférence encore de 5 à 24 heures.

Avantageusement, le résidu sec et solide se présente sous la forme de particules, par exemple de paillettes, d'une taille de 1 à 10 mm, de préférence de 2 à 5 mm.

Avantageusement, le résidu sec et solide est éliminé de la surface solide par brossage et/ou aspiration .

Avantageusement, le cycle décrit plus haut peut être répété par exemple de 1 à 10 fois en utilisant le même gel lors de tous les cycles ou en utilisant des gels différents lors d'un ou de plusieurs cycle (s) .

Avantageusement, lors de l'étape b), le gel, avant séchage total, est remouillé avec une solution d'un agent de décontamination biologique, de préférence avec la solution de l'agent actif biologique du gel appliqué lors de l'étape a) dans le solvant de ce gel.

Lors de l'étape b), le gel peut avant séchage total être remouillé avec la solution biocide contenue dans le gel de décontamination biologique déjà décrit plus haut, ce qui évite alors généralement de répéter l'application du gel sur la surface et occasionne une économie de réactif et une quantité de déchet limitée. Cette opération de remouillage peut être répétée.

En résumé, le procédé et le gel selon l'invention présentent entre autres les propriétés avantageuses suivantes :

- l'application du gel par pulvérisation,
- l'adhérence aux parois,

- l'obtention de l'efficacité maximale de décontamination à l'issue de la phase de séchage du gel, y compris en situation de contamination pénétrante notamment dans le cas de surfaces poreuses.

5 En général, on fait en sorte que le temps de séchage soit supérieur ou égal à la durée nécessaire pour l'inactivation. Dans le cas d'une inactivation profonde, on fait généralement appel à un remouillage.

- le traitement d'une gamme très large de  
10 matériaux,

- l'absence d'altération mécanique ou physique des matériaux à l'issue du traitement,

- la mise en œuvre du procédé dans des conditions climatiques variables,

15 - la réduction du volume de déchet,

- la facilité de récupération du déchet sec.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, cette description étant  
20 faite à titre illustratif et non limitatif, en liaison avec les dessins joints.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS .**

25 - La Figure 1 (A, B) présente des vues en coupe schématique illustrant les étapes principales du procédé selon l'invention pour la décontamination d'un matériau solide.

- La Figure 2 (A, B, C) présente des vues en  
30 coupe schématique montrant le mode d'action d'un gel exempt de polymère super-absorbant sur un matériau

cimentaire contaminé en profondeur par une contamination sous forme liquide.

- La Figure 3 (A, B, C) présente des vues en coupe schématique montrant le mode d'action d'un gel contenant un polymère super-absorbant sur un matériau cimentaire contaminé en profondeur par une contamination sous forme liquide.

- La Figure 4 est un graphique qui représente la cinétique d'inhibition des spores de *Bacillus thuringiensis*, dans différentes solutions biocides liquides contenant différents agents actifs de décontamination à diverses concentrations, à savoir : NaOCl à 4,8%, NaOH à 1M, HNO<sub>3</sub> à 0,5M, et CHP (chlorure d'hexadecyl pyridinium) à 2% ; des solutions comparatives contenant le tensio-actif Pluronic® P 8020 à 1%, ou le tensio-actif KR8 (alcool gras éthoxylé) à 1% sont également testées. Le nombre de spores résiduelles est donné pour chacune des solutions biocides à des temps de contact de 1 heure et 24 heures.

- La Figure 5 est un graphique qui représente la cinétique d'inhibition des spores de *Bacillus thuringiensis*, dans différentes solutions biocides liquides contenant différentes bases à diverses concentrations, à savoir : NaOH à 0,5 M, NaOH à 1M, NaOH à 5M, KOH à 0,5M, KOH à 1M, et KOH à 5M. Le nombre de spores résiduelles est donné pour chacune des solutions biocides à des temps de contact de 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures et 5 heures.

- La Figure 6 est un graphique qui représente l'influence de la concentration en hydroxyde de sodium dans le gel sur la durée de séchage.

En ordonnée est portée la perte de masse du gel en % et en abscisse est porté le temps de séchage du gel en jours.

Les courbes A, B, C, et D représentent respectivement le séchage de gel sans NaOH (uniquement de l'eau), et avec des concentrations en NaOH de 1M, 5M et 10M.

- La Figure 7 est un graphique qui représente l'influence de la température sur la cinétique de séchage d'un gel à base de NaOH 1M ; et la cinétique de séchage d'un gel à base de KOH 1M.

En ordonnée est portée la perte de masse du gel en % et en abscisse est porté le temps de séchage du gel en minutes.

La courbe A représente le séchage d'un gel à base de NaOH 1M à 22°C et sous une humidité relative de 40%, la courbe B représente le séchage d'un gel à base de KOH 1M à 22°C et sous une humidité relative de 40%, la courbe C représente le séchage d'un gel à base de KOH 1M à 50°C et sous une humidité relative de 40%.

- La Figure 8 est un graphique qui représente l'influence de l'épaisseur de gel déposé sur la cinétique de séchage d'un gel à base de NaOH 1M.

En ordonnée est portée la perte de masse du gel en % et en abscisse est porté le temps de séchage du gel en minutes.

La courbe A représente le séchage d'un gel déposé sur une épaisseur de 1 mm, et la courbe B

représente le séchage d'un gel déposé sur une épaisseur de 2 mm.

- La Figure 9 est un graphique qui représente l'influence du polymère super-absorbant sur l'efficacité de la décontamination biologique d'un mortier exprimée par le nombre de spores de *Bacillus thuringiensis* sur un échantillon de mortier.

Pour chaque gel, les barres de gauche (en gris clair A et B) représentent la contamination des échantillons de mortier avant traitement, et les barres de droite (en gris foncé C et D) représentent la contamination résiduelle des échantillons de mortier après la récupération du gel sec.

Le graphique présente deux traitements par gel distincts, le premier (partie gauche du graphique, barres A et C accolées à gauche du graphique) en présence d'un gel biocide exempt de polymère super-absorbant, le deuxième (partie droite du graphique, barres B et D accolées à droite du graphique) en présence du même gel biocide auquel a été rajouté le polymère super-absorbant.

- La Figure 10 est un graphique qui représente l'influence de la concentration en tensio-actif (Pluronic®) sur le pouvoir d'adhésion des paillettes de gel sec.

En ordonnée est portée la zone totale d'adhésion ( $\text{mm}^2/\text{cm}^2$ ), et en abscisse est portée la concentration en tensio-actif (g/L).

- La Figure 11 est un graphique qui représente l'influence de la concentration en tensio-

actif (Pluronic<sup>®</sup>) sur le nombre de paillettes de gel sec formées.

En ordonnée est portée le nombre de paillettes/cm<sup>2</sup>, et en abscisse est portée la concentration en tensio-actif (g/L).

- La Figure 12 est un graphique qui illustre l'efficacité du gel selon l'invention en fonction de la nature du matériau traité.

En ordonnée est porté le nombre de spores de *Bacillus thuringiensis*.

Pour chaque matériau, les barres de gauche (gris clair) représentent la contamination avant traitement par le gel selon l'invention et les barres de droite (noir) représentent la contamination résiduelle après récupération du gel.

### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Le gel selon l'invention peut être facilement préparé à la température ambiante.

Par exemple, le gel selon l'invention peut être préparé en ajoutant de préférence progressivement, le ou les agent (s) viscosant (s) inorganique (s) par exemple la ou les alumine (s) et/ou la ou les silice (s), à une solution contenant le ou les agents (s) actif (s) de décontamination biologique (s), le ou les tensioactif (s) et le ou les polymère (s) super-absorbant (s).

Cette addition peut être réalisée en versant simplement le ou les agent (s) viscosant (s) dans ladite solution. Lors de l'addition du ou des agent (s) viscosant (s) inorganique (s), la solution contenant le

ou les agent (s) actif (s) de décontamination biologique (s), le ou les tensioactif (s) et le ou les polymère (s) super-absorbant (s) est généralement maintenue sous agitation mécanique. Cette agitation  
5 peut être, par exemple, réalisée au moyen d'un agitateur mécanique équipé d'une hélice à trois pales.

La vitesse d'agitation est généralement comprise entre 600 et 800 tours/minute.

Après la fin de l'ajout du ou des viscosant (s) minéral (aux), l'agitation est encore poursuivie, par  
10 exemple pendant 2 à 5 minutes, de manière à obtenir un gel parfaitement homogène.

Il est bien évident que d'autres protocoles de préparation des gels selon l'invention peuvent être mis  
15 en œuvre avec une addition des composants du gel dans un ordre différent de celui mentionné plus haut.

Généralement, le gel selon l'invention doit présenter une viscosité inférieure à 200 mPa.s sous un cisaillement de  $1000s^{-1}$  de manière à permettre la  
20 pulvérisation sur la surface à décontaminer, à distance (par exemple à une distance de 1 à 5 m) ou à proximité (par exemple à une distance inférieure à 1 m, de préférence de 50 à 80 cm). Le temps de reprise de la viscosité doit généralement être inférieur à une  
25 seconde et la viscosité sous faible cisaillement supérieur à 10 Pa.s pour ne pas couler sur la paroi.

Il est à noter que l'agent tensio-actif du gel selon l'invention influence favorablement et notablement les propriétés rhéologiques du gel selon  
30 l'invention. Ce tensio-actif permet notamment que le gel selon l'invention puisse être mis en œuvre par

pulvérisation et évite les risques d'épandage ou de coulure lors du traitement des surfaces verticales et des plafonds.

Le gel selon l'invention ainsi préparé est ensuite appliqué (1) (Figure 1) sur la surface solide (2) à décontaminer d'un substrat en un matériau solide (3), en d'autres termes sur la surface (2) ayant été exposée à une contamination biologique (4); cette contamination biologique (4) peut être constituée par une ou plusieurs des espèces biologiques déjà définies plus haut.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, l'agent actif de décontamination biologique est choisi en fonction de l'espèce biologique à éliminer, détruire, ou inactiver.

Hormis éventuellement les alliages de métaux légers de type aluminium, dans le cas où l'on met en œuvre des gels basiques ou acides, il n'existe aucune limitation quant au matériau qui constitue la surface (2) à décontaminer, en effet le gel selon l'invention permet de traiter sans aucun endommagement, toutes sortes de matériaux même fragiles.

Le gel selon l'invention ne génère aucune altération, érosion, attaque, chimique, mécanique ou physique du matériau traité. Le gel selon l'invention n'est donc en aucune manière préjudiciable à l'intégrité des matériaux traités et permet même leur réutilisation. Ainsi, des matériels sensibles tels que des équipements militaires sont préservés et pourront après leur décontamination être réutilisés, tandis que les monuments traités par le gel selon l'invention ne

sont absolument pas dégradés et voient leur intégrité visuelle et structurale conservée.

Ce matériau du substrat (3) peut donc être choisi parmi par exemple les métaux comme l'acier  
5 inoxydable, les polymères tels que les matières plastiques ou caoutchoucs parmi lesquels on peut citer les PVC, PP, PE notamment HDPE, PMMA, PVDF, PC, les verres, les ciments, mortiers et bétons, les plâtres, les briques, la pierre naturelle ou artificielle, les  
10 céramiques.

Dans tous les cas (voir Exemple 9 et Figure 12), quel que soit le matériau, l'efficacité de décontamination par le gel selon l'invention est totale .

15 La surface traitée peut être peinte ou non peinte .

De manière particulièrement surprenante, il s'est avéré que le gel selon l'invention était particulièrement efficace sur les matériaux poreux tels  
20 que les matrices cimentaires comme les pâtes, les mortiers et les bétons, les briques, les plâtres, ou encore la pierre naturelle ou artificielle. En effet, la présence dans le gel selon l'invention d'un polymère super-absorbant permet une décontamination du matériau  
25 poreux sur une profondeur beaucoup plus importante qu'avec un gel équivalent sans polymère super-absorbant .

En d'autres termes, la présence d'un polymère super-absorbant dans le gel selon l'invention facilite  
30 la diffusion de l'agent actif de décontamination, par exemple de l'agent biocide dans la profondeur du

matériau lorsqu'il s'agit de traiter des substrats poreux, notamment minéraux.

L'efficacité du traitement avec le gel selon l'invention est généralement totale, y compris sur les  
5 matériaux contaminés sur plusieurs millimètres de profondeur .

Il n'existe également aucune limitation quant à la forme, la géométrie et la taille de la surface à décontaminer, le gel selon l'invention et le procédé le  
10 mettant en œuvre permettent le traitement de surfaces de grande taille, de géométries complexes, présentant par exemple des creux, angles, recoins.

Le gel selon l'invention assure le traitement efficace non seulement de surfaces horizontales telles  
15 que des planchers, mais aussi de surfaces verticales telles que des murs, ou de surfaces inclinées ou en surplomb telles que des plafonds.

Par rapport aux procédés de décontamination biologiques existants qui mettent en œuvre des liquides  
20 tels que des solutions, le procédé de décontamination selon l'invention qui met en œuvre un gel est particulièrement avantageux pour le traitement de matériaux de grande surface, non transportables et implantés à l'extérieur. En effet, le procédé selon  
25 l'invention du fait de la mise en œuvre d'un gel, permet la décontamination *in situ* en évitant l'épandage de solutions chimiques dans l'environnement et la dispersion des espèces contaminantes.

Le gel selon l'invention peut être appliqué sur  
30 la surface à traiter par tous les procédés d'application connus de l'homme du métier.

Des procédés classiques sont la pulvérisation par exemple au pistolet ou l'application au moyen d'un pinceau, ou d'une taloche.

5 Pour l'application par pulvérisation du gel selon l'invention sur la surface à traiter, la solution colloïdale peut par exemple être véhiculée par l'intermédiaire d'une pompe basse pression, par exemple une pompe qui met en œuvre une pression inférieure ou égale à 7 bar soit environ  $7 \cdot 10^5$  Pascals.

10 L'éclatement du jet de gel sur la surface peut être obtenu par exemple au moyen d'une buse à jet plat ou à jet rond.

La distance entre la pompe et la buse peut être quelconque, par exemple elle peut être de 1 à 50 m, 15 notamment de 1 à 25 m.

Le temps de reprise de la viscosité suffisamment court des gels selon l'invention, permet aux gels pulvérisés d'adhérer à toutes les surfaces, par exemple à des parois.

20 La quantité de gel déposée sur la surface à traiter est généralement de 100 à 2000 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 500 à 1500 g/m<sup>2</sup>, de préférence encore de 600 à 1000 g/m<sup>2</sup>.

La quantité de gel déposée par unité de surface 25 et, par voie de conséquence, l'épaisseur du gel déposé influence la vitesse de séchage.

Ainsi, lorsque l'on pulvérise un film, couche de gel d'une épaisseur de 0,5 mm à 2 mm sur la surface à traiter, le temps de contact efficace entre le gel et 30 les matériaux est alors équivalent à son temps de

séchage, période pendant laquelle le principe actif contenu dans le gel va interagir avec la contamination.

Dans le cas des substrats poreux, par exemple des matrices cimentaires, le temps d'action de la solution biocide ayant pénétré dans le cœur de matériau  
5 suite à l'action du polymère super-absorbant peut être supérieur au temps de séchage du gel, auquel cas il est généralement nécessaire soit de réaliser un remouillage avec la solution biocide, soit de répéter une  
10 pulvérisation du gel.

En outre, il a été montré de manière surprenante que la quantité de gel déposée lorsqu'elle se situe dans les plages mentionnées plus haut et en particulier lorsqu'elle est supérieure à  $500 \text{ g/m}^2$  et  
15 notamment dans la plage de  $500$  à  $1500 \text{ g/m}^2$ , ce qui correspond à une épaisseur minimale de gel déposée par exemple supérieure à  $500 \text{ }\mu\text{m}$  pour une quantité de gel déposée supérieure à  $500 \text{ g/m}^2$ , permettait après séchage du gel d'obtenir une fracturation du gel sous la forme  
20 de paillettes millimétriques, par exemple d'une taille de  $1$  à  $10 \text{ mm}$ , de préférence de  $2$  à  $5 \text{ mm}$  aspirables.

La quantité de gel déposée et donc l'épaisseur de gel déposé, de préférence supérieure à  $500 \text{ g/m}^2$  soit  $500 \text{ }\mu\text{m}$ , est le paramètre fondamental qui influence la  
25 taille des résidus secs formés après séchage du gel et qui assure ainsi que des résidus secs de taille millimétrique et non des résidus pulvérulents soient formés, de tels résidus étant facilement éliminés par un procédé mécanique et de préférence par aspiration.

30 Cependant, il est également à noter que grâce à l'agent tensio-actif à faible concentration, le séchage

du gel est amélioré et conduit à un phénomène de fracturation homogène avec une taille des résidus secs mono dispersée et une aptitude accrue des résidus secs à se détacher du support.

5 Le gel est ensuite maintenu sur la surface à traiter pendant toute la durée nécessaire à son séchage. Au cours de cette étape de séchage dont on peut considérer qu'elle constitue la phase active du procédé selon l'invention, le solvant contenu dans le  
10 gel, à savoir généralement l'eau contenue dans le gel s'évapore jusqu'à l'obtention d'un résidu sec et solide .

La durée de séchage dépend de la composition du gel dans les gammes de concentration de ses  
15 constituants données plus haut, mais aussi, comme on l'a déjà précisé, de la quantité de gel déposée par unité de surface c'est-à-dire de l'épaisseur de gel déposé .

La durée de séchage dépend aussi des conditions  
20 climatiques à savoir de la température et de l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle se trouve la surface solide.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans des conditions climatiques extrêmement  
25 larges, à savoir à une température T de 1°C à 50°C et à une humidité relative HR de 20% à 80%.

La durée de séchage du gel selon l'invention est donc généralement de 1 heure à 24 heures à une température T de 1°C à 50°C et à une humidité relative  
30 HR de 20% à 80%.

Il est à noter que la formulation du gel selon l'invention essentiellement du fait de la présence de tensio-actifs tels que les « Pluronic<sup>®</sup> » assure généralement un temps de séchage qui est sensiblement équivalent au temps de contact (entre l'agent de décontamination, tel qu'un agent biocide, et les espèces biologiques notamment bio-toxiques à éliminer) qui est nécessaire, requis pour inactiver et/ou absorber les espèces contaminantes polluant le matériau. En d'autres termes, la formulation du gel assure un temps de séchage qui n'est autre que le temps d'inactivation des espèces contaminantes biologiques et qui est compatible avec la cinétique d'inhibition de la contamination biologique.

La surface spécifique de la charge minérale généralement utilisée qui est généralement de 50 m<sup>2</sup>/g à 300 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 m<sup>2</sup>/g et la capacité d'absorption du gel selon l'invention permettent de piéger la contamination labile (surfactive) du matériau constituant la surface à traiter.

Le cas échéant, les espèces biologiques contaminantes sont inactivées dans la phase gélifiée. Après séchage du gel, la contamination inactivée est éliminée lors de la récupération du résidu de gel sec décrite plus bas.

A l'issue du séchage du gel, le gel se fracture de manière homogène pour donner des résidus secs solides millimétriques, par exemple d'une taille de 1 à 10 mm, de préférence de 2 à 5 mm non pulvérulents, généralement sous la forme de paillettes solides (5).

Les résidus secs peuvent contenir la ou les espèce (s) contaminante (s) inactivée (s) (6).

Les résidus secs, tels que des paillettes (5), obtenus à l'issue du séchage présentent une faible adhérence à la surface (2) du matériau décontaminé. De ce fait, les résidus secs obtenus après séchage du gel peuvent être facilement récupérés par simple brossage et/ou aspiration. Toutefois, les résidus secs peuvent aussi être évacués par jet de gaz, par exemple par jet d'air comprimé.

Ainsi, aucun rinçage n'est nécessaire et le procédé selon l'invention ne génère aucun effluent secondaire .

Le procédé selon l'invention réalise donc ainsi tout d'abord une importante économie de réactifs chimiques par rapport à un procédé de décontamination par lavage avec une solution. Ensuite du fait qu'un déchet sous la forme d'un résidu sec directement aspirable est obtenu, une opération de rinçage avec de l'eau ou avec un liquide est évitée. Il en résulte bien évidemment une diminution de la quantité d'effluents produits mais aussi une simplification notable en termes de filière de traitement et d'exutoire.

En raison de la composition majoritairement minérale du gel selon l'invention et de la faible quantité de déchets produits, le déchet sec peut être stocké ou dirigé vers une filière d'évacuation sans traitement préalable.

A titre d'exemple, dans le cas courant où l'on applique 1000 grammes de gel par m<sup>2</sup> de surface traitée,

la masse de déchet sec produite est inférieure à 300 grammes par m<sup>2</sup>.

Sur la Figure 2, on a illustré la décontamination par un gel non conforme à l'invention ne contenant pas de polymère super-absorbant d'un substrat poreux (21) contaminé par des spores en solution aqueuse (22). Le front de contamination (23) s'étend dans la profondeur du substrat (Figure 2A). Lorsque l'on applique un gel biocide (24) sur la surface (25) du substrat, le front de diffusion (26) de l'agent biocide s'étend peu dans la profondeur du substrat et reste en deçà du front de contamination (23) (Figure 2B). De ce fait, lorsque le gel est enlevé (Figure 2C) la zone assainie (27) s'étend peu en profondeur et il reste une contamination résiduelle (28) dans le substrat poreux (21).

Sur la Figure 3, on a illustré la décontamination, par un gel conforme à l'invention contenant un polymère super-absorbant, d'un substrat poreux (31) contaminé par des spores en solution aqueuse (32). Le front de contamination (33) s'étend dans la profondeur du substrat (Figure 3A). Lorsque l'on applique un gel biocide contenant le super-absorbant (34) sur la surface (35) du substrat, le front de diffusion (36) de l'agent biocide s'étend dans la profondeur du substrat et va au-delà du front de contamination (Figure 3B). De ce fait, la zone assainie (37) s'étend en profondeur (P) et il ne reste plus de contamination résiduelle dans le substrat poreux.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 **EXEMPLES** :

Exemple 1 :

Dans cet exemple, on étudie la cinétique d'inhibition des spores de *Bacillus thuringiensis*, dans différentes solutions biocides liquides contenant  
10 différents agents actifs de décontamination à diverses concentrations, à savoir : NaOCl à 4,8%, NaOH à 1M ; HNO<sub>3</sub> à 0,5M, CHP (chlorure d'hexadecyl pyridinium) à 2%. Des solutions comparatives contenant le tensio-actif Pluronic® P 8020 à 1%, ou le tensio-actif KR8  
15 (alcool gras éthoxylé) à 1% ont également été utilisées .

Protocole expérimental :

L'expérimentation consiste à mettre en contact,  
20 sous agitation,  $2 \times 10^6$  spores avec 1 ml de solution biocide liquide .

A l'issue de 1 heure et 24 heures d'agitation, des prélèvements sont effectués pour révéler l'activité biologique du mélange. La révélation consiste alors à  
25 déposer une goutte de mélange sur un milieu nutritif (Gel Agar) et à dénombrer, à l'issue d'une période d'incubation de 16 heures à 30°C, le nombre de colonies formées. Chacune des colonies étant le résultat d'une spore inactivée.

30 Les résultats des essais sont donnés sur la Figure 4 où le nombre de spores résiduelles est donné

pour chacune des solutions biocides et des solutions comparatives à des temps de contact de 1 heure et 24 heures.

La Figure 4 montre notamment que le Pluronic®  
5 P 8020 et le tensio-actif KR8 n'ont pas d'action sur les spores.

Exemple 2 :

Dans cet exemple, on étudie la cinétique  
10 d'inhibition des spores de Bacillus thuringiensis, dans différentes solutions biocides liquides contenant différentes bases à diverses concentrations, à savoir : NaOH à 0,5 M, NaOH à 1M ; NaOH à 5M, KOH à 0,5M, KOH à 1M, et KOH à 5M.

Le protocole expérimental utilisé est analogue  
15 à celui décrit plus haut dans l'exemple 1. Seul le nombre de prélèvements de mélange est augmenté (1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures) de manière à déterminer la cinétique d'inhibition des  
20 spores dans le milieu biocide considéré.

Les résultats des essais sont donnés sur la  
Figure 5 où le nombre de spores résiduelles est donné pour chacune des solutions biocides à des temps de  
25 contact de 1 heure, 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures.

La Figure 5 montre que l'augmentation de la concentration en agent biocide permet d'accroître considérablement les vitesses d'inhibition des spores de Bacillus thuringiensis.

Exemple 3 :

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en hydroxyde de sodium dans un gel de la présente invention sur la durée de séchage.

Le gel a la composition suivante en pourcentages massiques :

- Alumine : 14%
- Solution d'hydroxyde de sodium (concentration variable) : 85%
- Tensio-actif (Pluronic® P8020) : 0,7%
- Polymère super-absorbant : Polyacrylate de sodium Norsocryl® S35 : 0,3%.

Protocole expérimental :

Les gels, de concentration en hydroxyde de sodium variable (0 M, 1 M, 5 M et 10 M) sont étalés sur un support métallique inerte sur une épaisseur contrôlée de 1 mm. Le support métallique contenant le film de gel est alors placé dans une enceinte climatique équipée d'une balance de précision qui assure le suivi de la perte de masse du gel au cours du temps. L'enceinte climatique est réglée à une température de 22°C et à une humidité relative de 60%.

Les courbes de la Figure 6 montrent que le caractère hygroscopique de l'hydroxyde de sodium (mais aussi de l'hydroxyde de potassium) ralentit le phénomène de séchage du gel. De ce fait, le temps de contact entre l'agent de décontamination, à savoir la solution biocide, et la contamination biologique se trouve considérablement augmenté.

Exemple 4 :

Dans cet exemple, on étudie l'influence de la température sur la cinétique de séchage d'un gel à base de NaOH 1M ; et la cinétique de séchage d'un gel à base de KOH 1M.

Les gels ont la composition suivante en pourcentages massiques :

- Alumine : 14%
- 10 - Solution d'hydroxyde de sodium (1M) : 85%
- Tensio-actif (Pluronic® P8020) : 0,7%
- Polymère super-absorbant : Polyacrylate de sodium Norsocryl® S35 : 0,3%.

Ou bien,

- 15 - Alumine : 14%
- Solution d'hydroxyde de potassium (1M) : 85%
- Tensio-actif (Pluronic® P8020) : 0,7%
- Polymère super-absorbant : Polyacrylate de sodium Norsocryl® S35 : 0,3%.

Le protocole expérimental utilisé est analogue à celui décrit plus haut dans l'exemple 3. L'enceinte climatique est dans un cas réglée à une température de 22°C et 40% d'humidité relative (gel NaOH 1 M, gel KOH 1 M), dans un autre à une température de 50°C et 40% d'humidité relative (gel NaOH 1 M, courbe de gauche c).

Les courbes de la Figure 7 montrent que le temps de séchage du gel à base de NaOH 1M à 22°C est légèrement plus long que celui du gel à base de KOH 1M

à la même température tandis que le temps de séchage du gel de NaOH 1M à 50°C est fortement réduit.

Exemple 5 :

5 Dans cet exemple, on étudie l'influence de l'épaisseur de gel déposé sur la cinétique de séchage d'un gel de la présente invention à base de NaOH 1M.

Le gel a la composition suivante en pourcentages massiques :

- 10
- Alumine : 14%
  - Solution d'hydroxyde de sodium (1M) : 85%
  - Tensio-actif (Pluronic® P8020) : 0,7%
  - Polymère super-absorbant : Polyacrylate de sodium Norsocryl® S35 : 0,3%.

15

Le protocole expérimental utilisé est analogue à celui décrit plus haut dans l'exemple 3. L'enceinte climatique est dans ce cas réglée à une température de 22°C et 40% d'humidité relative. Seule l'épaisseur de gel déposé sur le support métallique varie de 1 mm à 2 mm.

20

Les courbes de la Figure 8 montrent que le temps de séchage est nettement allongé lorsque l'on passe d'une épaisseur de gel déposé de 1 mm (courbe A) à une épaisseur de gel déposé de 2 mm (courbe B).

25

Exemple 6 :

Dans cet exemple, on étudie l'influence du polymère super-absorbant sur l'efficacité de la décontamination biologique d'un mortier exprimée par le

30

nombre de spores de *Bacillus thuringiensis* sur un échantillon de mortier.

Protocole expérimental :

5 Les échantillons de mortier sont contaminés par dépôt d'une goutte d'eau d'un volume de 100 µl contenant  $2 \times 10^7$  spores de *Bacillus thuringiensis*.

Après diffusion de la solution contaminante dans la profondeur du matériau cimentaire, les gels biocides de décontamination sont étalés sur la face 10 contaminée des échantillons de mortier. La quantité de gel déposé est égale à 1000 g/m<sup>2</sup>.

A l'issue de 24 heures de séchage, les paillettes de gel sec formées sont éliminées de 15 l'échantillon de mortier. Ce dernier est alors immergé dans une solution nutritive Luria Broth maintenue sous agitation pendant 3 heures à une température de 37°C.

La révélation de l'activité biologique résiduelle des échantillons de mortier consiste alors à 20 prélever un volume connu de solution nutritive Luria Broth dans lequel ont trempé les échantillons de mortier et à le déposer sur un gel agarose. Après 24 heures d'incubation, le dénombrement des colonies de bactéries permet de révéler le nombre de spores non 25 inactivées par le gel biocide de décontamination.

Le gel comprenant un polymère super-absorbant a la composition suivante en pourcentages massiques :

- Alumine : 14%
- Solution d'hydroxyde de sodium (1M) : 85%
- 30 - Tensio-actif (Pluronic® P8020) : 0,7%

- Polymère super-absorbant : Polyacrylate de sodium Norsocryl<sup>®</sup> S35 : 0,3%

Le gel exempt de polymère absorbant à la même  
5 composition sauf que le polymère super-absorbant est  
omis .

Le graphique de la Figure 9 montre que l'ajout  
de polymère super-absorbant permet d'accroître  
significativement l'efficacité de la décontamination  
10 d'un matériau poreux tel qu'un mortier qui est  
contaminé en profondeur sur une épaisseur de plusieurs  
millimètres .

#### Exemple 7 :

15 Dans cet exemple, on étudie l'influence de la  
concentration en tensio-actif , à savoir le Pluronic<sup>®</sup>  
P 8020, sur le pouvoir d'adhésion des paillettes de gel  
sec .

#### 20 Protocole expérimental :

Le gel est appliqué sur une lame d'acier  
inoxydable flexible (feuille calibrée de chez Outillage  
francilien) , dont les propriétés mécaniques sont  
connues (25 µm d'épaisseur, longueur 2 cm, largeur 1 cm  
25 et un module de Young de  $2.10^{11}$  Pa) , l'une des  
extrémités est fixe et l'autre libre. On nivelle la  
surface de la couche de gel avec un racleur approprié  
afin d'y déposer une épaisseur constante de un mm.

On ajoute deux caméras, une caméra placée au-  
30 dessus de la couche de gel permet de visualiser  
l'apparition des fractures et une autre placée sur le

côté permet de mesurer l'évolution de l'épaisseur de la couche de gel au cours du temps. L'adhésion des paillettes est étudiée par analyses des images obtenues par les deux caméras.

5 Le gel étudié est le gel exempt de polymère super-absorbant dans lequel on fait varier la concentration en tensio-actif. Les autres composés étant maintenus à des teneurs massiques égales à celles de l'exemple 6.

10 Les concentrations en tensio-actifs sont de 0,10 g/L, et 50 g/L.

Le graphique de la Figure 10 montre que dans la gamme de concentration qui nous intéresse (< 10 g/l), l'augmentation de la concentration en Pluronic® engendre une diminution de l'adhésion des paillettes. La récupération du déchet de gel sec par brossage et/ou aspiration s'en retrouve alors facilitée.

#### Exemple 8 :

20 Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en tensio-actif, à savoir le Pluronic® P 8020, sur le nombre de paillettes de gel sec formées.

Le gel étudié est le gel de l'exemple 7 dans lequel on fait varier la concentration en tensio-actif.

25 Les concentrations en tensio-actifs sont de 0,10 g/L, et 50 g/L.

Le protocole expérimental utilisé est rigoureusement le même que celui utilisé dans l'exemple 7.

30 Le graphique de la Figure 11 montre que l'ajout de Pluronic® à la formulation du gel engendre une

diminution du nombre de paillettes. L'ajout de Pluronic® permet d'améliorer la ténacité de la matrice gélifiée face à la fracturation induite par le séchage : le gel va se fracturer plus difficilement, le nombre de fractures sera moindre et le nombre de paillettes sera ainsi plus petit. En ce qui concerne le procédé de décontamination, la diminution du nombre de paillettes est bénéfique : les paillettes étant plus grosses, le déchet sera non pulvérulent lors de la phase de récupération du déchet par brossage et/ou aspiration .

Exemple 9 :

Dans cet exemple, on étudie l'efficacité du gel de traitement selon l'invention sur une contamination par des spores de Bacillus Thuringiensis en fonction de la nature du matériau traité.

Le gel étudié est le gel comprenant un polymère absorbant de l'exemple 6 .

Le protocole expérimental est identique à celui de l'exemple 6. Les matériaux étudiés étant des matériaux non poreux, ces derniers sont traités par le gel après une phase d'évaporation de la goutte contaminante de 30 minutes. Cette phase d'évaporation correspondant au souhait de traiter une contamination sèche, a priori la plus préjudiciable pour le procédé de l'invention, recouvrant la surface des matériaux.

Le graphique de la Figure 12 montre qu'après récupération du gel, quel que soit le matériau traité (Acier inoxydable, acier peint, Verre, PVC, PP, PMMA,

HDPE, PVDF, PC) , la décontamination est totale sans que le matériau ne soit altéré.

Cet exemple montre l'efficacité et la polyvalence du gel selon l'invention.

## RÉFÉRENCES

- [1] JENEVEIN. E , *"Cleaning composition for neutralizing biological and chemical weapons removal agents"* , US-B2-7, 026, 274 .
- [2] SCHILLING. A , HODGE . R *"Peracid-based large area decontamination"* , Patent n° US-AÏ- 2006/0073067.
- [3] CONERLY. L , EHNTHOLT . D , LOUIE . A , WHELAN. R *"Chemical and/or biological decontamination System"* , US-A1-2003/0109017 .
- [4] TUCKER. M , COMSTOCK. R *"Decontamination formulation with sorbent additive"* , US-AÏ- 2004/0022867.
- [5] ROGERS. J.V, SABOURIN. C.L.K, CHOI . Y.W *"Decontamination assessment of bacillus subtilis, and Geobacillus stearothermophilus spores on indoor surfaces using a hydrogen peroxide gas g nerator"* , 2005.
- [6] JOSSE. D , BOUDRY. I , NAUD . N *"Décontamination cutan e vis-à-vis des agents organophosphorés et de l'ypérite au soufre : Bilan et perspectives"* , Médecine et arm es, vol. 34, n 1, pages 33-36, 2006.
- [7] HOFFMAN. D , Me GUIRE. R *"Oxidizer gels for detoxification of chemical and biological agents"* , US-B1- 6,455,751.
- [8] HARPER. B , LARSEN. L *"A comparison of decontamination technologies for biological agents on selected commercial surface materials"* , Biological weapons improved response program, April 2001 .

- [9] FAURE. S, FOURNEL. B, FUENTES. P, LALLOT. Y.  
*"Procédé de traitement d'une surface par un gel de traitement, et gel de traitement"*, FR-A1-2 827 530.
- [10] FAURE. S, FUENTES. P, LALLOT. Y. *"Gel aspirable pour la décontamination de surfaces et utilisation"*, FR-A1-2 891 470.

**REVENDICATIONS**

1. Gel de décontamination biologique, constitué par une solution colloïdale comprenant :

5 - 5 à 30% en masse, de préférence 5 à 25% en masse, de préférence encore 8 à 20% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent viscosant inorganique ;

10 - 0,5 à 10 mol/L de gel, de préférence 1 à 10 mol/L de gel, d'au moins un agent actif de décontamination biologique ;

- 0,05 à 5% en masse, de préférence 0,05 à 2% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un polymère super-absorbant ;

15 - 0,1 à 2% en masse par rapport à la masse du gel, d'au moins un agent tensio-actif ;

- et le reste de solvant.

20 2. Gel selon la revendication 1, dans lequel l'agent viscosant inorganique est choisi parmi les alumines, les silices, les aluminosilicates, les argiles, et leurs mélanges.

25 3. Gel selon la revendication 2, dans lequel l'agent viscosant inorganique est choisi parmi les silices pyrogénées, les silices précipitées, les silices hydrophiles, les silices hydrophobes, les silices acides, les silices basiques, et leurs mélanges .

4. Gel selon la revendication 3, dans lequel l'agent viscosant inorganique est constitué par un mélange d'une silice précipitée et d'une silice pyrogénée

5

5. Gel selon la revendication 2, dans lequel l'agent viscosant inorganique est constitué par une ou plusieurs alumine (s) représentant de 5% à 30% en masse, de préférence de 8 à 17% en masse par rapport à la masse du gel.

10

6. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent actif de décontamination biologique est choisi parmi les bases telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, et leurs mélanges ; les acides tels que l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, et leurs mélanges ; les agents oxydants tels que les peroxydes, permanganates, persulfates, l'ozone, les hypochlorites, et leurs mélanges ; les sels d'ammonium quaternaires tels que les sels d'hexacétylpyridinium ; et leurs mélanges .

15

20

25

7. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère super-absorbant est choisi parmi les poly (méth) acrylates de sodium, les amidons greffés par un polymère (méth) acrylique, les amidons hydrolysés greffés par un polymère (méth) acrylique ; les polymères

30

à base d'amidon, de gomme, et de dérivé cellulosique ;  
et leurs mélanges.

8. Gel selon l'une quelconque des  
5 revendications précédentes, dans lequel l'agent tensio-  
actif est choisi parmi les agents tensio-actifs non  
ioniques tels que les copolymères blocs, séquencés  
comme les copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène et  
d'oxyde de propylène, et les acides gras éthoxylés ; et  
10 leurs mélanges.

9. Gel selon l'une quelconque des  
revendications précédentes, dans lequel le solvant est  
choisi parmi l'eau, les solvants organiques et leurs  
15 mélanges.

10. Procédé de décontamination biologique d'une  
surface d'un substrat solide contaminée par au moins  
une espèce biologique se trouvant sur ladite surface et  
20 éventuellement sous ladite surface dans la profondeur  
du substrat, dans lequel on réalise au moins un cycle  
comprenant les étapes successives suivantes :

- a) on applique le gel selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 9 sur ladite surface ;
- 25 b) on maintient le gel sur la surface au moins  
pendant une durée suffisante pour que le gel détruise  
et/ou inactive et/ou absorbe l'espèce biologique, et  
pour que le gel sèche et forme un résidu sec et solide  
contenant ladite espèce biologique ;
- 30 c) on élimine le résidu sec et solide  
contenant ladite espèce biologique.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le substrat solide est un substrat poreux, de préférence un substrat minéral poreux.

5

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le substrat est au moins en un matériau choisi parmi les métaux comme l'acier inoxydable ; les polymères tels que les matières plastiques ou caoutchoucs comme les poly (chlorure de vinyle) s ou PVC, 10 les polypropylènes ou PP, les polyéthylènes ou PE notamment les polyéthylènes haute densité ou HDPE, les poly (méthacrylate de méthyle) s ou PMMA, les poly (fluorure de vinylidène) s ou PVDF, les 15 polycarbonates ou PC ; les verres ; les ciments ; les mortiers et bétons ; les plâtres ; les briques ; la pierre naturelle ou artificielle ; les céramiques.

13. Procédé selon l'une quelconque des 20 revendications 10 à 12, dans lequel l'espèce biologique est choisie parmi les bactéries, les champignons, les levures, les virus, les toxines, les spores et les protozoaires .

14. Procédé selon l'une quelconque des 25 revendications 10 à 13, dans lequel l'espèce biologique est choisie parmi les espèces bio-toxiques telles que les spores pathogènes comme par exemple les spores de Bacillus anthracis, les toxines comme par exemple la 30 toxine botulique, et les virus.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel le gel est appliqué sur la surface à raison de 100 g à 2000 g de gel par m<sup>2</sup> de surface, de préférence de 500 g à 1500 g de gel par m<sup>2</sup>, de préférence encore de 600 g à 1000 g de gel par m<sup>2</sup> de surface.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel le gel est appliqué sur la surface solide par pulvérisation, au pinceau ou avec une taloche.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel lors de l'étape b), le séchage est réalisé à une température de 1°C à 50°C, de préférence de 15°C à 25°C, et sous une humidité relative de 20% à 80%, de préférence de 20% à 70%.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel le gel est maintenu sur la surface pendant une durée de 2 à 72 heures, de préférence de 2 à 48 heures, de préférence encore de 5 à 24 heures.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, dans lequel le résidu sec et solide se présente sous la forme de particules, par exemple de paillettes, d'une taille de 1 à 10 mm, de préférence de 2 à 5 mm.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, dans lequel le résidu sec et solide est éliminé de la surface solide par brossage et/ou aspiration.

5

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 20, dans lequel le cycle décrit est répété de 1 à 10 fois en utilisant le même gel lors de tous les cycles ou en utilisant des gels différents lors d'un ou de plusieurs cycle (s).

10

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21, dans lequel, lors de l'étape b), le gel, avant séchage total, est remouillé avec une solution d'un agent de décontamination biologique, de préférence avec la solution de l'agent actif biologique du gel appliqué lors de l'étape a) dans le solvant de ce gel.

15

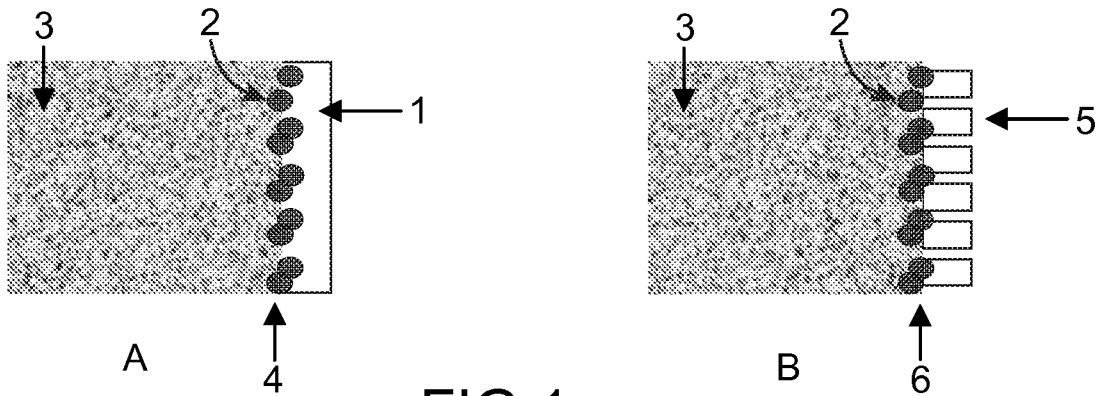


FIG. 1

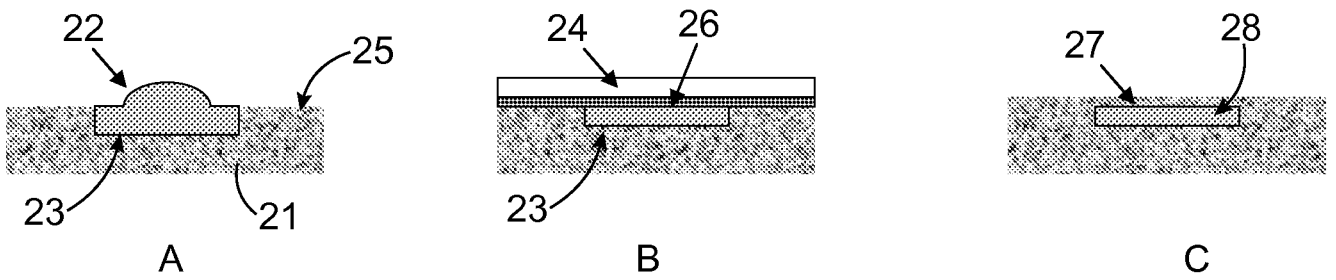


FIG. 2

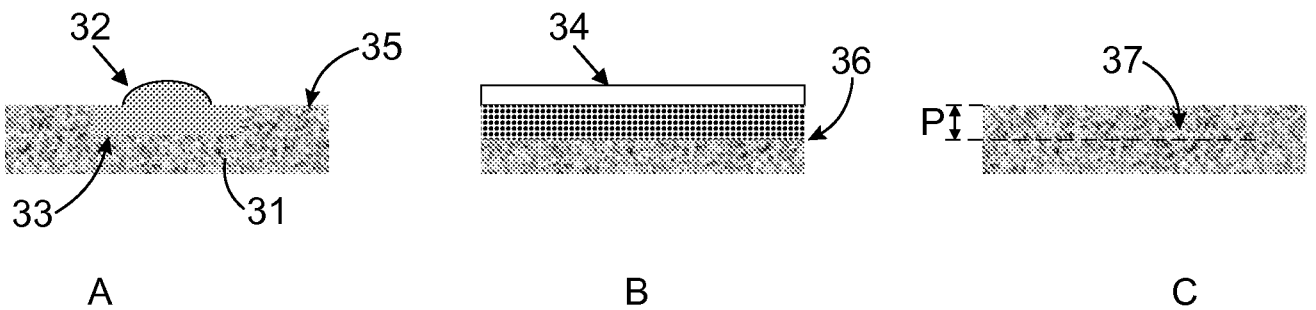


FIG. 3

2/6

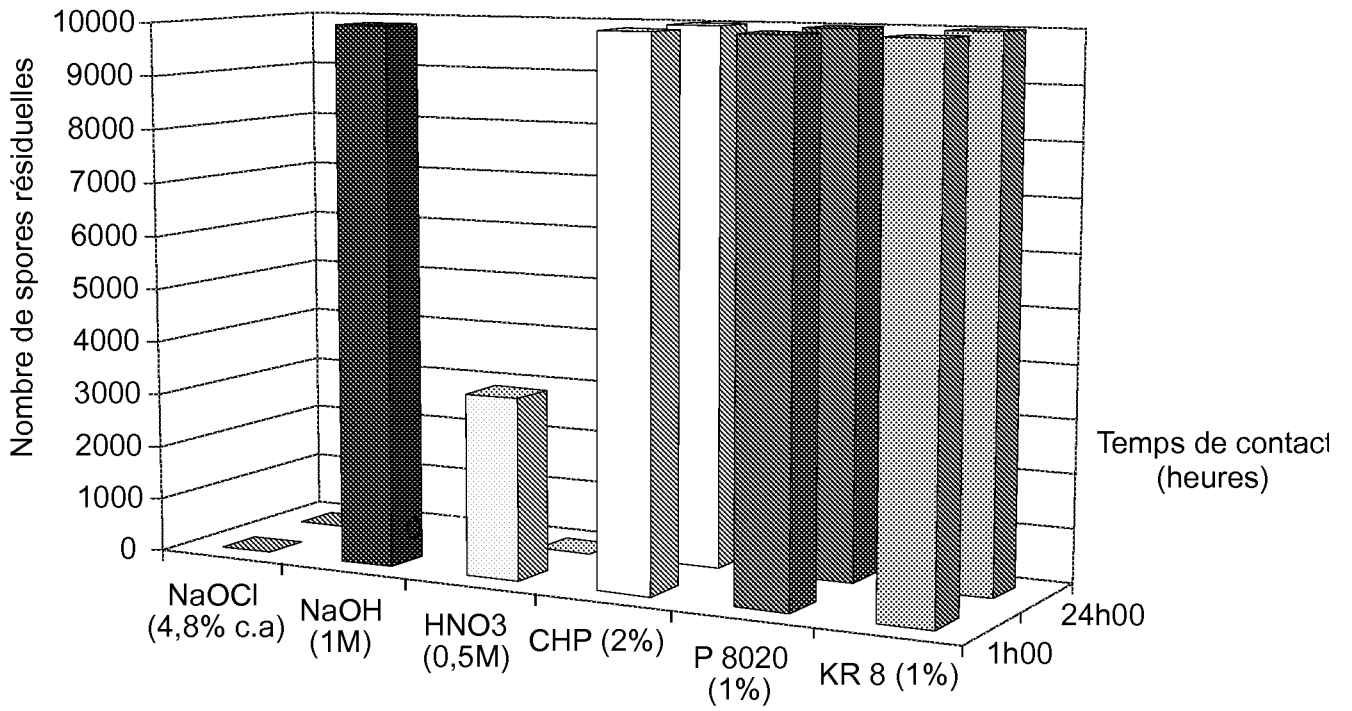


FIG.4

Nombre de spores de Bacillus thuringiensis résiduelles

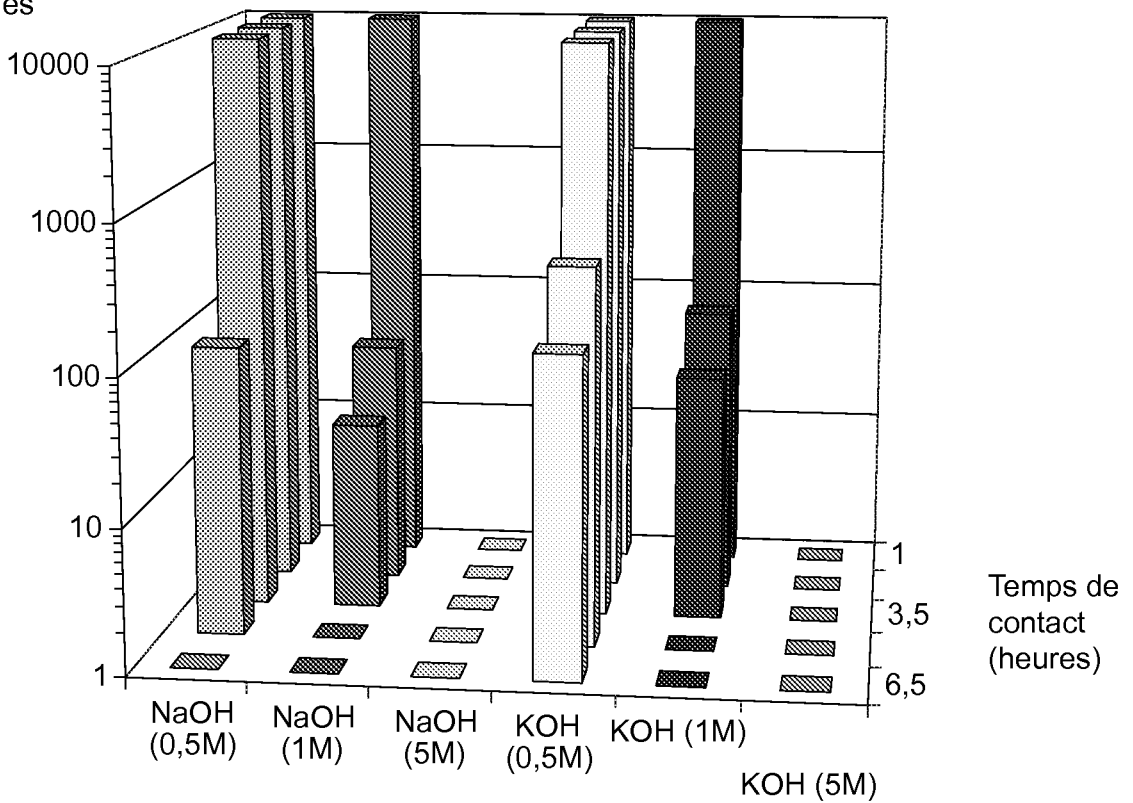


FIG.5

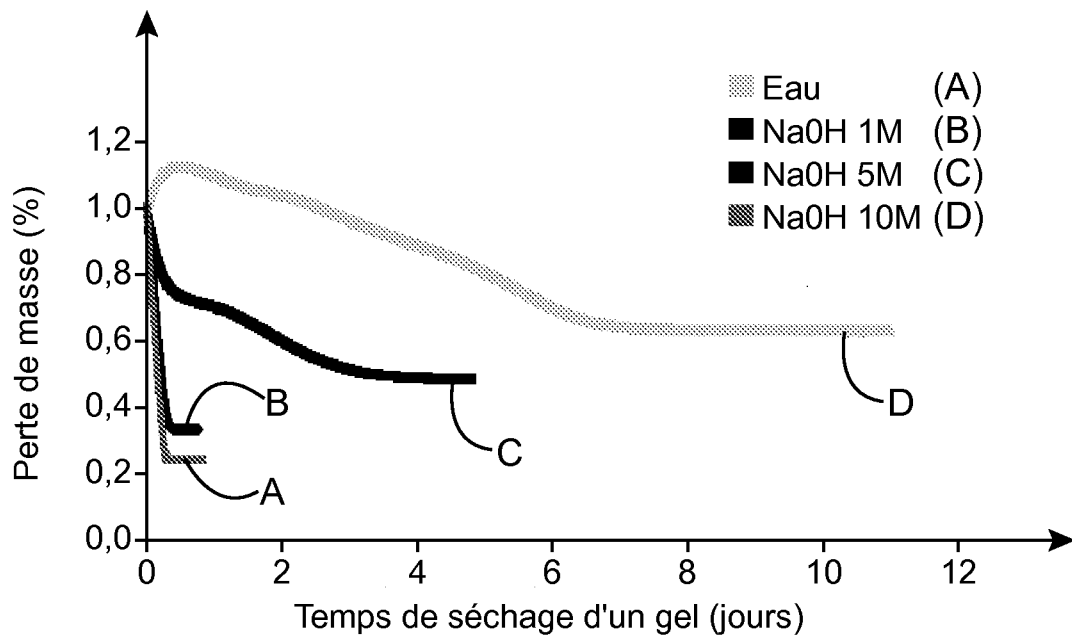


FIG.6

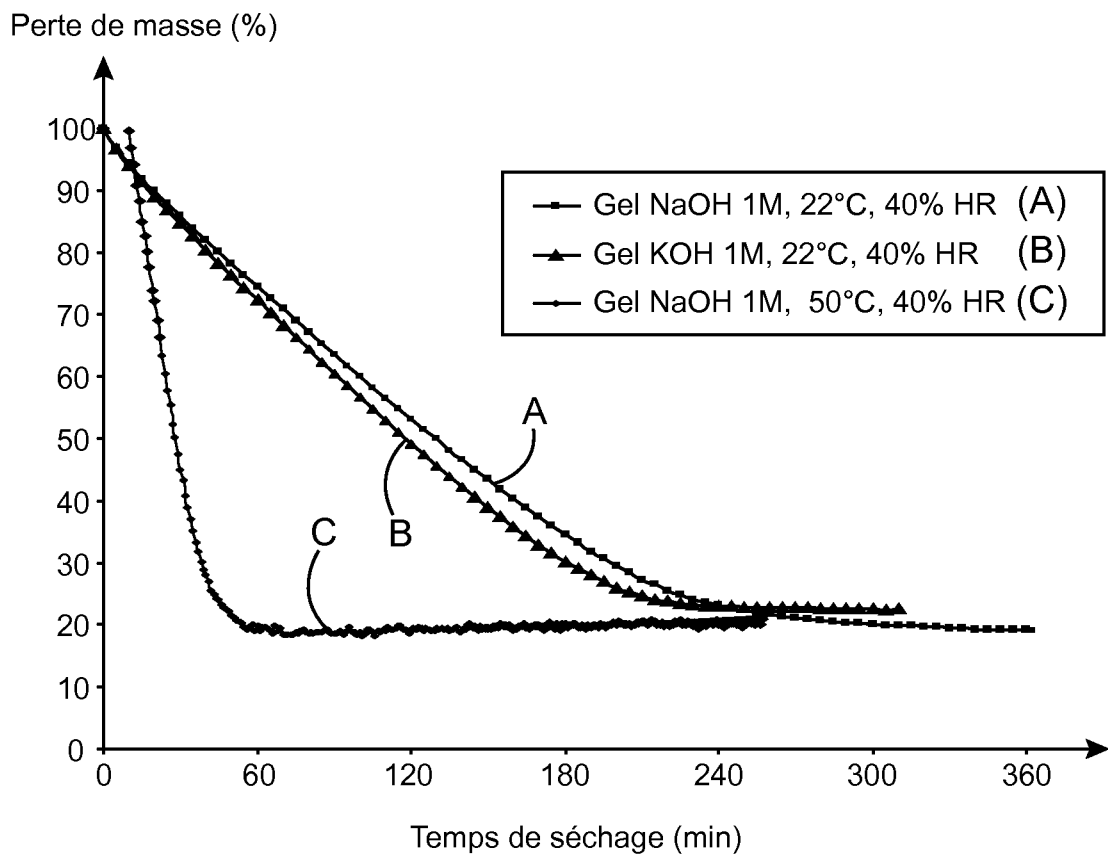


FIG.7

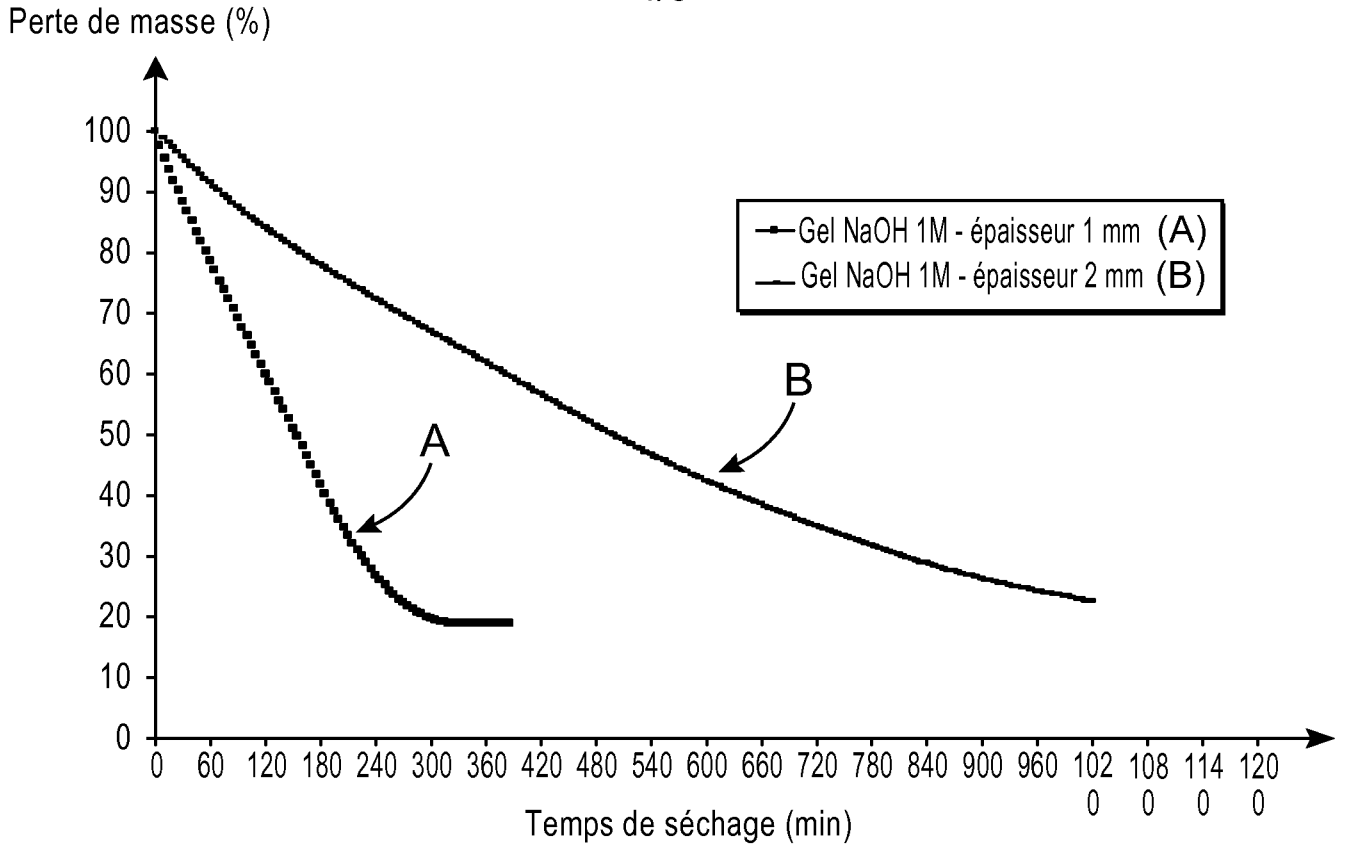


FIG. 8

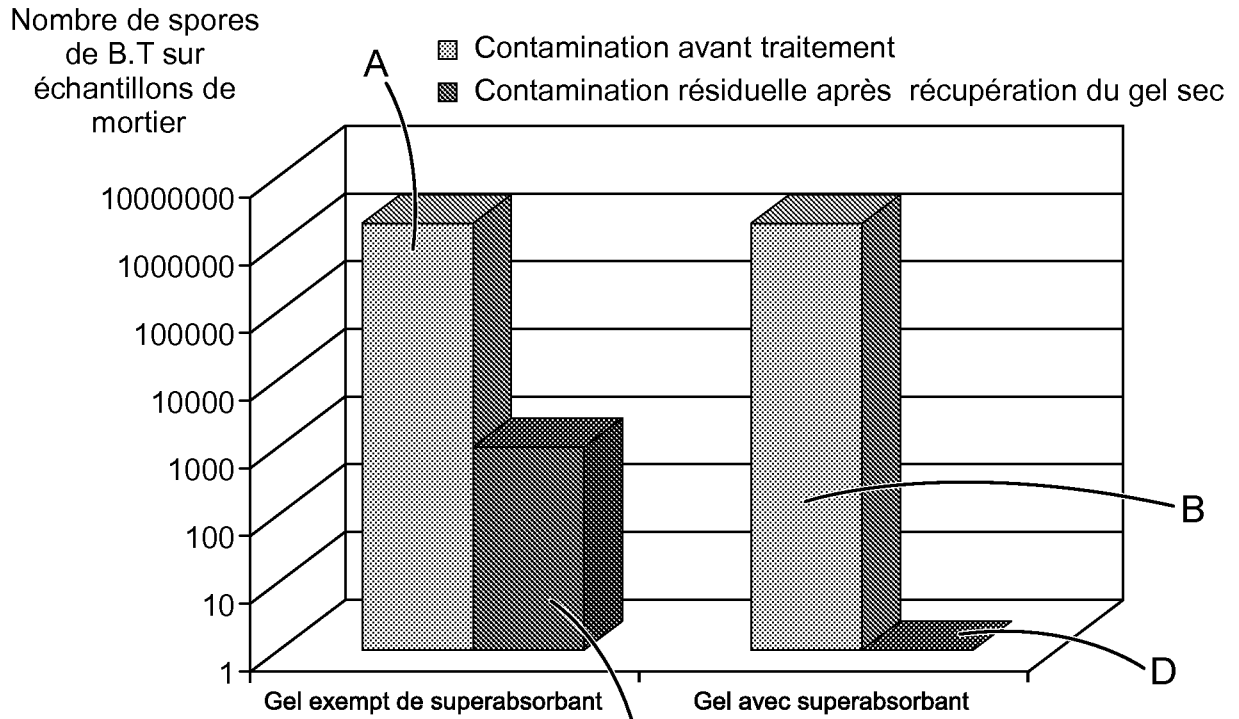


FIG. 9

5/6

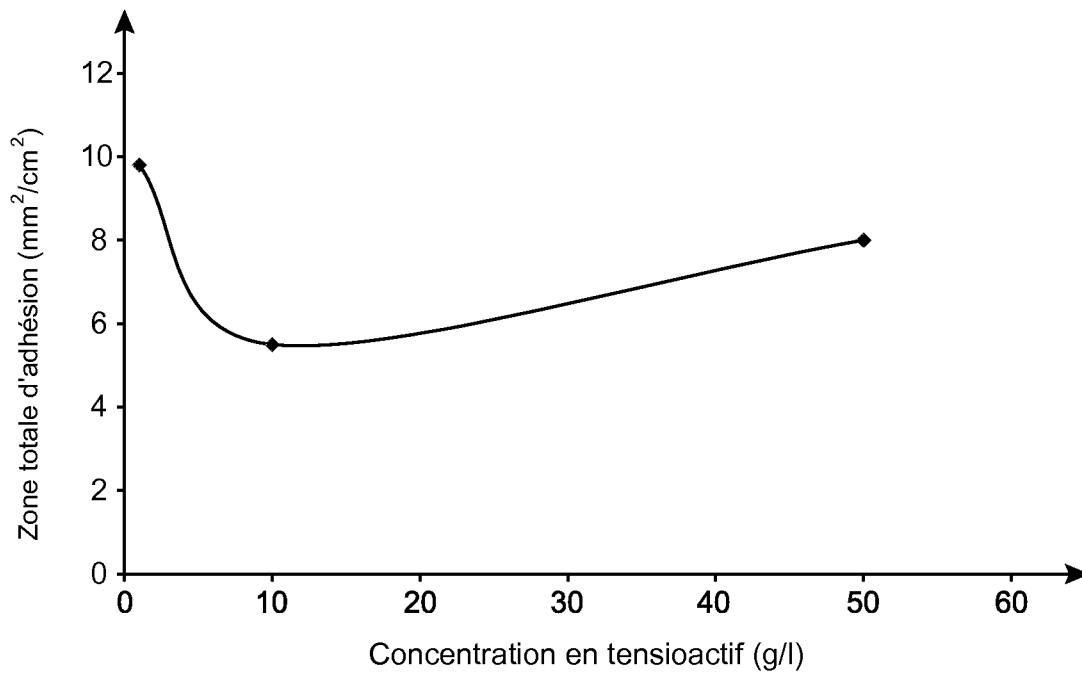


FIG.10

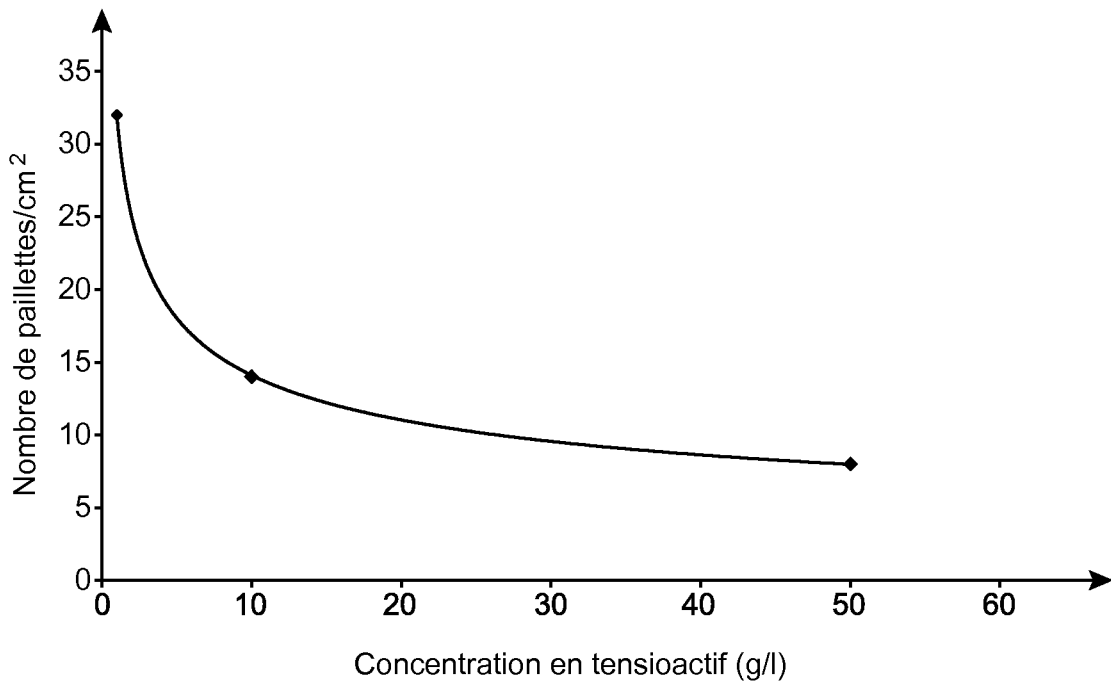


FIG.11

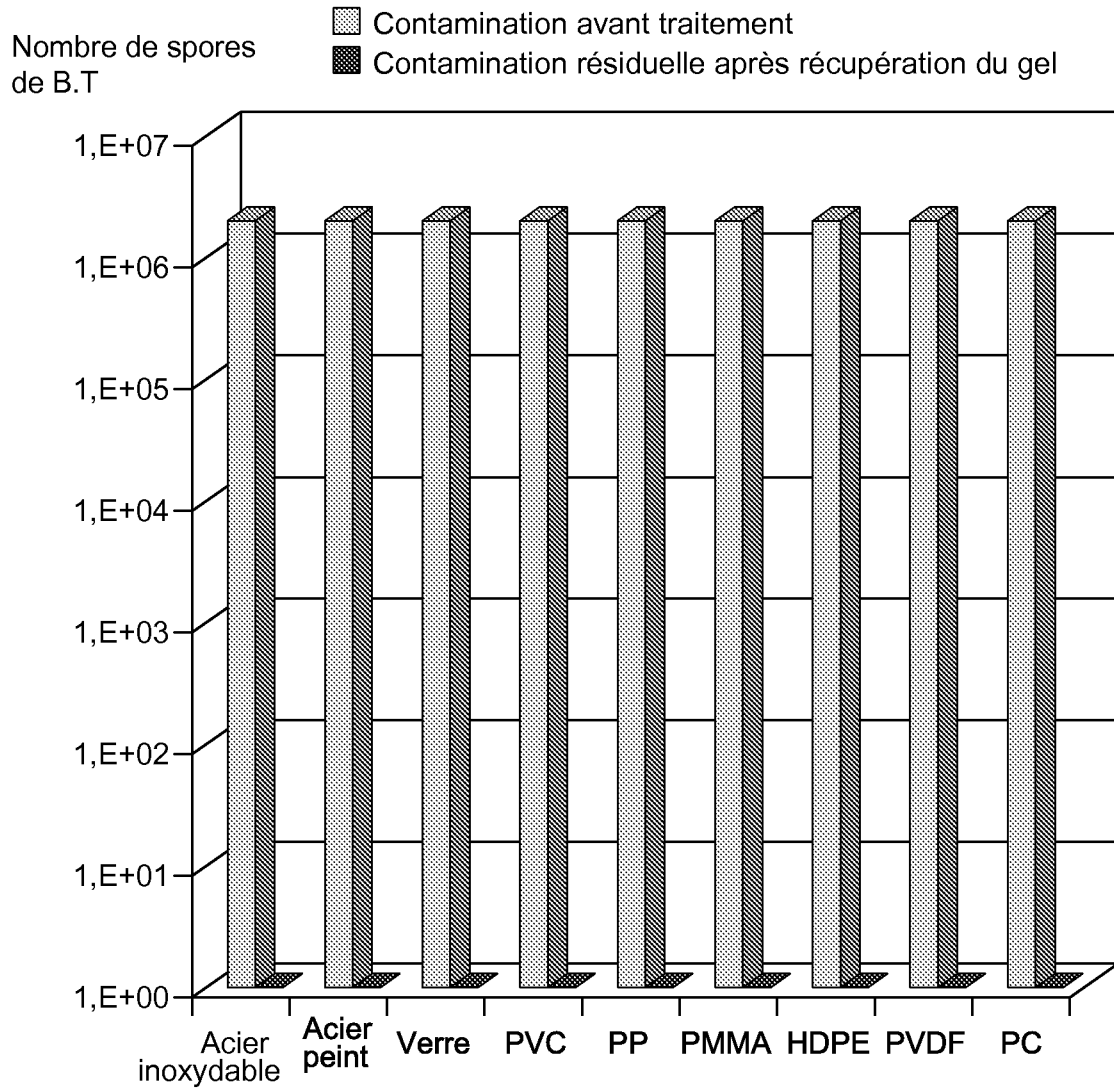


FIG.12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/060914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. A61L2/23  
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)  
A61L

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 practical, 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.
A	W <sub>0</sub> 03/008529 AI (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 30 January 2003 (2003-01-30) the whole document -----	1-22
A	US 6 455 751 BI (HOFFMAN DENNIS M [US] ET AL) 24 September 2002 (2002-09-24) abstract; figures column 4 column 3, lines 24-40 column 7, lines 10-26 -----	1-22
A	W <sub>0</sub> 01/85845 AI (MAELOR PHARMACEUTICALS LTD [GB] ; RIPPON MARK GEOFFREY [GB] ; MEADOWS JO) 15 November 2001 (2001-11-15) pages 12, 13 -----	1-9
	-/- .	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document 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

3 August 2011

Date of mailing of the international search report

10/08/2011

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

Varga, Viktor a

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/060914

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	wo 2007/039598 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 12 April 2007 (2007-04-12) the whole document -----	1, 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/060914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03008529	A1	30-01-2003	AT 338806 T 15-09-2006
			CN 1592778 A 09-03-2005
			DE 60214567 T2 13-09-2007
			EP 1421165 A1 26-05-2004
			ES 2271318 T3 16-04-2007
			FR 2827530 A1 24-01-2003
			JP 4334339 B2 30-09-2009
			JP 2004535510 A 25-11-2004
			RU 2291895 C2 20-01-2007
			UA 82465 C2 25-04-2008
			US 2006032518 A1 16-02-2006
			US 2004175505 A1 09-09-2004
			-----
US 6455751	B1	24-09-2002	US 2002155949 A1 24-10-2002
-----			
WO 0185845	A1	15-11-2001	AU 5242701 A 20-11-2001
			EP 1280857 A1 05-02-2003
			GB 2362100 A 14-11-2001
			US 2004028739 A1 12-02-2004
-----			
WO 2007039598	A2	12-04-2007	AT 424612 T 15-03-2009
			CN 101278358 A 01-10-2008
			EP 1941515 A2 09-07-2008
			ES 2323019 T3 03-07-2009
			FR 2891470 A1 06-04-2007
			JP 2009511653 A 19-03-2009
			KR 20080071551 A 04-08-2008
			US 2008228022 A1 18-09-2008
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/060914

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  <b>INV. A61L2/23</b>  <b>ADD.</b></p> <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>														
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  <b>A61L</b></p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>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)  <b>EPO-Internal , WPI Data</b></p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td> <p>Wo 03/008529 AI (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 30 janvier 2003 (2003-01-30)                      Le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p> </td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td> <p>US 6 455 751 BI (HOFFMAN DENNIS M [US] ET AL) 24 septembre 2002 (2002-09-24)                      abrégé; figures                      colonne 4                      colonne 3, ligne 24-40                      colonne 7, ligne 10-26</p> <p style="text-align: center;">-----</p> </td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td> <p>Wo 01/85845 AI (MAELOR PHARMACEUTICALS LTD [GB] ; RIPPON MARK GEOFFREY [GB] ; MEADOWS JO) 15 novembre 2001 (2001-11-15)                      pages 12, 13</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/- .</p> </td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	A	<p>Wo 03/008529 AI (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 30 janvier 2003 (2003-01-30)                      Le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22	A	<p>US 6 455 751 BI (HOFFMAN DENNIS M [US] ET AL) 24 septembre 2002 (2002-09-24)                      abrégé; figures                      colonne 4                      colonne 3, ligne 24-40                      colonne 7, ligne 10-26</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22	A	<p>Wo 01/85845 AI (MAELOR PHARMACEUTICALS LTD [GB] ; RIPPON MARK GEOFFREY [GB] ; MEADOWS JO) 15 novembre 2001 (2001-11-15)                      pages 12, 13</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/- .</p>	1-9
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées												
A	<p>Wo 03/008529 AI (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 30 janvier 2003 (2003-01-30)                      Le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22												
A	<p>US 6 455 751 BI (HOFFMAN DENNIS M [US] ET AL) 24 septembre 2002 (2002-09-24)                      abrégé; figures                      colonne 4                      colonne 3, ligne 24-40                      colonne 7, ligne 10-26</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-22												
A	<p>Wo 01/85845 AI (MAELOR PHARMACEUTICALS LTD [GB] ; RIPPON MARK GEOFFREY [GB] ; MEADOWS JO) 15 novembre 2001 (2001-11-15)                      pages 12, 13</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/- .</p>	1-9												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>														
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>														
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>														
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p style="text-align: center;"><b>3 août 2011</b></p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p style="text-align: center;"><b>10/08/2011</b></p>												
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p style="text-align: center;">Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2                      NL - 2280 HV Rijswijk                      Tel. (+31-70) 340-2040,                      Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p style="text-align: center;"><b>Varga, Vi ktori a</b></p>												

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>Wo 2007/039598 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; COGEMA [FR] ; FAURE SYLVAIN [FR] ; F) 12 avri l 2007 (2007-04-12)                      l e document en enti er                      -----</p>	1, 10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/060914

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03008529	A1	30-01-2003	AT 338806 T 15-09-2006
			CN 1592778 A 09-03-2005
			DE 60214567 T2 13-09-2007
			EP 1421165 A1 26-05-2004
			ES 2271318 T3 16-04-2007
			FR 2827530 A1 24-01-2003
			JP 4334339 B2 30-09-2009
			JP 2004535510 A 25-11-2004
			RU 2291895 C2 20-01-2007
			UA 82465 C2 25-04-2008
			US 2006032518 A1 16-02-2006
			US 2004175505 A1 09-09-2004
			-----
US 6455751	B1	24-09-2002	US 2002155949 A1 24-10-2002
-----			
WO 0185845	A1	15-11-2001	AU 5242701 A 20-11-2001
			EP 1280857 A1 05-02-2003
			GB 2362100 A 14-11-2001
			US 2004028739 A1 12-02-2004
-----			
WO 2007039598	A2	12-04-2007	AT 424612 T 15-03-2009
			CN 101278358 A 01-10-2008
			EP 1941515 A2 09-07-2008
			ES 2323019 T3 03-07-2009
			FR 2891470 A1 06-04-2007
			JP 2009511653 A 19-03-2009
			KR 20080071551 A 04-08-2008
			US 2008228022 A1 18-09-2008
-----			