

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 951 096**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 04860**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 09 C 1/08** (2006.01), C 02 F 1/72

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.10.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.04.11 Bulletin 11/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TOTAL SA Société anonyme — FR,
SOLVAY — BE, TVD Société à responsabilité limitée —
FR et ARCADIS ESG — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SETIER JEAN CLAUDE, PORNAIN
JEAN LOUIS, DEHEZ JEAN SEBASTIEN, PERIE
FREDERIC, BLONDEL JEAN MARIE, JACQUET
ROGER, RENAT JEAN CHRISTOPHE, CLEMEN-
TELLE LAURENT et PLAISIER WIM.

⑦3 Titulaire(s) : TOTAL SA Société anonyme, SOL-
VAY, TVD Société à responsabilité limitée, ARCADIS
ESG.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HIRSCH POCHART ET
ASSOCIES.

⑤4 PROCÉDE D'OXYDATION DE COMPOSES ORGANIQUES.

⑤7 L'invention a pour objet un procédé d'oxydation d'un
ou plusieurs composés organiques, comprenant la mise en
contact des composés organiques avec au moins un agent
oxydant ainsi qu'avec un agent catalyseur comprenant au
moins une source d'ions de métal de transition divalents ou
trivalents et au moins un acide poly- α -hydroxyacrylique et /
ou un poly- α -hydroxyacrylate.

Application à la dépollution des sols.

FR 2 951 096 - A1



5

PROCEDE D'OXYDATION DE COMPOSES ORGANIQUES10 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé d'oxydation de composés organiques, notamment de composés organiques présents dans l'environnement (par exemple dans le sol ou dans un aquifère), ainsi qu'un procédé de dépollution *in situ* de sol contenant des composés organiques.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Le traitement des sols et des eaux souterraines contaminés par des polluants, notamment les polluants organiques, représente un enjeu croissant en raison de la difficulté de sa mise en œuvre ainsi que du coût engendré.

L'excavation des sols est une technique envisageable, mais elle est extrêmement coûteuse et parfois impossible à réaliser. C'est pourquoi la recherche se concentre principalement désormais sur le traitement *in situ* des polluants.

L'incinération des sols contaminés est une première méthode *in situ* possible, mais elle a pour inconvénient de produire des sous-produits nocifs tels que les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et polychloro-dibenzo-furanes (PCDF). Une deuxième méthode est le traitement biologique *in situ*, ou bioremédiation. Toutefois cette deuxième méthode est inefficace avec certains polluants bioréfractaires ou toxiques pour les micro-organismes.

Une troisième méthode est le traitement chimique *in situ*. Celui-ci comprend classiquement l'injection dans le sol de peroxyde d'hydrogène ou d'une source de peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène se décompose pour former des radicaux hydroxyles, susceptibles de réagir

avec les polluants organiques. Afin de promouvoir la formation des radicaux hydroxyles, il est connu d'utiliser un catalyseur tel que l'ion ferreux Fe^{2+} , afin de reproduire la réaction dite de Fenton.

5 Toutefois, la réaction de Fenton a lieu en principe à un pH de 3-4. Or, les sols sont en général à un pH neutre ou basique, et l'injection d'acide afin d'obtenir un pH favorable n'est pas souhaitable, car une telle injection conduirait à polluer davantage le sol non seulement par
10 l'acide mais également par des métaux lourds solubilisés par l'acide. C'est pourquoi on utilise en général un agent chélatant pour protéger le catalyseur et pouvoir effectuer la réaction de Fenton à pH neutre, basique ou faiblement acide. L'agent chélatant le plus utilisé est
15 l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA).

Ainsi, le document WO 01/02105 décrit une méthode de traitement *in situ* de contaminants dans laquelle on injecte dans le sol un agent oxydant et un réactif comprenant une solution aqueuse à pH 5-8 contenant un catalyseur.

20 Le document WO 2004/002902 décrit un procédé d'oxydation de composés organiques comprenant la mise en contact des composés organiques avec une composition comprenant un composé peroxygène soluble et une source de métal de transition divalent ou trivalent en combinaison
25 avec un agent chélatant.

Le document WO 2004/002923 décrit un procédé d'oxydation de composés organiques comprenant la mise en contact des composés organiques avec un composé peroxygène soluble et un modificateur du pH maintenant le
30 pH dans une gamme de 6 à 10. Un métal de transition divalent ou trivalent en combinaison avec un agent chélatant peut aussi être présent.

Le document WO 2005/012181 décrit un traitement *in situ* de sol pollué comprenant l'injection dans le sol de
35 persulfate et de peroxyde d'hydrogène, en présence d'un activateur tel qu'un métal de transition combiné avec un agent chélatant.

Le document WO 2005/081996 décrit un procédé d'oxydation d'un composé organique comprenant la mise en contact de ce composé avec une composition comprenant un composé peroxygène soluble dans l'eau et un modificateur de pH qui maintient le pH de la composition à une valeur supérieure à 10. Un métal de transition divalent ou trivalent en combinaison avec un agent chélatant peut aussi être présent.

Le document WO 2005/118170 décrit un traitement *in situ* de sol pollué comprenant l'injection dans le sol de peroxyde d'hydrogène ou de peroxyde de calcium, magnésium ou zinc ou de percarbonate de sodium et d'un chélate métallique.

Le document WO 2006/128797 décrit un procédé d'oxydation d'un composé organique comprenant la mise en contact du composé avec une composition comprenant un persulfate et un percarbonate ou un peroxyde métallique. Un activateur constitué par un métal de transition combiné avec un agent chélatant peut être ajouté.

Le document WO 2007/047946 décrit un procédé d'oxydation d'un contaminant présent dans l'environnement, ledit procédé comprenant la mise en contact du contaminant avec une composition comprenant un composé peroxygène soluble dans l'eau et du fer zéro-valent.

Le document WO 2007/138058 décrit l'utilisation d'un produit solide composé d'un peroxyde inorganique et d'un hydroxyde, oxyde ou carbonate inorganique contenant le même métal, pour traiter des eaux ou sols contaminés.

Toutefois, l'EDTA, qui est l'agent chélatant utilisé en pratique dans l'état de la technique, est considéré comme non biodégradable, même s'il peut parfois être très difficilement bio-dégradé dans des conditions très particulières. Ainsi, l'EDTA peut lui-même polluer le sol.

Il existe donc un besoin de fournir un procédé de dépollution *in situ* présentant un meilleur bilan écologique, c'est-à-dire dans lequel on injecte une moindre quantité de produits chimiques dans le sol et / ou dans lequel la biodégradabilité des produits chimiques

injectés est meilleure et / ou dont l'efficacité en terme de dégradation des polluants est améliorée.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention fournit donc un procédé d'oxydation d'un
5 ou plusieurs composés organiques, comprenant la mise en contact des composés organiques avec au moins un agent oxydant ainsi qu'avec un agent catalyseur comprenant au moins une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et au moins un acide poly- α -
10 hydroxyacrylique et / ou un poly- α -hydroxyacrylate.

Selon un mode de réalisation, les composés organiques sont présents dans le sol, un cours d'eau, de l'eau souterraine, un effluent industriel ou des eaux usées.

L'invention a encore pour objet un procédé de
15 dépollution de sol contenant un ou plusieurs composés organiques, comprenant la mise en contact des composés organiques avec au moins un agent oxydant ainsi qu'avec un agent catalyseur comprenant au moins une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et au
20 moins un acide poly- α -hydroxyacrylique et / ou un poly- α -hydroxyacrylate.

Selon un mode de réalisation, ladite mise en contact s'effectue par injection dans le sol de l'agent oxydant ainsi que de l'agent catalyseur.

25 Dans les procédés ci-dessus, l'agent oxydant peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium, le percarbonate de sodium ou de potassium, le perborate de sodium ou de potassium, le peroxyde de calcium, de zinc ou de
30 magnésium, et les mélanges de ceux-ci.

Dans les procédés ci-dessus, la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents peut être un sel dont le cation est choisi parmi Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ou Zn^{2+} , et l'anion est choisi parmi le chlorure, le
35 nitrate ou le sulfate, de préférence le sulfate de fer.

Dans les procédés ci-dessus, les composés organiques sont choisis parmi le trichloroéthylène, le chlorure de vinyle, le tétrachloroéthylène, le chlorure de méthylène,

le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, les chlorobenzènes, le benzène, le toluène, le xylène, le tert-butanol, l'éthylbenzène, le méthylbenzène, le
5 dibromure d'éthylène, le méthyl-tert-butyléther, les hydrocarbures polyaromatiques, les polychlorobiphényles, les phthalates, le 1,4-dioxane, la nitrosodiméthylamine, les nitroanilines et le trinitrotoluène.

Selon un mode de réalisation, le procédé de
10 dépollution de sol comprend successivement:

- 1) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et
- 2) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur.

Selon un mode de réalisation, le procédé de dépollution de sol comprend successivement:

- 15
- 1) l'injection dans le sol d'un acide poly- α -hydroxyacrylique et / ou d'un poly- α -hydroxyacrylate;
 - 2) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et
 - 3) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur.

Selon un mode de réalisation, le procédé de
20 dépollution de sol comprend successivement:

- 1) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur;
- 2) l'injection dans le sol d'une solution de lavage; et
- 3) l'injection dans le sol de l'agent oxydant.

25 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un acide poly- α -hydroxyacrylique et / ou d'un poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent chélatant, en association avec une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents, pour la dépollution au moyen d'un agent
30 oxydant d'un sol contenant un ou plusieurs composés organiques, avantageusement, *in situ* dans le sol.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé de dépollution de sol,
35 notamment *in situ*, présentant un meilleur bilan écologique, c'est-à-dire dans lequel on utilise une moindre quantité de produits chimiques et / ou dans lequel la biodégradabilité des produits chimiques est

meilleure et / ou dont l'efficacité en terme de dégradation des polluants est améliorée.

Ceci est accompli grâce à l'utilisation de poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent chélatant dans le cadre
5 d'une réaction de Fenton modifiée (c'est-à-dire une réaction de Fenton à pH neutre, basique ou faiblement acide).

Selon certains modes de réalisation particuliers, l'invention présente également une ou de préférence plusieurs des caractéristiques avantageuses énumérées ci-
10 dessous.

- L'invention permet d'injecter une moindre quantité d'agent oxydant dans le sol, pour une efficacité équivalente en terme de décontamination (c'est-à-dire de quantité de
15 composés organiques traités), vis-à-vis de l'état de la technique.
- Alternativement, à quantité d'agent oxydant identique, l'invention permet d'obtenir une efficacité accrue en terme de décontamination, vis-à-vis de l'état de la technique.
20
- Le remplacement de l'EDTA par un poly- α -hydroxyacrylate améliore la biodégradabilité des composés utilisés dans le procédé.
- L'injection de poly- α -hydroxyacrylate dans le
25 sol préalablement à celle de l'agent oxydant permet de réduire encore la quantité d'agent oxydant nécessaire pour la décontamination, notamment en jouant un rôle de chélation des métaux naturellement présents dans le sol.

30 DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

L'invention a trait à un procédé d'oxydation d'un ou plusieurs composés organiques. Ce procédé d'oxydation
35 comprend la mise en contact des composés organiques d'une part avec un agent oxydant, et d'autre part avec un agent catalyseur comprenant une source d'ions de métal de

transition divalents ou trivalents et un poly- α -hydroxyacrylate (en tant qu'agent chélatant).

Le procédé d'oxydation selon l'invention est de préférence effectué à un pH supérieur ou égal à 5, ou
5 supérieur ou égal à 6, ou supérieur ou égal à 7, ou supérieur ou égal à 8, ou supérieur ou égal à 9, ou supérieur ou égal à 10.

Par « composé organique » on entend une molécule comprenant au moins un atome de carbone lié à au moins un
10 atome d'hydrogène.

Les composés organiques peuvent notamment être des pesticides ou herbicides, des hydrocarbures naturels ou artificiels, volatiles, semi-volatiles ou non volatiles, éventuellement chlorés, bromés, aromatiques ou
15 polyaromatiques, du propergol, des explosifs ...

A titre d'exemple de composés organiques on peut citer les composés chlorés dont le trichloroéthylène, le chlorure de vinyle, le tétrachloroéthylène, le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-
20 trichloroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, les chlorobenzènes et les polychlorobiphényles; les composés non-chlorés dont le benzène, le toluène, le xylène, le tert-butanol, l'éthylbenzène, le méthylbenzène, le dibromure
25 d'éthylène, le méthyl-tert-butyl-éther, les hydrocarbures polyaromatiques (par exemple naphthalène), les phthalates, le 1,4-dioxane, nitrosodiméthylamine, les nitroanilines et le trinitrotoluène.

Les composés organiques peuvent être présents dans un
30 cours d'eau, de l'eau souterraine, un effluent industriel ou des eaux usées. Par « eaux usées » on entend une eau mélangée avec des déchets humains ou ménagers, notamment l'eau des égouts. Ils peuvent également et de préférence être présents dans le sol. Ainsi, le procédé d'oxydation
35 selon l'invention peut être lui-même utilisé plus particulièrement dans le cadre d'un procédé de dépollution de sol contenant ou plusieurs composés organiques : le procédé de dépollution de sol comprend

alors l'oxydation des composés organiques du sol selon le procédé de l'invention.

Le terme « sol » désigne ici de manière générale la couche superficielle de la croûte terrestre. Le sol
5 comprend selon les cas des sédiments, des argiles, des roches, des sables et autres. Le terme de « sol » recouvre également les terrains qui contiennent de l'eau, tels que les aquifères et nappes phréatiques.

Le procédé de dépollution de sol peut être *ex situ*.
10 Dans ce cas, tout ou partie des matériaux composant le sol sont prélevés, traités en surface au moyen du procédé d'oxydation selon l'invention, puis remis en place ou utilisés pour une application industrielle ou commerciale. Mais, de préférence, le procédé de
15 dépollution de sol est *in situ*. Dans ce cas, le procédé d'oxydation selon l'invention est effectué dans le sol lui-même, par injection respective dans le sol de l'agent oxydant et de l'agent catalyseur.

Par « oxydation » on entend une réaction chimique
20 entre l'agent oxydant et le ou les composés organiques, par laquelle la somme des nombres d'oxydation des atomes de carbone des composés organiques augmente. L'agent catalyseur catalyse cette oxydation.

L'agent oxydant utilisé dans le cadre de l'invention est
25 généralement présent en solution ou en suspension aqueuse. Il en est de même pour l'acide poly- α -hydroxyacrylique et le poly- α -hydroxyacrylate, ainsi que pour la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents.

L'agent oxydant peut être notamment:

- 30 - du peroxyde d'hydrogène;
- du persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium, le terme « persulfate » couvrant à la fois le mono- et le dipersulfate, le persulfate de sodium étant préféré;
- 35 - du percarbonate de sodium ou de potassium, le percarbonate de sodium étant préféré;
- du perborate de sodium ou de potassium, monohydraté ou heptahydraté;

- du peroxyde de calcium, de zinc ou de magnésium;
ou
- un mélange des composés précédents.

Le peroxyde de calcium, de zinc ou de magnésium est
5 un composé solide qui se décompose en solution à pH 6-7
pour fournir du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit donc
d'une source de peroxyde d'hydrogène plus stable que le
peroxyde d'hydrogène lui-même.

La source d'ions de métal de transition divalents ou
10 trivalents utilisée dans l'invention peut être notamment
un sel dont le cation est choisi parmi Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ,
 Mn^{2+} ou Zn^{2+} . L'anion est choisi en général parmi le
chlorure, le nitrate ou le sulfate. De préférence, cette
source d'ions est le sulfate de fer.

15 Des mélanges des sources d'ions ci-dessus sont
également possibles.

En tant qu'agent chélatant on utilise l'acide poly- α -
hydroxyacrylique ou un poly- α -hydroxyacrylate. Le terme
« poly- α -hydroxyacrylate » désigne ici tout sel de métal
20 alcalin ou alcalino-terreux ou d'ammonium de l'acide
poly- α -hydroxyacrylique, ou d'un dérivé de celui-ci. De
préférence, il s'agit du sel de sodium de l'acide poly- α -
hydroxyacrylique.

Dans ce qui suit, sauf mention du contraire, toute
25 description d'un mode de réalisation par référence au
poly- α -hydroxyacrylate vise aussi la forme acide.

Le poly- α -hydroxyacrylate est donc le polymère
hydroxycarboxylé présentant une structure de type
[C(R₁)(R₂)-C(OH)(COOM)]_n, où R₁ et R₂ représentent un
30 atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₃, M
représente un atome de métal alcalin ou alcalino-terreux
ou un groupement ammonium, et n représente un nombre
entier supérieur ou égal à 3.

Avantageusement, R₁ et / ou R₂ représentent un atome
35 d'hydrogène ou un groupe méthyle. De préférence, le poly-
 α -hydroxyacrylate est un homopolymère dans lequel
R₁=R₂=H. Avantageusement, M représente Na.

Le poids moléculaire moyen du poly- α -hydroxyacrylate utilisé dans le cadre de l'invention est de préférence compris environ entre 20000 et 140000, ce qui correspond à une valeur de n comprise environ entre 180 et 1275 dans le cas du poly- α -hydroxyacrylate de sodium. De préférence, le poids moléculaire est supérieur ou égal à 26000 (n supérieur ou égal à 236), pour un pouvoir chélatant optimal.

On fait référence à cet égard au document FR 2118627, qui présente des poly- α -hydroxyacrylates tels que décrits ici, ainsi que des exemples de synthèse de ces composés et leur application en tant que « builders » dans des compositions détergentes.

On fait référence également aux documents BE 786464 et FR 2237916, qui décrivent des procédés de fabrication des poly- α -hydroxyacrylates.

Le document FR 2193875 décrit des agents oxydants obtenus par action du peroxyde d'hydrogène sur de l'acide poly- α -hydroxyacrylique. Le document FR 2250821 décrit des prémélanges de poly- α -hydroxyacrylate et de tensioactif pour des compositions détergentes. Les documents FR 2338345 et FR 2367858 décrivent l'utilisation de poly- α -hydroxyacrylates pour la régénération de vieux papiers. Le document EP 0017193 décrit l'utilisation de poly- α -hydroxyacrylate en combinaison avec un composé peroxydé pour enrober des semences. Le document FR 2457339 évoque la possibilité d'utiliser un poly- α -hydroxyacrylate dans le cadre d'un procédé pour la délignification et le blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques et semi-chimiques. Le document FR 2459203 décrit des particules de composés peroxygénés stabilisés par un poly- α -hydroxyacrylate, et l'utilisation de ces particules pour le blanchiment et le nettoyage.

Selon un mode de réalisation, le procédé de dépollution du sol *in situ* selon l'invention comprend (de préférence consiste en) successivement:

- 1) l'injection dans le sol d'un poly- α -hydroxyacrylate;
- 2) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et

- 3) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur, comprenant une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et un poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent chélatant.

5 Le poly- α -hydroxyacrylate de l'étape 3) peut être le même que celui de l'étape 1). Dans l'étape 1), le poly- α -hydroxyacrylate est injecté sans être associé à une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents.

10 Ce mode de réalisation permet de réduire de manière importante la quantité d'agent oxydant nécessaire pour effectuer la dépollution. En effet, du fait de la présence de métaux de transition dans le sol, l'agent oxydant subit une décomposition lors de son injection dans le sol avant d'atteindre les composés organiques
15 cibles. Par conséquent, l'injection préalable de poly- α -hydroxyacrylate permet de complexer les métaux de transition présents dans le sol et donc de limiter la décomposition de l'agent oxydant lors de son injection.

20 Selon un autre mode de réalisation, le procédé de dépollution du sol *in situ* selon l'invention comprend (de préférence consiste en) successivement:

- 1) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et
 - 2) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur comprenant la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et le poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent chélatant.
- 25

Ce mode de réalisation présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

30 Selon un autre mode de réalisation, le procédé de dépollution du sol *in situ* selon l'invention comprend (de préférence consiste en) successivement:

- 1) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur comprenant la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et le poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent chélatant;
 - 2) l'injection dans le sol d'une solution de lavage; et
 - 3) l'injection dans le sol de l'agent oxydant.
- 35

La solution de lavage peut être de l'eau ou toute solution aqueuse appropriée. L'injection de la solution de lavage permet de pousser l'agent catalyseur jusqu'à la zone polluée (portion de sol contenant les composés organiques à traiter) en évitant de laisser inutilement de grandes quantités d'agent catalyseur entre le site d'injection et la zone polluée. Ainsi on limite la quantité d'agent catalyseur à utiliser. En outre, l'agent oxydant peut être injecté ultérieurement, et en l'absence substantielle d'agent catalyseur entre le site d'injection et la zone polluée, on évite la décomposition de l'agent oxydant entre le site d'injection et la zone polluée.

Les différents produits sont injectés dans le sol selon toute technique connue de l'homme du métier, par exemple au moyen d'un ou de plusieurs puits d'injection.

Les produits qui sont solides sont en général incorporés ou dissous dans une solution aqueuse préalablement à leur injection pour permettre leur dispersion dans le sol. Toutefois, dans le cas où l'injection a lieu directement dans une nappe d'eau souterraine, il peut être possible d'injecter les produits directement sous forme solide. Quant aux produits qui sont liquides (par exemple le peroxyde d'hydrogène), ils peuvent être mélangés avec de l'eau ou une solution aqueuse préalablement à leur injection pour atteindre une concentration optimale.

La quantité de produits à injecter et / ou le débit d'injection sont déterminés par l'homme du métier en fonction des caractéristiques du site, tels que l'étendue de la zone géographique à traiter, la distance entre deux points d'injection voisins, la nature des composés organiques à traiter et leur teneur dans le sol, la température, la présence éventuelle d'une nappe phréatique, la vitesse de déplacement de l'eau dans celle-ci.

Dans la mise en œuvre du procédé selon l'invention:

- le pourcentage massique de l'agent oxydant est préférentiellement de 5 à 50%, et plus

préférentiellement de 5 à 30% et encore plus
préférentiellement de 5 à 15% de la solution;

- le pourcentage massique de la source d'ions de
métal de transition divalents ou trivalents est
5 préférentiellement de 0,01 à 1%, et plus
préférentiellement de 0,05 à 0,2% de la solution.
- le pourcentage massique de l'acide poly- α -
hydroxyacrylique ou du poly- α -hydroxyacrylate
est préférentiellement de 0,01 à 1%, et plus
10 préférentiellement de 0,1 à 0,5% de la solution.

En particulier, lorsque l'agent oxydant est le
percarbonate, son pourcentage massique est
préférentiellement de 5 à 12%.

Lorsque l'agent oxydant est le persulfate, son
15 pourcentage massique est préférentiellement de 20 à 50%,
et plus préférentiellement de 30 à 45%.

Lorsque l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène,
son pourcentage massique est préférentiellement de 5 à
30% et encore plus préférentiellement de 5 à 15%.

20 EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la
limiter.

Exemple 1 - tests en laboratoire

On prélève des sédiments sur un site contaminé par
25 des composés organiques. Les sédiments sont tamisés à
9 mm, et la partie passante est conservée. Les sédiments
sont mélangés et homogénéisés.

Dans ce qui suit, la mesure de la teneur en
hydrocarbures totaux est effectuée après filtration sur
30 un filtre de 0,2-0,8 μ m, par Chromatographie en phase
gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme
(GC/FID).

La teneur en hydrocarbures totaux initiale est de
29,5 mg/l.

35 Une fraction de 250 g de sédiments est mélangée avec
500 mL d'une solution aqueuse de percarbonate de sodium à
100 g/L. L'ensemble est placé sur une table vibrante

pendant 3 heures, à l'issue desquelles on récupère 450 mL de lixiviat.

Un échantillon A (selon l'art antérieur) est obtenu par : prélèvement de 200 mL de lixiviat, mélange avec
5 0,46 g de sulfate de fer heptahydraté, 0,48 g d'EDTA et 8,4 mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30%, et agitation sur une table vibrante pendant 48 heures. La mesure de la teneur en hydrocarbures totaux montre un abattement de presque 100%.

10 Un échantillon B (selon l'invention) est obtenu par: prélèvement de 200 mL de lixiviat, mélange avec 0,46 g de sulfate de fer heptahydraté, 0,28 g de Interrox® Solv-X disponible chez Solvay (concentration en poids en extrait
15 sec de polyhydroxyacrylate de sodium de 10%) et 8,4 mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30%, et agitation sur une table vibrante pendant 48 heures. La mesure de la teneur en hydrocarbures totaux montre un abattement de presque 80%.

Exemple 2 - tests sur un site pilote

20 Sur un site présentant une contamination de la nappe phréatique par des hydrocarbures, notamment du benzène (teneur moyenne de 10 mg/L).

Il y a deux puits d'injection par pilote.

On effectue un test dans deux conditions différentes:

- 25 - Dans un premier pilote, on injecte 1000 L de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 50% dilués dans environ 9000 L d'eau, puis 200 L de Interrox® Solv-X et 16 kg de sulfate de fer heptahydraté dilués dans environ 1000 L.
- 30 - Dans un deuxième pilote, on injecte 1500 kg de percarbonate de sodium mis en solution dans environ 9000 L d'eau, puis 140 L de Interrox® Solv-X et 14 kg de sulfate de fer heptahydraté dilués dans environ 1000 L d'eau.

35 Dans chaque cas, on mesure la teneur en hydrocarbures présents dans la nappe phréatique dans cinq puits de mesure disposés en aval (selon la direction du courant de la nappe phréatique) des points d'injection respectifs.

On constate en moyenne dans le premier pilote, en aval du point d'injection, un abattement de la teneur en hydrocarbures totaux compris entre 50 et 70% au bout de 7 jours, avec une stabilisation à cinquante jours à environ 70%
5 pour la plupart des puits de mesure. En outre, on constate une diminution de la teneur en benzène comprise entre environ 50 et 80% entre 5 et 20 jours après l'injection.

On constate en moyenne dans le second pilote, en aval du point d'injection, un abattement de la teneur en hydrocarbures totaux compris entre 10 et 25% au bout de 5 jours, avec une stabilisation à cinquante jours à environ 40% pour la plupart des puits de mesure. En outre, on constate une diminution de la teneur en benzène comprise entre environ 40 et 60% au bout de 5 jours, avec une
15 stabilisation à environ 30% au bout de 20 jours pour la plupart des puits de mesure. Ces résultats s'expliquent par la capacité de lessivage du percarbonate de sodium, c'est-à-dire sa capacité à désorber les hydrocarbures fixés sur les particules de sol.

20 Les pilotes démontrent l'efficacité des traitements d'oxydation en présence d'Interox® Solv-X (polyhydroxyacrylate de sodium) comme complexant du fer ferreux. L'impact des traitements se prolonge pendant un période d'au moins 50 jours sur le paramètre hydrocarbures totaux. Comparé à la période de renouvellement de la l'eau
25 souterraine dans les pilotes (15 à 20 jours), l'efficacité à 50 jours démontre un effet rémanent des traitements.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'oxydation d'un ou plusieurs composés organiques, comprenant la mise en contact des composés organiques avec au moins un agent oxydant ainsi qu'avec un agent catalyseur comprenant au moins une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et au moins un acide poly- α -hydroxyacrylique et / ou un poly- α -hydroxyacrylate.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les composés organiques sont présents dans le sol, un cours d'eau, de l'eau souterraine, un effluent industriel ou des eaux usées.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium, le percarbonate de sodium ou de potassium, le perborate de sodium ou de potassium, le peroxyde de calcium, de zinc ou de magnésium, et les mélanges de ceux-ci.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents est un sel dont le cation est choisi parmi Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ou Zn^{2+} , et l'anion est choisi parmi le chlorure, le nitrate ou le sulfate, de préférence le sulfate de fer.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les composés organiques sont choisis parmi le trichloroéthylène, le chlorure de vinyle, le tétrachloroéthylène, le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, les chlorobenzènes, le benzène, le toluène, le xylène, le tert-butanol, l'éthylbenzène, le méthylbenzène, le

dibromure d'éthylène, le méthyl-tert-butyléther, les hydrocarbures polyaromatiques, les polychlorobiphényles, les phthalates, le 1,4-dioxane, la nitrosodiméthylamine, les nitroanilines et le trinitrotoluène.

5

6. Procédé de dépollution de sol contenant un ou plusieurs composés organiques, comprenant la mise en contact des composés organiques avec au moins un agent oxydant ainsi qu'avec un agent catalyseur comprenant au moins une source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents et au moins un acide poly- α -hydroxyacrylique et / ou un poly- α -hydroxyacrylate.

10

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite mise en contact s'effectue par injection dans le sol de l'agent oxydant ainsi que de l'agent catalyseur.

15

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium, le percarbonate de sodium ou de potassium, le perborate de sodium ou de potassium, le peroxyde de calcium ou de magnésium, et les mélanges de ceux-ci.

20

25

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la source d'ions de métal de transition divalents ou trivalents est un sel dont le cation est choisi parmi Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ou Zn^{2+} , et l'anion est choisi parmi le chlorure, le nitrate ou le sulfate, de préférence le sulfate de fer.

30

10. Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel les composés organiques sont choisis parmi le trichloroéthylène, le chlorure de vinyle, le tétrachloroéthylène, le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, les

35

chlorobenzènes, le benzène, le toluène, le xylène, le
tert-butanol, l'éthylbenzène, le méthylbenzène, le
dibromure d'éthylène, le méthyl-tert-butyléther, les
5 hydrocarbures polyaromatiques, les polychlorobiphényles,
les phthalates, le 1,4-dioxane, la nitrosodiméthylamine,
les nitroanilines et le trinitrotoluène.

11. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10,
comprenant successivement:
- 10 1) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et
2) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur.
12. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10,
comprenant successivement:
- 15 1) l'injection dans le sol d'un acide poly- α -
hydroxyacrylique et / ou d'un poly- α -hydroxyacrylate;
2) l'injection dans le sol de l'agent oxydant; et
3) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications 6 à 10,
comprenant successivement:
- 1) l'injection dans le sol de l'agent catalyseur;
2) l'injection dans le sol d'une solution de lavage;
et
- 25 3) l'injection dans le sol de l'agent oxydant.
14. Utilisation d'un acide poly- α -hydroxyacrylique et /
ou d'un poly- α -hydroxyacrylate en tant qu'agent
chélatant, en association avec une source d'ions de
30 métal de transition divalents ou trivalents, pour la
dépollution au moyen d'un agent oxydant d'un sol
contenant un ou plusieurs composés organiques.
15. Utilisation selon la revendication 14, *in situ* dans
35 le sol.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 728963
FR 0904860

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 03/080264 A1 (PNB ENTREPRENAD AB [SE]; KARLSSON MIKAEL [SE]) 2 octobre 2003 (2003-10-02) * abrégé * * page 5, ligne 7 - page 11, ligne 21 * -----	1-15	B09C1/08 C02F1/72
X	DE 196 20 241 A1 (PATT R PROF DR [DE]) 27 novembre 1997 (1997-11-27)	1,3-5	
A	* page 1, ligne 60 - page 2, ligne 16 * * page 4, ligne 45 - page 5, ligne 9 * -----	2,6-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B09C C02F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2010		Plontz, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0904860 FA 728963

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-06-2010**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03080264	A1	02-10-2003	AU	2003214758	A1	08-10-2003
			CA	2480235	A1	02-10-2003
			EP	1487593	A1	22-12-2004

DE 19620241	A1	27-11-1997	BR	9709108	A	03-08-1999
			CA	2255588	A1	27-11-1997
			CN	1225698	A	11-08-1999
			WO	9744520	A1	27-11-1997
			EP	0900300	A1	10-03-1999
			JP	2000510914	T	22-08-2000
			US	2001025695	A1	04-10-2001
