

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 février 2001 (15.02.2001)

PCT

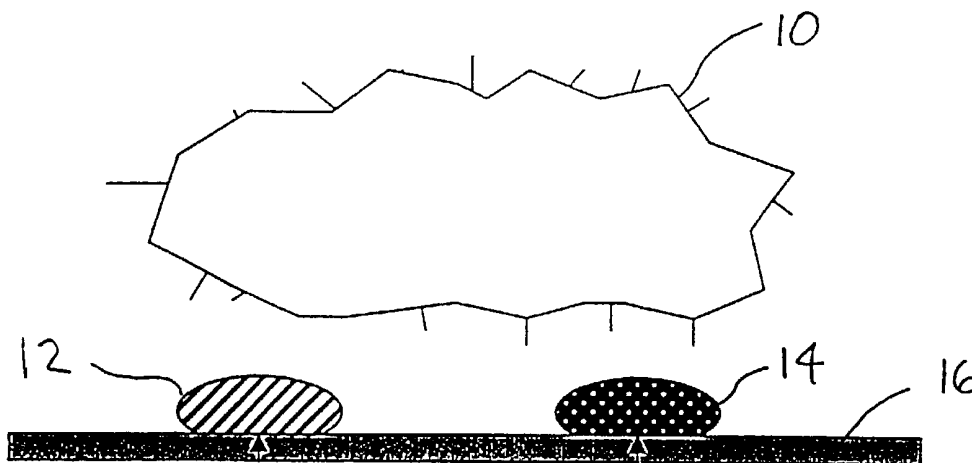
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/10547 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷: **B01J 20/00** (71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*):
SAINT-GOBAIN ISOVER [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02254
- (22) Date de dépôt international: 4 août 2000 (04.08.2000) (72) **Inventeurs; et**
(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*): **SHAW,**
Wayne, E. [US/US]; 38 Cherrydale Road, Glenn Mills, PA
19342 (US). **TRABBOLD, Mark** [US/US]; 337 Morgan
Way, Harleysville, PA 19438 (US). **KNAPP, Kenneth, D.**
[US/US]; 3206 Patricia Circle, East Norristown, PA 19401
(US).
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) **Données relatives à la priorité:**
- | | | | |
|----------------|------------------------------|----|--|
| 09/368,808 | 5 août 1999 (05.08.1999) | US | (74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.; |
| 09/368,809 | 5 août 1999 (05.08.1999) | US | Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, |
| PCT/US00/01328 | 20 janvier 2000 (20.01.2000) | US | F-93300 Aubervilliers (FR). |

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MATERIAL SORBENT WITH RESPECT TO PETROLEUM/OIL OR WATER SOLUBLE SUBSTANCES

(54) Titre: MATERIAU SORBANT VIS-A-VIS DU PETROLE/DES HUILES OU VIS-A-VIS DE POLLUANTS HYDROSO-
LUBLES



(57) **Abstract:** The invention concerns a sorbent material comprising a fibrous material which, in a first embodiment, comprises an oleophilic coating and, in a second embodiment, is associated with a particulate hydrophilic material. The invention also concerns methods for obtaining said materials and their uses.

(57) **Abrégé:** L'invention a pour objet un matériau "sorbant" comprenant un matériau fibreux qui, dans une première variante, comporte un revêtement oléophile et, dans une seconde variante, est associé à une matière particulaire hydrophile. L'invention porte aussi sur leurs procédés d'obtention et leurs applications.

WO 01/10547 A2



(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

ainsi de suite devront être compris comme incluant des matériaux qui "absorbent" et/ou "adsorbent" des liquides. Dans certains cas, toutefois, là où cela est approprié pour la clarté de l'explication, le présent texte indiquera de manière spécifique si des phénomènes mettant en jeu "la capacité d'absorption" ou "la capacité d'adsorption" sont présents ou si l'un au l'autre prédomine.

Des matériaux sorbants qui ont manifesté un potentiel en tant que moyens efficaces de traitement des nappes d'hydrocarbures aquatiques et non aquatiques incluent les fibres et les particules minérales et de verre. Le brevet américain No. 5,215,407, par exemple, propose l'utilisation de compositions de laine à souffler à base de fibres de verre, déchiquetées ou non déchiquetées, pour le traitement des déversements de pétrole situés sur des masses d'eau ou sur la terre. Ce brevet affirme qu'un avantage de l'utilisation de matériaux de ce genre sur l'eau est le fait que, si un matériau isolant à fibres de verre approprié est employé, la fibre de verre manifeste une affinité de sorption vis-à-vis du pétrole plutôt que vis-à-vis de l'eau. Du fait de la nature inorganique des matériaux isolants de soufflage de fibres de verre, des matériaux de ce genre "adsorbent" plus qu'ils "n'absorbent" les liquides. Les compositions de fibres de verre divulguées dans le brevet No. 5,215,407 se composent, pour l'essentiel, d'isolants de soufflage de fibres de verre avec l'inclusion éventuelle de bouchon de liège et/ou de styrofoam pour fournir une capacité d'absorption et une résistance à la compression. La fibre de verre peut également être pulvérisée à l'aide d'un brouillard engendré à partir d'une solution d'antigel et d'eau, pour réduire l'électricité statique et la poussière libérées lors de la pulvérisation des particules sur un déversement de pétrole.

Le brevet américain No. 5,215,407 mentionne plusieurs matériaux possibles, commercialement disponibles, qui sont appropriés à une utilisation en tant que base des particules de composition de laine à souffler de fibres de verre qui y sont divulguées : isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®], fabriqué par la société CertainTeed

Corporation, de Valley Forge, en Pennsylvanie, isolant de soufflage de fibres de verre Rich-R[®], fabriqué par la société Johns Manville Corporation, de Denver, au Colorado et isolant de soufflage de fibres de verre Thermacube[®], fabriqué par la société Owens Corning, de Toledo, en Ohio. Pour les applications de déversements de pétrole aquatiques, le brevet recommande, paraît-il, l'utilisation de l'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®], parce qu'il n'a pas tendance à absorber l'eau. En termes relatifs, par rapport aux isolants de soufflage de fibres de verre Rich-R[®] et Thermacube[®], l'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®] peut absorber moins d'eau. Il ne constitue cependant pas un matériau véritablement hydrophobe.

L'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®] est un isolant de fibres de verre en vrac, à fibres vierges, blanches, non liées, appliqué à l'aide de moyens pneumatiques dans l'optique de l'isolation de greniers, de surfaces murales et d'autres zones de bâtiment. Pour faciliter la mise en place et améliorer la performance de l'isolant dans ses applications d'isolation de bâtiment spécialisées, les fibres de verre sont revêtues de plusieurs matériaux conçus pour parvenir à certains résultats ou à certaines propriétés bénéfiques. Parmi ceux-ci, on compte des émulsions de silicone qui agissent en tant que lubrifiant et des sels d'ammonium quaternaire qui agissent en tant qu'agent antistatique. La silicone est un revêtement protecteur sur le verre (c'est-à-dire qu'il empêche l'abrasion des fibres par frottement réciproque d'une fibre sur l'autre). La silicone améliore la récupération pendant le processus de soufflage (c'est-à-dire redonne de la résilience à la fibre pour parvenir à une valeur R élevée).

Il a été démontré que l'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®], tout comme l'isolant de soufflage de fibres de verre Thermacube[®] (qui est reconnu dans le brevet américain No. 5,215,407 comme étant encore plus hydro-sorbant que l'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III[®]), sombre rapidement en cas d'utilisation pour traiter une nappe d'hydrocarbure aquatique. Le matériau de traitement de déversement de pétrole qui a sombré peut, dans certains

cas, être difficile, sinon impossible, à récupérer. Ceci peut, à son tour, conduire à une contamination écologique de l'environnement marin dans le voisinage du matériau qui a sombré.

Le brevet américain No. 5,078,890 décrit une technique de traitement d'un déversement de pétrole aquatique par l'utilisation de particules de feutre faites de laines minérales (laine de verre ou laine de roche). Les laines minérales sont liées par une résine de liant formo-phénolique hydrophobe et sont durcies à température élevée. Les feutres sont coupés en particules de moins de 4 cm et sont alors comprimés pour réduire leur volume pendant le stockage et le transport. Au moment de l'application, les particules densifiées sont décomprimées et déliées et sont alors pulvérisées sur un déversement de pétrole par un courant pneumatique, de sorte qu'elles retrouvent leur densité d'origine. La silicone ou des agents hydrophobes similaires peuvent être mis à disposition en plus de la résine de liant au moment de la fabrication des feutres dans une proportion d'approximativement 0,5 à 3,0 pour cent en poids des fibres de verre. Le produit décrit dans le brevet américain No. 5,078,890 est commercialisé par la société Saint-Gobain Isover, en France. Il est oléophile et hydrophobe et flotte sur l'eau et est, par conséquent, utile pour ses applications futures. Son processus de fabrication et les techniques de manutention et de mise en oeuvre subséquentes sont, néanmoins, quelque peu compliquées ainsi qu'exigeantes du point de vue matériel, énergétique et financier.

La fibre de verre a été proposée en vue de son utilisation en tant que moyen de nettoyage ou de résorption de déversements accidentels de pétrole sur la terre et sur l'eau. Le brevet américain No. 5,078,890, comme cité ci-dessus, décrit l'utilisation d'un isolant de fibres de verre en vrac, commercialement disponible dans l'optique d'objectifs de ce genre. Cependant, les substances de revêtement appliquées à l'isolant de laine à souffler de fibres de verre classique, qui sont des additifs utiles quand on emploie la fibre de verre pour son objectif désigné en tant qu'isolation de bâtiment, ne compensent pas de manière

significative la tendance que possède la fibre de verre de sombrer quand l'isolant est utilisé pour nettoyer des déversements de pétrole aquatiques. Et le brevet américain No. 5,215,407 divulgue un produit de nettoyage de pétrole à base de fibres de verre, qui, bien que capable de flotter, est néanmoins quelque peu difficile à fabriquer et à mettre en oeuvre.

La figure 1 (art antérieur) illustre une masse de laine à souffler de fibres de verre en vrac classique 10 (densité = $2,55 \text{ g/cm}^3$) suspendue au-dessus de quantités discrètes d'eau 12 (densité = $1,0 \text{ g/cm}^3$) et d'huile de moteur de qualité SAE 30 14 (densité = $0,95 \text{ g/cm}^3$), disposées sur un substrat solide 16 avant le contact des fibres de verre avec l'huile et l'eau.

La figure 2 (art antérieur) montre la fibre de verre 10 en contact avec le substrat 16 et l'adsorption de l'huile et de l'eau qui sont symbolisées, respectivement, par les ovales 12 et 14. La Fig. 2 reflète le fait que les fibres de verre en vrac classiques 10 manifestent d'excellentes caractéristiques d'effet de mèche à la fois par rapport à l'eau et par rapport à l'huile et adsorbent sans discrimination quelconque à la fois les deux liquides. De fait, l'eau est adsorbée plus rapidement que l'huile en raison de sa plus faible viscosité.

La figure 3 (art antérieur) montre un faisceau ou une masse de fibres de verre classiques 10, submergée dans un volume d'eau 12, disposé au sein d'un récipient 18, peu de temps après la mise en place des fibres de verre sur la surface de l'eau. Du fait des excellentes propriétés d'effet de mèche des fibres de verre, couplées à sa densité qui est approximativement supérieure de $2 \frac{1}{2}$ à celle de l'eau, la masse adsorbe rapidement sa capacité disponible d'eau et sombre au fond du récipient 18.

La figure 4 (art antérieur) décrit une masse d'isolant de laine à souffler de fibres de verre CertainTeed InsulSafe III^o 10, peu de temps après adsorption d'une quantité de pétrole brut Brass River qui avait été déversée auparavant sur une quantité d'eau 12 dans le récipient 18. La

fibre de glass 10, toutefois, adsorbe rapidement et sans discrimination à la fois l'eau et le pétrole (ovales 12, 14). Une fois que l'eau 12 et le pétrole 14 pénètre et sature la matrice de fibres, la fibre de verre sombre rapidement.

5 Par conséquent, on observe un besoin concernant un matériau sorbant hydrophobe et oléophile qui est utile pour traiter des polluants à base de pétrole aquatiques et non aquatiques. Le matériau devrait, de préférence, manifester une flottabilité élevée en cas d'utilisation dans des environnements aquatiques, et être comparativement bon marché et
10 facile à fabriquer et à utiliser.

La présente invention a tout d'abord pour objet, dans une première variante, un matériau « sorbant » comprenant un matériau fibreux, notamment des fibres libres, qui est au moins partiellement revêtu d'un revêtement oléophile se composant, majoritairement,
15 notamment, essentiellement de silicone(s). Elle est définie plus précisément dans les revendications 1 à 8. On comprend par « majoritairement » une quantité en poids d'au moins 50% du revêtement, et par « essentiellement » une quantité en poids d'au moins 80 à 90% du revêtement. L'invention concerne également le procédé
20 d'obtention d'un tel matériau « sorbant », notamment défini dans les revendications 9 et 11 et ses applications définies dans la revendication 12.

L'invention dans sa première variante devient plus facile à saisir à partir de la description suivante des modes de réalisation préférés de
25 cette dernière, illustrés, à titre d'exemple seulement, dans les dessins ci-joints, dans lesquels :

➤ la figure 1 est une vue comparant les densités approchées de la laine à souffler de fibres de verre en vrac classique, de l'eau et de l'huile de moteur ;

30 ➤ la figure 2 est une vue décrivant la capacité d'adsorption indifférenciée des fibres de verre en vrac classiques vis-à-vis de l'huile et de l'eau ;

► la figure 3 est une vue d'une quantité de fibres de verre en vrac classiques qui ont adsorbé de l'eau et qui ont alors sombré dans l'eau ;

► la figure 4 est une vue d'une quantité de fibres de verre en vrac classiques qui ont adsorbé sans discrimination de l'huile et de l'eau et qui ont alors sombré dans l'eau ; et

► la figure 5 est une vue d'un premier mode de réalisation préféré d'un matériau sorbant conformément à la première variante de la présente invention, adsorbant l'huile d'une manière sélective par rapport à l'eau ;

► la figure 6 est une vue d'un premier mode de réalisation préféré d'un matériau sorbant conformément à la première variante de la présente invention qui a sélectivement adsorbé l'huile et continue à flotter sur l'eau.

Au cours de la recherche et du développement ayant abouti à la présente invention, comme décrit ci-dessous plus en détail, il a été découvert qu'un revêtement se composant majoritairement (essentiellement) de silicone(s) devrait avoir pour effet de faire flotter l'isolant de fibres minérales du type fibres de verre en vrac en cas de mise en contact avec une masse d'eau. Toutefois, on a établi que l'isolant de soufflage de fibres de verre InsulSafe III® sombre rapidement quand il est placé dans l'eau. Bien que la raison de ce comportement ne soit pas complètement comprise, il pourrait se faire que l'agent antistatique à base de sels d'ammonium quaternaire est, d'une manière quelconque, responsable de la suppression substantielle de l'effet de flottabilité de la silicone.

La présente invention met en oeuvre des matériaux sorbants fibreux oléophiles et hydrophobes et des méthodes destinées à la fabrication et à l'utilisation de matériaux de ce genre. Les agents sorbants sont utiles pour l'élimination de nappes d'hydrocarbures et de décharges similaires affectant les cours d'eau et les structures terrestres. Dans un mode de réalisation, les matériaux fibreux comprennent des

fibres minérales (de verre) en vrac (c'est-à-dire non liées), couramment connues sous le terme de " laine soufflée ", de " laine à souffler " ou de " laine soufflante ", ou des particules de fibres de verre. Dans un autre mode de réalisation, les matériaux fibreux comprennent des fibres
5 cellulosiques libres. L'invention inclut cependant des fibres, qu'elles soient minérales ou cellulosiques, qui sont liées, c'est-à-dire gainées par une composition d'encollage (contenant généralement des résines, à base de phénolformaldéhyde et urée notamment). Conformément aux deux modes de réalisation, les matériaux fibreux sont revêtus d'un léger
10 revêtement d'une substance qui permet aux matériaux fibreux de flotter dans l'eau et qui les rend, par conséquent, facilement récupérables en cas d'utilisation pour l'élimination de déversements de pétrole des masses d'eau. La substance de revêtement se compose essentiellement de silicone, mais peut également inclure d'autres constituants, comme
15 l'huile de paraffine.

Les matériaux sorbants selon l'invention sont plus facile à fabriquer et à utiliser et possèdent des caractéristiques de capacité de sorption et de flottabilité comparables ou supérieures à celles des sorbants fibreux de pétrole connus jusqu'ici dans l'art antérieur.

20 La figure 5 illustre qualitativement les caractéristiques de capacité d'adsorption de la laine à souffler de fibres de verre en vrac 110, conformément à la présente invention, en fonction de quantités discrètes d'eau 112 et d'huile de moteur de qualité SAE 30 114 (« SAE » signifie « Society of Automative Engineers »). La fibre de verre 110 peut
25 être fabriquée conformément à tout processus approprié à la production de fibres de verre en vrac, par exemple, les techniques de centrifugation et d'étirage au gaz. Des procédés de ce genre sont bien connus de ceux qualifiés dans le domaine. Ils ne seront, par conséquent, pas discutés en détail ici. Après la formation de la fibre de verre, toutefois, et
30 conformément à un mode de réalisation donné à titre d'exemple de la présente invention, la fibre de verre est revêtue préférentiellement à l'aide

d'environ 0,05 à environ 0,10 pour cent en poids de silicone par rapport au poids de la fibre.

Si la teneur en silicone est substantiellement inférieure à environ 0,05% en poids de silicone, les fibres ne conservent pas leur flottabilité.

5 Il n'y a cependant aucune limite scientifique indiquant combien de silicone on peut utiliser. La silicone a un poids spécifique inférieur à 1,0 grammes/cm³. Etant donné sa flottabilité naturelle, 100% de silicone ajoutée devrait aussi fonctionner. En pratique, cependant, des niveaux élevés de silicone constitueraient un gaspillage et seraient coûteux. Le
10 domaine préféré est compris entre 0,05% et 0,5% de silicone.

En ce qui concerne le type de silicone que l'on peut utiliser, on peut choisir, notamment, des émulsions sous forme de fluides ayant une viscosité d'une dizaine à quelques centaines de centistokes (par exemple
15 d'environ 200 centistokes. Leur masse moléculaire peut être comprise entre 1000 et 100.000, notamment 5000 à 15000. De préférence, il s'agit de silicones qui ne sont pas réactives à température ambiante, mais quand elles sont appliquées sur les fibres chaudes, au sortir des centrifugeurs notamment, la silicone peut tendre, avantageusement, à
20 former des liaisons chimiques irréversibles avec les fibres minérales, notamment avec les fibres de verre.

Un exemple de silicone intéressant l'invention est notamment le PDMS (polydiméthylsiloxane), de formule chimique :



avec R des radicaux pouvant être des alkyls du type méthyl ou une fonction alcool OH. A noter aussi qu'on mélange différentes silicones,
30 selon des proportions variables. Les propriétés de ces silicones varient, notamment suivant le type de radicaux R (ou si l'on substitue l'un ou l'autre des méthyl) qui peuvent être des groupes alkyls ou insaturés, par

exemple des phényl, des propyl, des alkyls substitués/branchés. Ce choix des radicaux rattachés aux silicium permet de modifier les propriétés du silicium, notamment son degré d'hydrophobicité.

Le verre peut être revêtu par le procédé suivant, à titre
5 d'exemple : lorsque les fibres de verre quittent un panier centrifugeur (par exemple une unité de formation de fibres par centrifugation), elles sont immédiatement soumises à pulvérisation à l'aide de l'émulsion de silicone (en phase aqueuse). L'émulsion de silicone est pompée à partir
10 d'une citerne de stockage à travers un système de tuyaux souples en direction d'une tubulure en acier inoxydable de 0,5 pouce (1,27 cm), qui a été réalisée sous la forme d'un anneau circulaire ayant un diamètre d'approximativement 36 pouces (0,9 m). Plusieurs buses de pulvérisation peuvent être situées autour de cet anneau. Les buses de pulvérisation sont dirigées vers le centre. Quand les fibres sont formées, l'air sous
15 pression, introduit au cours de la formation des fibres, entraîne les fibres vers le bas et à travers cet anneau de pulvérisation. Les fibres nouvellement formées sont revêtues de l'émulsion de silicone, au fur et à mesure de leur passage à travers l'anneau à une vitesse très élevée.

Le produit selon l'exemple n'utilise de préférence aucun agent de
20 liaison (par exemple une résine formo-phénolique) et fournit un produit hydrophobe, oléophile, en vrac. La silicone est l'unique constituant chimique hydrophobe (on peut en utiliser plusieurs en mélange). La silicone crée un produit qui est hydrophobe et qui, une fois soufflé, permet à la fibre de se détendre après une compression élevée. Ce
25 produit possède de nombreux avantages par rapport aux produits de l'art antérieur, comme l'isolant à feutre lié présentant de 0,5 à 3,0% de silicone, décrit dans le brevet américain 5,078,890, auquel il a été fait référence ci-dessus.

Il a été observé qu'un revêtement de silicone favorise la
30 flottabilité de la fibre de verre 110 tout en lui conférant des caractéristiques oléophiles et hydrophobes. Une silicone préférée est le produit Dow Silicone 346 commercialisé par la société Dow Chemical

Company de Midland, au Maryland. Puisque l'on préfère débiter la fibre de verre 110 par voie pneumatique en cas d'utilisation pour le traitement de déversements de pétrole de grande taille, on peut revêtir en option la fibre de verre 110 à l'aide de 1,0% à 3,0% d'huile(s) dans une quantité
5 suffisante à agir en tant qu'agent de suppression de la poussière, notamment pendant la phase de débit de la fibre de verre. L'huile peut être, par exemple, l'huile "PROREX 100[®]", commercialisée par la société Mobil Corporation ou le produit "SUNPAR LW110[®]", commercialisé par la société Sun Company. Toute huile ou toute autre
10 substance appropriée à la suppression de la poussière, qui n'a pas d'impact matériel sur les avantages oléophiles et hydrophobes conférés par la silicone serait, toutefois, acceptable dans l'optique des objectifs visés de la présente invention. Une composition préférée inclut 0,27% de silicone et pas plus de 1,8% d'huile. Comme indiqué en Fig. 3, la fibre de
15 verre 110 absorbe de préférence le pétrole 114 plutôt que l'eau 112.

Une huile de paraffine exemplaire qui peut être ajoutée pour empêcher la poussière et l'irritation possède une viscosité comprise entre environ 18,7 et 22,0 cSt à 40°C, un point d'éclair minimum de 380°F, et un poids spécifique d'environ 0,862 à 60°F.

20 Des nappes de pétrole simulées ont été réalisées pour comparer les caractéristiques de flottabilité relative de l'isolant de laine à souffler de fibres de verre en vrac classique et la laine à souffler de fibres de verre en vrac, à revêtement de silicone, de la présente invention. Chaque nappe de pétrole a été préparée au laboratoire en ajoutant 15,0
25 grammes de pétrole brut Brass River à 400,00 grammes d'eau du robinet, maintenus dans des réservoirs séparés à température ambiante. 1,0 gramme d'isolant de laine à souffler de fibres de verre CertainTeed InsulSafe III[®] décheté a alors été placé dans un récipient et 1,0 gramme de laine à souffler de fibres de verre en vrac, à revêtement de
30 silicone, conformément à la présente invention, a été placé dans l'autre récipient. En l'espace d'environ une minute, chaque échantillon de fibres de verre a adsorbé substantiellement la totalité du pétrole.

L'échantillon d'isolant de laine à souffler de fibres de verre CertainTeed InsulSafe III® a sombré rapidement. Au contraire, l'échantillon de laine à souffler de fibres de verre en vrac, selon la présente invention, et dont le revêtement se compose essentiellement de silicone a continué de
5 flotter pratiquement indéfiniment.

La figure 6 montre une masse de laine à souffler de fibres de verre en vrac, à revêtement de silicone 110, conformément à la présente invention, flottant sur un volume d'eau 12 contenu dans le récipient 18. La fibre de verre 110 adsorbe le pétrole (ovales 14) à l'exclusion
10 substantielle de l'eau. De fait, en cas de déploiement pour le nettoyage de déversements de pétrole aquatiques, la fibre de verre 110 est facilement et complètement récupérable, une fois saturée de pétrole. Par conséquent, on élimine, de manière efficace, le risque que le matériau fibreux imbibé de pétrole ne sombre et ne se perde
15 éventuellement au fond d'une masse d'eau.

Au cours de la recherche et du développement ayant abouti à la présente invention dans sa première variante, il a été observé qu'en plus des fibres minérales inorganiques comme la laine à souffler de fibres de verre, un revêtement se composant essentiellement de silicone améliore
20 aussi la capacité de sorption de matériaux fibreux cellulosiques en vrac et par ailleurs non traités (ou liés). Des fibres cellulosiques non traitées, comme le papier journal broyé, la pâte de bois et des produits similaires, adsorbent et absorbent tout à la fois le liquide, alors que la fibre de verre non-traité adsorbe l'eau. Cependant, de même que la fibre de
25 verre non traitée, les fibres cellulosiques non traitées sorbent l'eau et le pétrole de façon indiscriminée. En conséquence, les fibres cellulosiques non traitées, comme les fibres minérales non traitées, tendent à sombrer rapidement en cas d'utilisation pour le nettoyage de déversements de pétrole aquatiques.

30 Conformément à la présente invention, il a été observé que, lorsque des fibres cellulosiques sont traitées à l'aide d'une silicone qui est la même ou qui est similaire en qualité et en quantité à celle

appliquée à la fibre de verre 110 discutée ci-dessus, les fibres cellulosiques revêtues adsorbent et absorbent d'une manière sélective le pétrole aux dépens de l'eau. En conséquence, les fibres cellulosiques revêtues de silicone manifestent une flottabilité nettement supérieure par rapport à celle des fibres cellulosiques non traitées. De manière spécifique, les fibres cellulosiques non traitées tendent à sombrer en quelques minutes, alors que les fibres cellulosiques revêtues de silicone se sont avérées adsorber et absorber le pétrole et continuent à flotter pendant une période comprise entre environ 30 et environ 60 minutes.

Conformément à l'un ou l'autre mode de réalisation de la présente invention, les matériaux fibreux revêtus de silicone qui sont mis à disposition ici sont des agents sorbants efficaces vis-à-vis du pétrole. En particulier, la fibre de verre revêtue de silicone 110 et les fibres cellulosiques ont fait la preuve d'une capacité de sorption égale à plus de 20 fois, respectivement plus de 15 fois, leur propre poids d'huile de moteur de qualité SAE 30.

Bien que l'invention dans sa première variante ait été décrite en termes de modes de réalisation exemplaires, elle ne s'y limite pas. Bien au contraire, la revendication jointe devrait être comprise dans un sens large, pour inclure d'autres variantes et d'autres modes de réalisation de l'invention qui pourraient être faites par des personnes qualifiées dans l'art sans s'écarter du cadre et de la portée de l'invention.

Ainsi, dans sa première variante, le matériau fibreux « en vrac », sans composition d'encollage, est préféré. Il a l'avantage de pouvoir être soufflé. Sur le plan industriel, on évite à la fois l'étape de pulvérisation de la composition d'encollage et l'étape de sa réticulation par passage du matériau fibreux dans un four. Cependant, l'invention s'applique également à des fibres liées. On peut projeter l'émulsion contenant la(s) silicone(s) hydrophobe(s)/oléophile(s) sur les fibres une fois encollées par une couronne de pulvérisation placée en dessous de la couronne utilisée pour pulvériser l'encollage, sous les assiettes de centrifugation. Ces

fibres encollées puis traitées peuvent ensuite être utilisées sous forme de mats ou être déchetées sous forme de flocons.

Il est également prévu dans le cadre de l'invention de traiter le matériau fibreux déjà sous la forme d'un matelas de fibres, en pulvérisant l'émulsion à la surface du matelas notamment.

On peut associer plusieurs silicones dans l'émulsion utilisée (dont le solvant aqueux s'évapore lors de l'élaboration du produit).

Le matériau fibreux selon l'invention dans sa première variante est très efficace pour absorber tout type d'huiles ou d'hydrocarbures, notamment ceux de ces produits qui ont une viscosité comprise entre 8000 et 15000 centipoises. Généralement, il est capable d'absorber entre 15 et 50 fois au moins son poids de ce type d'huile/hydrocarbures.

Comme vu précédemment, une application particulièrement intéressante concerne le traitement des marées noires, pour absorber sélectivement les polluants sans couler au fond de l'eau. D'autres applications sont également prometteuses, notamment dans le domaine de la filtration. Enfin, on peut aussi utiliser ce type de matériau pour « éponger » l'essence ou l'huile de vidange des voitures ou camions, notamment dans les garages. Ce matériau peut ainsi être disponible sous forme de petits panneaux (« pads » en anglais) qu'on vient placer à l'endroit adéquat pour récupérer l'huile de vidange par exemple.

La présente invention concerne également, dans une seconde variante, des matériaux sorbants adaptés pour absorber/adsorber des liquides, notamment aqueux, notamment dans le but de récupérer différents types de polluants/d'effluents solubles en phase aqueuse ou dans certains solvants organiques.

Le même type de matériau fibreux que dans la première variante est visé. Les matières sorbantes sont utiles dans des applications médicales, d'hygiène personnelle et de récupération de matières polluantes, parmi d'autres. Des matières fibreuses telles que des laines et des feutres, y compris des matières en fibres de verre, ont été utilisées pour de telles applications. La figure 7 illustre une masse de

matière isolante traditionnelle en fibres de verre 10 en contact avec une quantité d'eau 12 disposée sur un substrat solide 14.

Les brevets américains n° 5 215 407 et 5 078 890, par exemple, décrivent respectivement l'utilisation de fibres de verre en vrac (c'est-à-dire non liées) et en feutre de fibres de verre (c'est-à-dire liées) comme
5 moyen de nettoyage de déversements d'huiles et d'autres matières polluantes liquides. Le brevet américain n° 5 215 407 décrit l'utilisation de faisceaux de fibres de verre soufflées déchetées en vue de l'absorption de matières telles que l'huile, de l'eau et d'autres surfaces.
10 Pour de tels déversements, on préfère des fibres de verre qui absorbent préférentiellement l'huile plutôt que l'eau. Le brevet américain n° 5 078 890 décrit l'utilisation de feutres composés de fibres minérales en vue de l'absorption de produits pétroliers à partir de masses d'eau. Les feutres englobent la laine de verre ou la laine de roche, et
15 comprennent des fibres hautement comprimées. Avant la compression, les fibres sont découpées en particules de moins de 4 cm. Les fibres sont comprimées avec un agent liant qui est de préférence en une matière hydrofuge, en accentuant ainsi l'hydrophobie des feutres. De telles matières hydrophobes peuvent ne pas être adéquates pour l'absorption
20 d'eau et de liquides aqueux.

Par conséquent, on a continuellement besoin de matières capables de sorber des liquides, notamment des liquides hydrosolubles et à base d'eau. Un aspect de l'invention dans sa deuxième variante est donc une matière sorbante comprenant une matière en fibres de verre et au moins
25 une matière particulaire hydrophile.

Un autre aspect de l'invention est un procédé de sorption d'un liquide, comprenant la mise en contact du liquide avec une matière sorbante comprenant une matière en fibres de verre et au moins une matière particulaire hydrophile.

30 L'invention selon la seconde variante fait l'objet des revendications 13 à 19.

► La figure 7 est une vue illustrant l'aptitude caractéristique

d'une matière traditionnelle en fibres de verre à sorber l'eau ;

► La figure 8 est une vue, similaire à la figure 7, d'une matière sorbante en fibres de verre selon la présente invention, vis-à-vis de l'eau ; et

5 ► La figure 9 est une illustration graphique des pouvoirs sorbants de l'eau relatifs de plusieurs échantillons de matières traditionnelles en fibres de verre et de matières sorbantes en fibres de verre selon la présente invention.

10 Il a été constaté que l'on peut utiliser des fibres minérales par exemple de verre, en association avec des matières polymères absorbantes en vue de former des matières sorbantes. Les matières sorbantes sont particulièrement utiles pour l'absorption d'eau et de liquides aqueux. En fonction de la composition des particules polymères, l'inflammabilité des matières de l'invention peut être réduite par
15 comparaison à des matières absorbantes traditionnelles comprenant des fibres. Les matières sorbantes de la présente invention procurent une sorption améliorée par comparaison à des matières absorbantes fibreuses traditionnelles et des matières absorbantes traditionnelles contenant des particules absorbantes.

20 Le terme "sorbant" a la même signification que dans la première variante (l'absorption d'un liquide signifie que le liquide pénètre à l'intérieur de la matière sorbante, alors que l'adsorption d'un liquide signifie que le liquide est attiré et maintenu à la surface de la matière sorbante).

25 Les matières sorbantes de la présente invention peuvent être appelées "super-sorbantes". Le terme "super-sorbant" désigne des matières comprenant des particules sorbantes, en plus de matières sorbantes en fibres minérales (de verre), et peuvent absorber plusieurs fois leur poids, comme 10 ou quinze fois leur poids, en liquide. Les
30 particules sorbantes procurent un pouvoir sorbant amélioré par comparaison aux matières en fibres minérales seules.

La figure 8 illustre une masse de matière sorbante en fibres de

verre 110 conformément à la présente invention, en contact avec et adsorbant une quantité d'eau 12 disposée sur un substrat solide 14. Les fibres de verre 110 peuvent comprendre une masse de fibres de verre en vrac non liées, ou de fibres de verre liées, comme une nappe d'isolation.

5 Des fibres minérales en vrac sont disponibles dans le commerce, par exemple, sous la forme d'une isolation en fibres de verre (ou de roche) couramment appelée isolation en "laine soufflée". Le matériau fibreux lié peut comprendre un liant tel qu'un liant phénolique durci ou similaire (ce liant est généralement issu du séchage et de la réticulation de

10 compositions d'encollage à base aqueuse contenant une résine à base de phénol, de formaldéhyde et généralement d'urée). Des exemples de matériaux fibreux appropriés destinés à être utilisés conformément à la présente invention, comprennent une isolation de soufflage Insul-Safe III[®] fabriquée par Certain Teed Corporation of Valley Forge, PA ; une

15 isolation de soufflage Rich-R[™] fabriquée par Johns Manville of Denver, CO ; et une isolation Thermacube[™] fabriquée par Owens-Corning Corp. of Toledo, OH. La matière sorbante en laine minérale de l'invention comprend en outre une quantité de particules sorbantes hydrophiles 16 dispersées dans toute la masse de fibres. Si on le souhaite, les matières

20 sorbantes de l'invention peuvent être placées dans une chaussette ou une flèche, et la matière en fibres de verre peut être déchiquetée, comme décrit dans le brevet américain n° 5 215 407, dont la divulgation est incorporée dans la présente demande à titre de référence dans son intégralité. Si on le souhaite, les matières peuvent également

25 comprendre des particules de matières supplémentaires, comme du liège ou de la mousse de polystyrène.

Pour les particules 16, on peut utiliser toute matière particulaire hydrophile disponible dans le commerce, capable d'absorber plusieurs fois son poids en eau ou en solution aqueuse, de préférence au moins

30 environ 10 à environ 100 fois son poids. Par exemple, les particules 16 peuvent comprendre des amidons modifiés ou des polymères acryliques à poids moléculaire élevé renfermant des groupes hydrophiles, tels que

ceux décrits dans le brevet américain n° 4 429 001, dont la divulgation est incorporée dans les présentes à titre de référence dans son intégralité. Le brevet américain n° 4 429 001 décrit des particules sorbantes composées d'amidons alimentaires modifiés et de polymères acryliques à poids moléculaire élevé renfermant des groupes hydrophiles en vue d'absorber l'eau, et des particules d'alkylstyrène absorbantes en vue d'absorber les liquides autres que l'eau. D'autres particules appropriées sont décrites dans le brevet américain n° 3 670 731, dont la divulgation est incorporée dans les présentes à titre de référence dans son intégralité. Le brevet américain n° 3 670 731 décrit l'utilisation de particules composées d'une matière colloïdale, en association avec une feuille de support, en vue de sorber les fluides. La matière colloïdale est composée d'un polymère hydrocolloïdal ayant un degré de réticulation particulier, de telle sorte qu'il soit insoluble dans l'eau mais gonfle lorsqu'il absorbe du liquide. Les polymères décrits comprennent des polyacrylamides réticulés, du polystyrène sulfoné réticulé et leurs mélanges. Encore d'autres particules appropriées comprennent des polyacrylates et des polyméthacrylates réticulés, et des copolymères d'acrylate/méthacrylate réticulés. D'autres matières polymères appropriées convenant aux particules utilisées dans la présente invention sont des polymères formés à partir d'acide acrylique ou de ses sels, copolymérisés avec au moins un autre monomère hydrophile, et d'autres polymères décrits dans le brevet américain n° 4 914 170, dont la divulgation est incorporée dans les présentes à titre de référence dans son intégralité. Des particules de polyacrylate réticulé utiles dans les méthodes et les compositions de la présente invention comprennent celles vendues par Emerging Technologies Inc. of Greensboro, N.C.

Lorsque l'on utilise des particules en association avec des matières en fibres de verre dans les méthodes et compositions de la présente invention, la quantité de particules préférée sera en général déterminée par des facteurs tels que le pouvoir absorbant souhaité, en compromis avec le coût. Par exemple, la quantité de particules utilisée peut être

d'environ 5 pour cent en poids à environ 20 pour cent en poids (jusqu'à 40% en poids éventuellement), de préférence d'environ 10 pour cent en poids à environ 15 pour cent en poids, par rapport au poids du matériau fibreux. La taille de particule n'est pas critique et peut être, par exemple, d'environ 50 à environ 3000 micromètres de diamètre moyen, de préférence d'environ 75 à environ 1500 micromètres. Bien que les gammes de tailles illustratives soient fournies en diamètres moyens, il n'est pas nécessaire que les particules soient sphériques. Au contraire, les particules peuvent être de forme quelconque et, dans le cas de particules non sphériques, les diamètres moyens illustratifs cités ci-dessus désignent la plus grande dimension d'une particule non sphérique. On peut utiliser un mélange de deux types de particules ou plus.

Les particules 16 peuvent être associées à des fibres minérales par toute méthode connue de l'homme de l'art pour la dispersion essentiellement uniforme des particules dans toute la masse de fibres. Par exemple, les particules 16 et les fibres de verre peuvent être placées conjointement dans un vase (non illustré), le vase étant ensuite agité vigoureusement pendant une période suffisante pour imprégner les fibres de verre des particules. La période et l'intensité d'agitation varieront en fonction de la densité fibreuse des fibres de verre et de la taille des particules 16. En variante, les fibres de verre peuvent être imprégnées des particules 16 au moment de la fabrication d'une manière similaire à celle divulguée dans le brevet américain n° 3 670 731. Toutefois, les particules 16 sont de préférence incorporées dans des fibres de verre par agitation à une vitesse et pendant une période suffisantes pour disperser les particules de manière essentiellement uniforme dans toute la matrice fibreuse.

La présente invention dans sa deuxième variante est davantage décrite dans les exemples suivants. Les exemples sont purement illustratifs de la présente invention et ne doivent pas être interprétés comme une limitation quelconque du cadre de l'invention.

EXEMPLES

On a réalisé des essais en comparant le pouvoir sorbant de fibres minérales (de verre) traditionnelles en vrac et liées 10 et de fibres de verre sorbantes en vrac et liées 110. On a préparé quatre échantillons, chaque échantillon comprenant 30 grammes de fibres de verre. Les échantillons non liés et liés 110 comprenaient en outre 4 grammes (13,3 pour cent en poids, par rapport au poids de fibres de verre) de particules de polyacrylate réticulés 16 de Emerging Technologies Inc. of Greensboro, N.C. Chacun des quatre échantillons a été placé dans un bac rempli d'eau. On a laissé chaque échantillon sorber l'eau jusqu'à ce qu'il soit complètement saturé. Ensuite, les échantillons ont été placés sur un crible à maille de ¼ pouce et on les a laissé s'égoutter librement. Après cinq minutes, les échantillons ont été retirés des cribles et pesés en vue de déterminer la quantité totale d'eau retenue par chaque échantillon.

Les résultats sont illustrés à la figure 9. Comme illustré, l'échantillon contenant des fibres de verre en vrac traditionnelles 10 a sorbé approximativement 12 fois son poids en eau, tandis que l'échantillon contenant des fibres de verre en vrac 110 et des particules selon la présente invention a sorbé environ 15 fois son poids en eau. L'échantillon contenant des fibres de verre en nappe (« batting glass fibers » en anglais) liées traditionnelles 10 a sorbé approximativement 28 fois son poids en eau, tandis que l'échantillon contenant des fibres de verre en nappe liées 110 et des particules selon la présente invention a sorbé approximativement 33 fois son poids en eau.

De façon plus générale, les matériaux fibreux non liés associés à des particules selon l'invention sont aptes à absorber entre 10 et 20 fois leur poids en eau, tandis que les matériaux fibreux liés associés aux mêmes particules sont aptes à absorber entre 20 et 40 fois leur poids en eau.

Ainsi, la figure 9 illustre l'aptitude améliorée de matières en fibres de verre en vrac et liées 110 modifiées par des particules 116 conformément à la présente invention, dans sa seconde variante, à

sorber l'eau par comparaison à l'aptitude de matières en fibres de verre en vrac et liées traditionnelles.

Les matières sorbantes de la présente invention, dans sa seconde variante, peuvent être utilisées, par exemple, pour nettoyer des déversements de polluants hydrosolubles dans une étendue d'eau. Lorsqu'elles sont utilisées pour éliminer une matière polluante hydrosoluble déchargée dans un corps d'eau, les matières sorbantes peuvent être simplement jetées sur le déversement, la matière polluante étant ainsi rapidement sorbée en même temps que son solvant aqueux. La même méthode peut être employée lorsque les matières polluantes sont en solution aqueuse et déchargées sur des structures terrestres. Lorsque le déversement est terrestre et la matière polluante est non diluée, la matière polluante peut être diluée à l'eau avant de répandre la matière sorbante sur celui-ci, en vue d'assurer une sorption complète de la matière polluante.

Il est entendu que ces diverses modifications des détails, y compris des matières, qui ont été décrits et illustrés ci-dessus afin d'expliquer la nature de l'invention dans cette seconde variante, peuvent être réalisées par l'homme de l'art sans s'écarter des principes et du cadre de l'invention. Bien que l'invention ait été décrite en termes de modes de réalisation illustratifs, elle n'y est pas limitée. Au contraire, les revendications annexées doivent être interprétées généralement comme englobant d'autres variantes et modes de réalisation de l'invention qui peuvent être réalisés par l'homme de l'art sans s'écarter du cadre et de la gamme d'équivalents de l'invention.

Le matériau fibreux à particules selon la seconde variante de l'invention peut ainsi « sorber » quantité de polluants hydrosolubles, notamment des effluents liquides industriels, de peintures, du liquide de refroidissement utilisé dans les véhicules, des déchets industriels provenant de dépôts électrolytiques (« électro-plating ») ou du raffinement de l'or. L'invention est également efficace vis-à-vis de nombreux solvants non-aqueux, notamment les solvants chlorés tels que le trichloroéthylène.

REVENDICATIONS

1. Matériau sorbant comprenant un matériau fibreux associé à un revêtement oléophile et/ou à une matière particulaire hydrophile.
2. Matériau sorbant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**
5 le matériau fibreux comprend des fibres minérales du type fibres de verre ou fibres de roche, ou des fibres cellulosiques.
3. Matériau sorbant selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** les fibres sont liées ou non liées, en vrac.
4. Matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé**
10 **en ce que** le revêtement oléophile comprend majoritairement, notamment essentiellement, une (des) silicone(s).
5. Matériau sorbant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit revêtement est prévu dans une quantité d'environ 0,01 à environ 1,0%, notamment de 0,05 à 0,5% en poids de
15 silicone(s) par rapport au poids des fibres.
6. Matériau sorbant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit revêtement comprend en outre au moins un agent de suppression des poussières, notamment sous forme d'huile(s).
7. Matériau sorbant selon la revendication 6, **caractérisé en ce que**
20 le revêtement comprend de 1,0% à 3,0% d'huile(s).
8. Matériau sorbant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est muni du revêtement oléophile, **en ce qu'il** est apte à absorber de 15 à 50 fois au moins son poids en huiles ou hydrocarbures qui ont notamment une viscosité comprise entre 8000 et
25 15000 centipoises **et en ce qu'il** présente une haute flottabilité vis-à-vis de l'eau.
9. Procédé de fabrication d'un matériau sorbant selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** sélectionne une quantité de matériau fibreux, notamment non lié, **et en ce qu'on** le
30 revêt au moins en partie d'un revêtement oléophile comprenant majoritairement, notamment essentiellement, une (des) silicone(s).
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le

matériau fibreux est à base de fibres minérales de verre ou de roche *et en ce qu'on* pulvérise sur lesdites fibres une émulsion contenant la (les) silicone(s) sous les dispositifs de fabrication desdites fibres, notamment sous les assiettes de centrifugation, avant qu'elles ne soient assemblées.

5 11. Procédé selon la revendication 9 ou la revendication 10, *caractérisé en ce qu'on* pulvérise une émulsion contenant la (les) silicone(s) sur le matériau fibreux déjà sous forme d'un matelas.

12. Application du matériau sorbant associé à un revêtement oléophile selon l'une des revendications 1 à 8 ou obtenu selon le procédé conforme
10 à l'une des revendications 9 à 11 à la dépollution d'étendues d'eau par des huiles/hydrocarbures, en tant que matériau de filtration, ou pour absorber les huiles de vidange/hydrocarbures des véhicules.

13. Matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisé en ce que* la quantité de matière particulaire hydrophile est d'environ
15 5 pour cent en poids à environ 20 pour cent en poids, par rapport au poids du matériau fibreux.

14. Matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3 ou selon la revendication 13, *caractérisé en ce que* la matière particulaire hydrophile est choisie parmi le groupe constitué d'amidons modifiés, de
20 polymères acryliques à poids moléculaire élevé ayant des groupes hydrophiles, d'un polyacrylamide réticulé, d'un polystyrène sulfoné réticulé, de polyacrylates réticulés, de polyméthacrylates réticulés, de copolymères réticulés d'acrylates et de méthacrylates, et de leurs mélanges.

25 15. Matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3 ou l'une des revendications 13 ou 14, *caractérisé en ce que* la taille moyenne des particules de la matière particulaire est comprise entre 50 et 3000 micromètres, notamment entre 75 et 1500 micromètres.

16. Matériau sorbant selon l'une des revendications 13 à 15, *caractérisé en ce qu'il* est apte à absorber entre 10 et 20 fois au moins
30 son poids en eau s'il utilise un matériau fibreux non lié, et entre 20 et 40 fois au moins son poids en eau s'il utilise un matériau fibreux lié.

17. Procédé de fabrication d'un matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3 ou selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce qu'on** sélectionne une quantité de matériau fibreux et une quantité de matière particulaire **et en ce qu'on** obtient une dispersion homogène de la matière particulaire dans le matériau fibreux par agitation mécanique.

18. Procédé de fabrication d'un matériau sorbant selon l'une des revendications 1 à 3 ou selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce qu'on** introduit la matière particulaire sous la forme d'une suspension colloïdale dans le matériau fibreux.

19. Application du matériau sorbant associé à une matière particulaire hydrophile selon l'une des revendications 1 à 3 ou 13 à 16 ou obtenu selon le procédé conforme à la revendication 17 ou la revendication 18 à l'absorption de solvants organiques du type trichloroéthylène ou à l'absorption de polluants solubles dans l'eau comme de la peinture, du liquide de refroidissement, des effluents industriels.

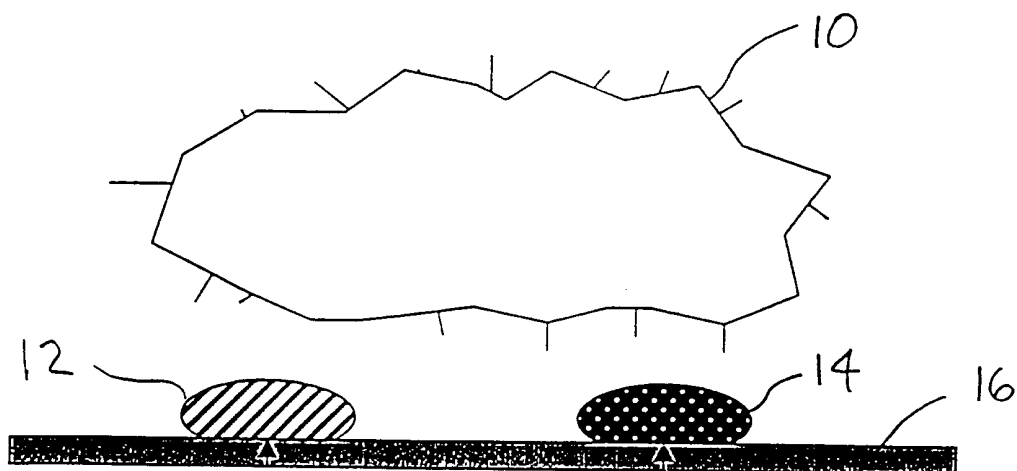


FIG-1

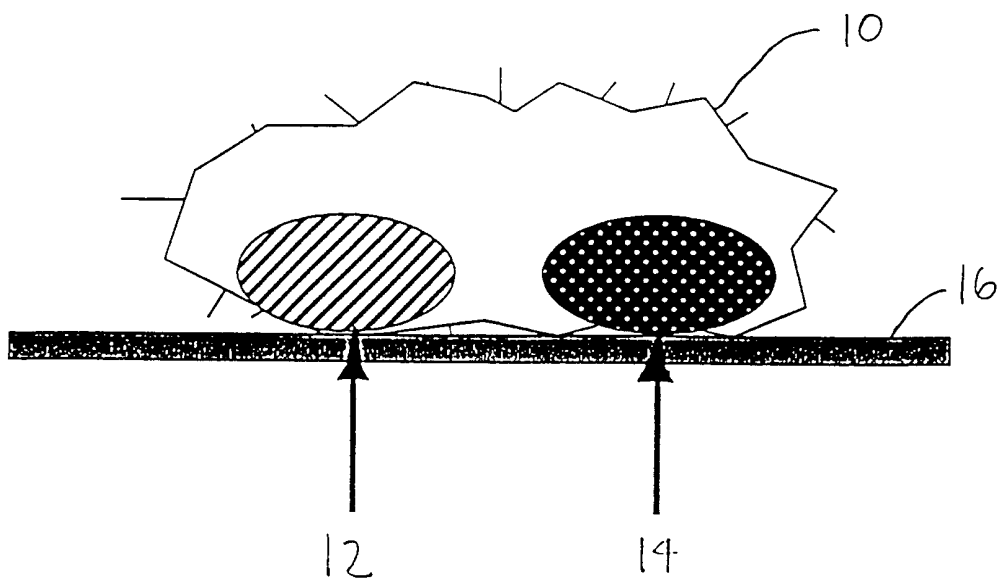


FIG-2

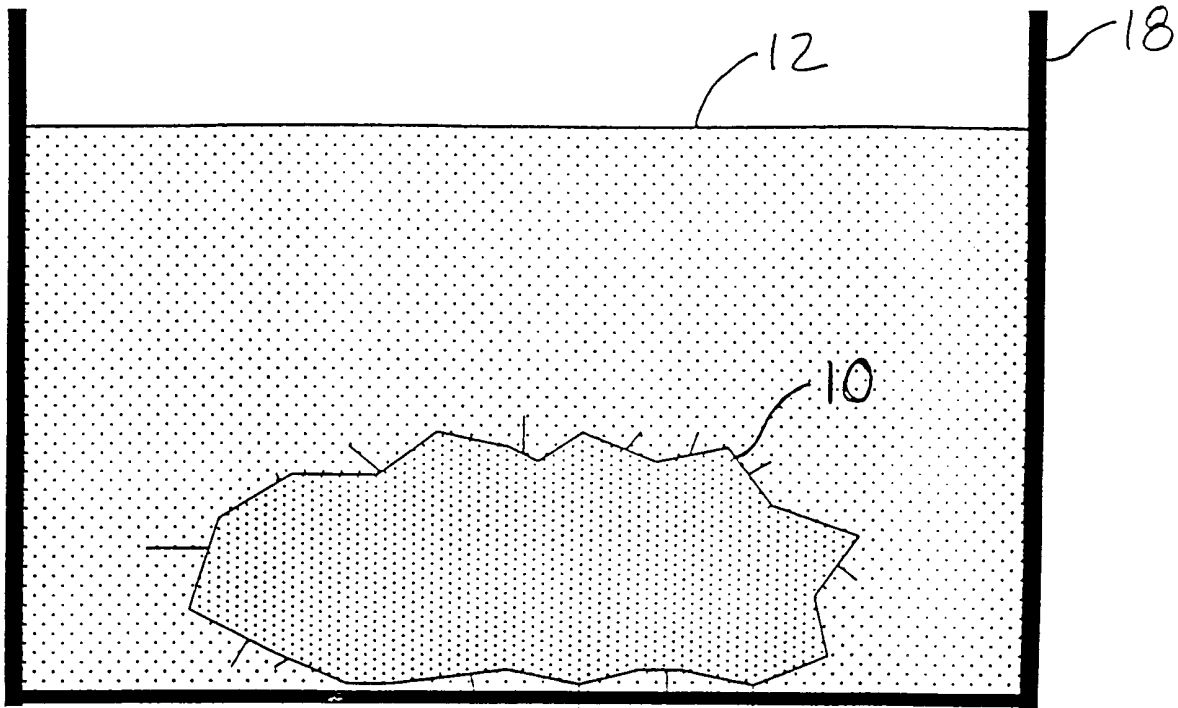


FIG-3

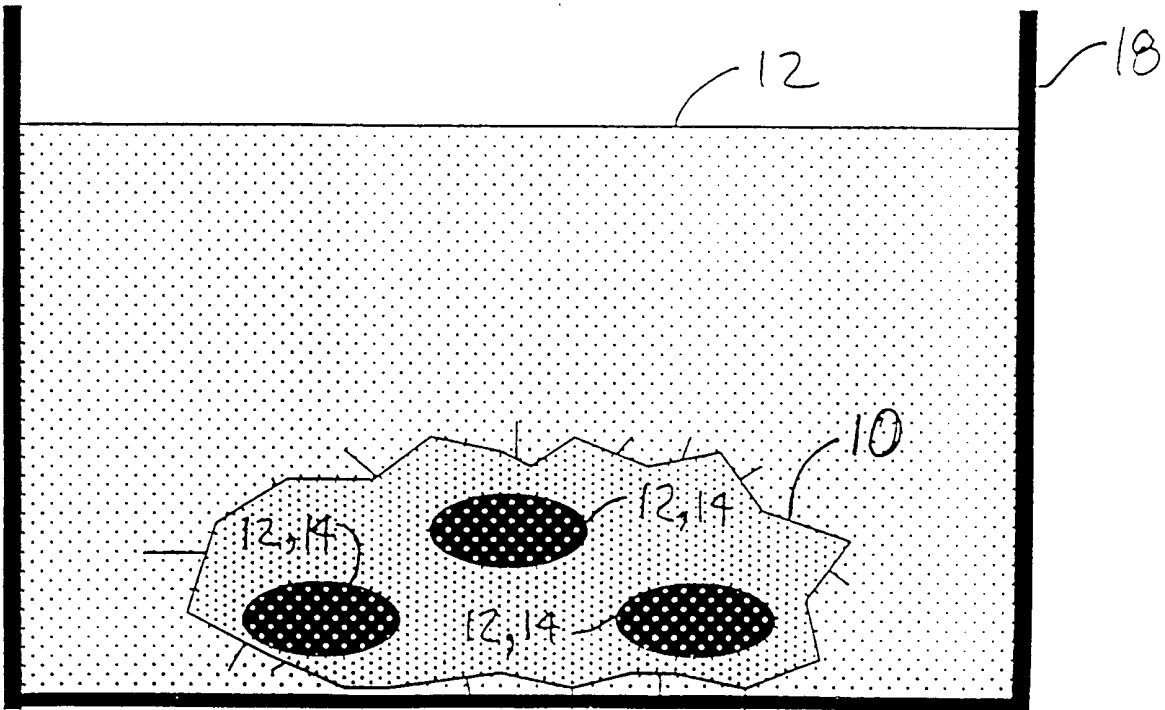


FIG-4

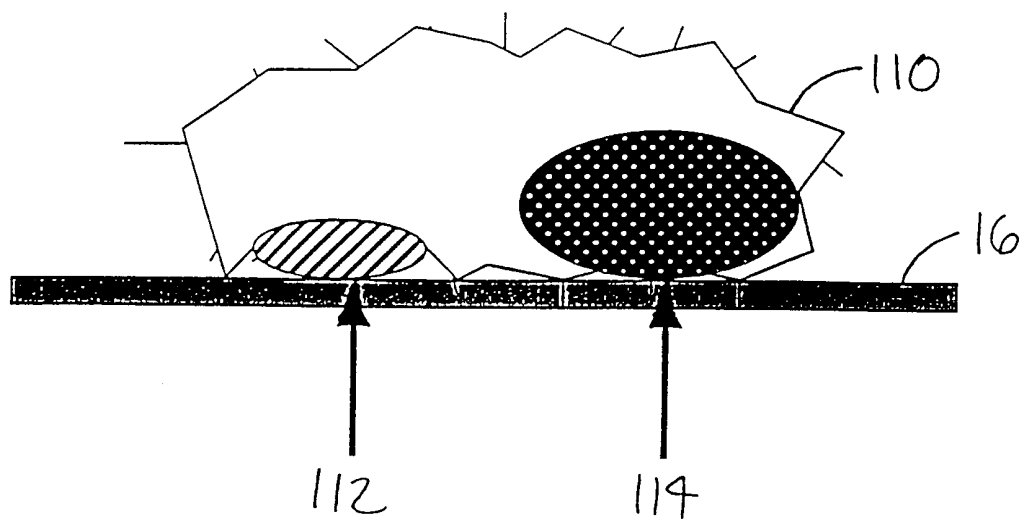


FIG-5

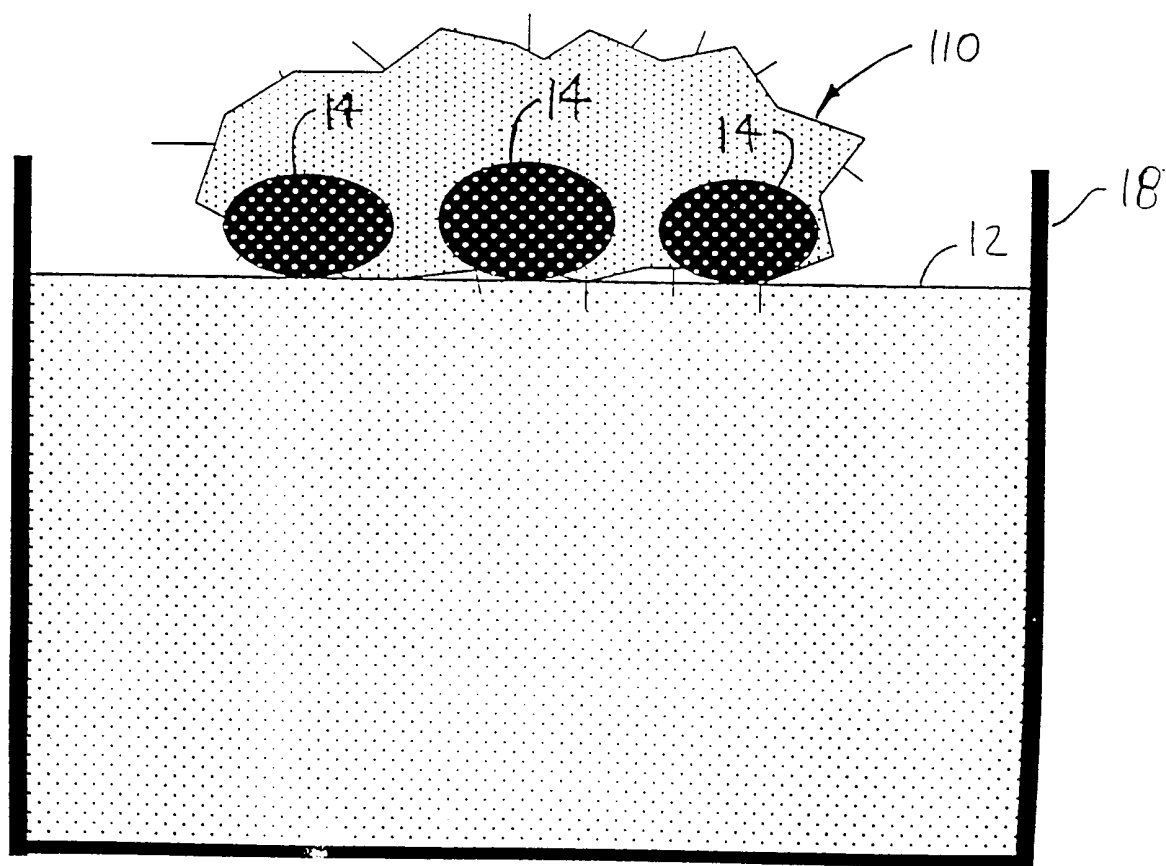


FIG-6

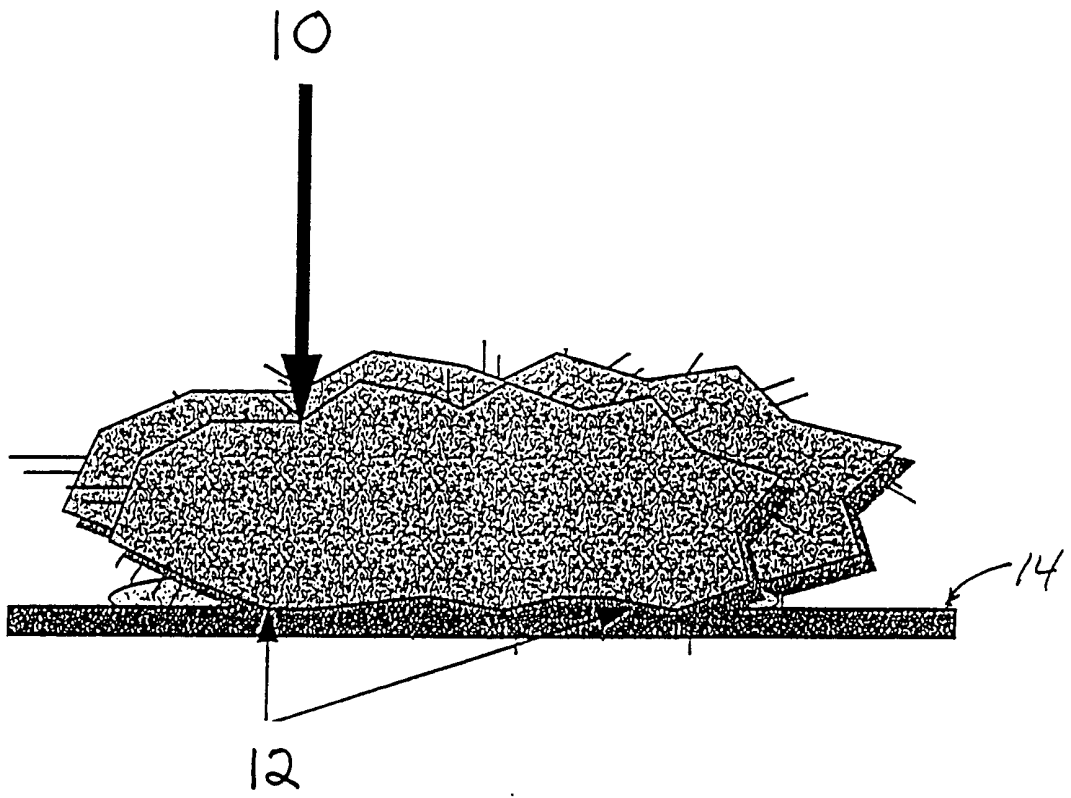


FIG-7

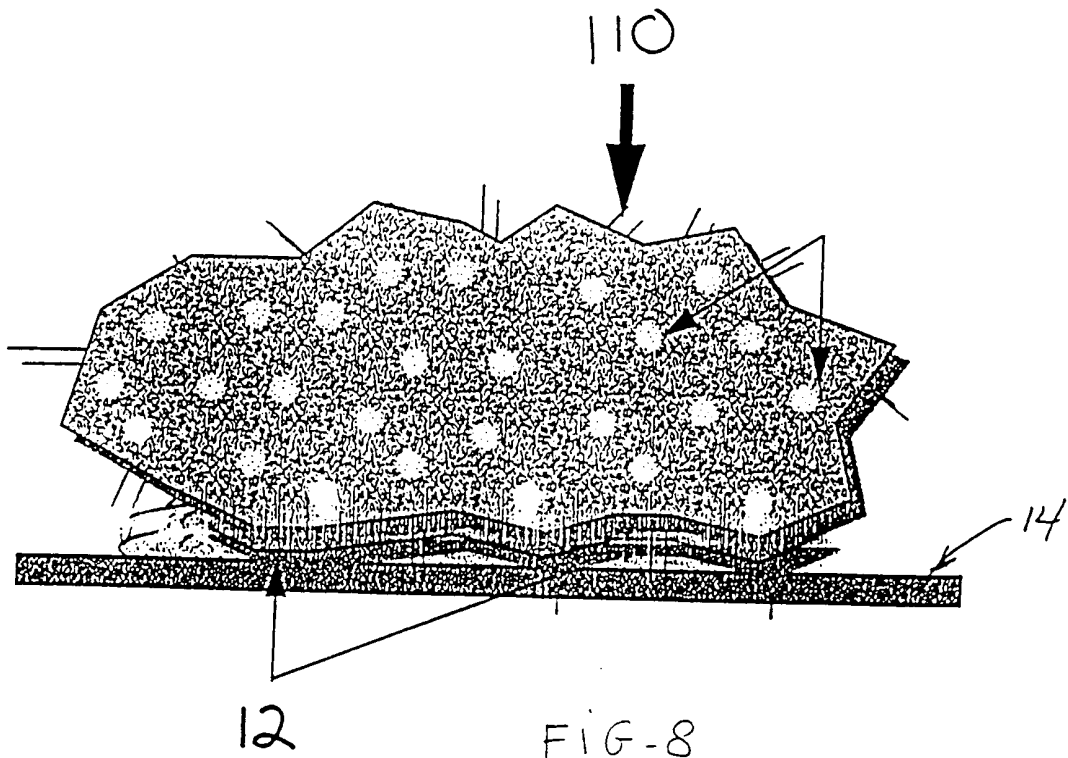


FIG-8

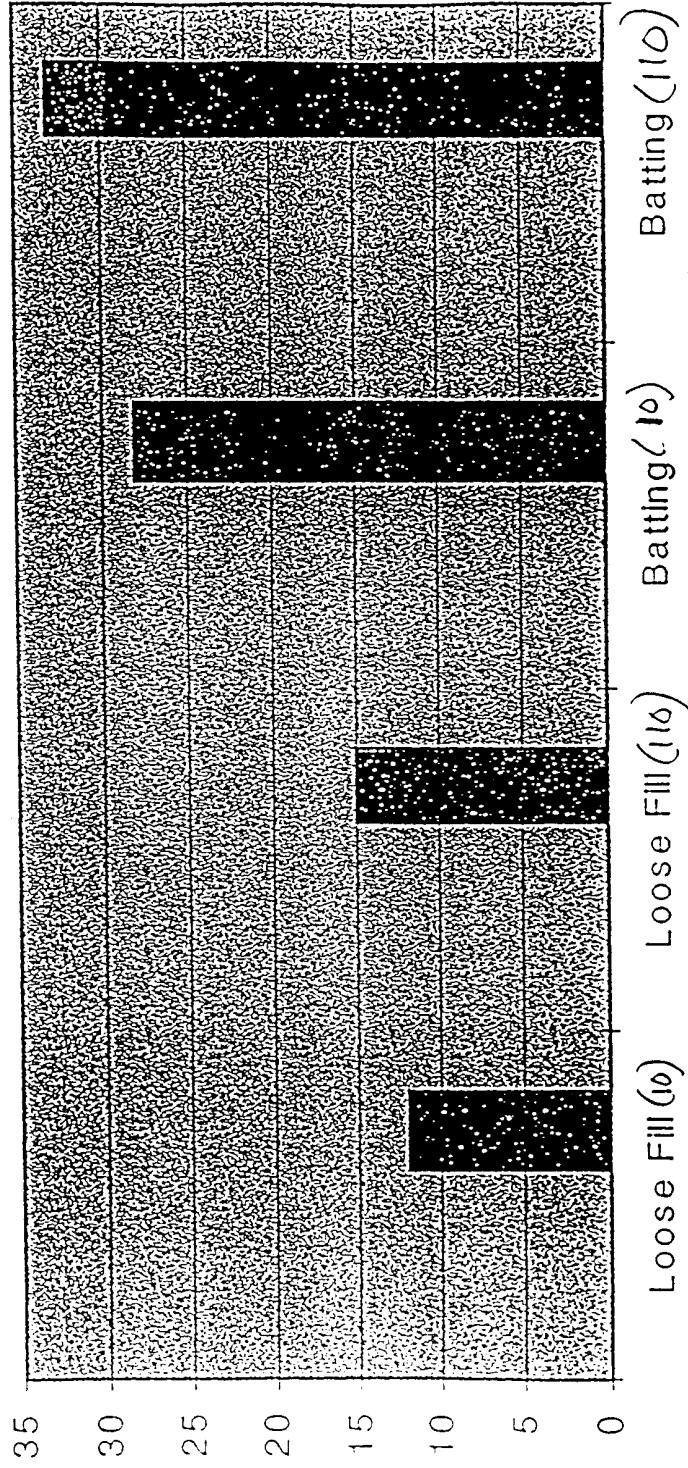


fig-9