



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is a Publisher's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/26828>

**Official**

**URL:**

[https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=F&R&NR=3091704A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20200717&DB=EPODOC&locale=fr\\_EP#](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=F&R&NR=3091704A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=20200717&DB=EPODOC&locale=fr_EP#)

**To cite this version:**

INP, EIP, UPS, CNRS *Procédé de préparation d'un matériau solide de stockage de l'ozone, ledit matériau et ses utilisations.* (2020) FR3091704-A1.

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 091 704

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 19 00325

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 B 37/16 (2019.01), C 08 L 5/16, B 63 B 13/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.01.19.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.07.20 Bulletin 20/29.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
TOULOUSE (INPT) Etablissement public — FR, ECOLE D'INGE-  
NIEURS DE PURPAN (EIP) Association — FR, UNIVERSITE PAUL  
SABATIER TOULOUSE III Etablissement public — FR, CENTRE  
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablis-  
sement public — FR et INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE  
AGRONOMIQUE (INRA) Etablissement Public — FR.

72 Inventeur(s) : TORRE Jean-Philippe, PAGES-HOMS  
Marielle, VIOLLEAU Frédéric, MANERO Marie-Hélène  
et RICHARD Romain.

73 Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOU-  
LOUSE (INPT) Etablissement public, ECOLE D'INGENIEURS DE PUR-  
PAN (EIP) Association, UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III  
Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public, INSTITUT NATIONAL  
DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA) Etablissement Public.

74 Mandataire(s) : BREVALEX.

54 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU SOLIDE DE STOCKAGE DE L'OZONE, LEDIT MATÉRIAU ET  
SES UTILISATIONS.

57 La présente invention concerne un procédé et une ins-  
tallation pour la préparation d'un matériau solide de stoc-  
kage de l'ozone, ce procédé comprenant la mise en contact  
de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines se pré-  
sésentant sous forme solide avec un gaz comprenant de  
l'ozone moyennant quoi un matériau solide de stockage de  
l'ozone est obtenu. La présente invention concerne égale-  
ment le matériau ainsi préparé et ses utilisations.

FR 3 091 704 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU SOLIDE DE STOCKAGE DE L'OZONE, LEDIT MATÉRIAU ET SES UTILISATIONS**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention concerne le domaine technique général du stockage de l'ozone.
- [0002] Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé et une installation permettant de préparer un matériau se présentant sous forme solide et, de fait, facilement manipulable, dans lequel de l'ozone est stocké.
- [0003] La présente invention concerne également ce matériau de stockage d'ozone, qui permet d'augmenter la stabilité de l'ozone et donc sa durée de vie, ainsi que l'utilisation de ce matériau dans toutes les applications visant à mettre à profit les propriétés de l'ozone.

#### **État de la technique antérieure**

- [0004] Du fait de son fort pouvoir oxydant, l'ozone est utilisé actuellement pour de nombreuses applications, comme, par exemple, pour la désinfection et le traitement de l'eau. L'utilisation d'ozone est également regardée attentivement pour des applications potentielles telles que le traitement des végétaux.
- [0005] Pour autant, et même si certains sites commerciaux affichent cette possibilité de traitement, l'application de l'eau enrichie en ozone dans un milieu ouvert est peu pertinente. En effet, la gouttelette d'eau enrichie se retrouvant dans une atmosphère complètement dépourvue d'ozone, va être au cœur d'un phénomène de désorption : l'ozone va sortir très rapidement de la goutte d'eau et ne parviendra donc pas jusqu'à sa cible (la feuille si on traite une plante).
- [0006] Par ailleurs, l'ozone est un gaz en conditions ambiantes qui ne peut être stocké du fait de son instabilité. Ainsi, cette molécule doit être produite au besoin par un ozoneur, appareil aussi appelé « générateur d'ozone », qui produit une décharge électrique dans un flux de dioxygène ( $O_2$ ) et qui permet de créer la molécule d'ozone ( $O_3$ ). L'ozone peut également être produit par d'autres procédés impliquant un plasma ou une lumière UV notamment à la longueur d'ondes de 185 nm. Cette molécule d'ozone a une durée de vie limitée, de l'ordre d'une vingtaine de minutes dans l'eau en conditions ambiantes. Elle ne peut pas être stockée par exemple dans une bouteille à l'état pur ou en mélange. A noter que les risques d'explosion sont élevés lorsque le mélange envisagé est un mélange de dioxygène et d'ozone dans lequel la concentration en ozone est supérieure à 10-13 % mol et/ou lorsque ce mélange est comprimé à une pression de l'ordre de plusieurs dizaines de bars. On peut prolonger la durée de vie de

l'ozone, par exemple en abaissant fortement la température (azote liquide par exemple), mais il n'existe, à l'heure actuelle, aucun système pouvant stocker de façon durable une grande quantité d'ozone.

- [0007] Cette limitation de stockage pose des problèmes pour utiliser facilement ce gaz car il faut obligatoirement un ozoneur sur place et, si tel est le cas, le gaz produit doit être utilisé immédiatement. De plus, en fonction des applications visées, la nécessité d'avoir un ozoneur sur place peut être considérée comme trop chère, trop encombrante ou encore trop technique.
- [0008] La très faible durée de vie de l'ozone est liée au fait que la molécule d'ozone est instable : lorsque deux molécules d'ozone se rencontrent, elles peuvent se décomposer en trois molécules de dioxygène selon la réaction  $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ . Cette décomposition est favorisée par la température et la présence d'éléments catalyseurs comme certains matériaux solides, certaines molécules ou certaines conditions d'humidité. Ainsi, la durée de demi-vie de l'ozone dans l'air est théoriquement de 3 jours mais, comme ce gaz réagit avec quasiment tous les matériaux environnants, elle est en pratique de quelques secondes. Il est donc très difficile de limiter la réaction de décomposition de l'ozone, à part à très basses températures où le mouvement des molécules est réduit. Par ailleurs, la pressurisation d'ozone conduit à augmenter son instabilité (rapprochement des molécules) et donc à réduire sa durée de vie.
- [0009] Plusieurs stratégies ont déjà été proposées pour résoudre le problème technique du stockage de l'ozone.
- [0010] Des recherches menées dans les années 60 ont proposé une voie théorique de stockage de l'ozone liquide, par stabilisation par du fluor, du trifluorure de chlore et de l'acide nitrique, mais ces recherches n'ont pas donné de suite, probablement en raison de la dangerosité de ces produits. Le stockage de mélange  $\text{O}_2/\text{O}_3$  liquide sous forte pression a également été envisagé et testé mais jamais commercialisé car extrêmement dangereux. En effet, il existe des risques d'explosion si le pourcentage d'ozone liquide est trop fort et/ou si le dioxygène s'évapore et crée une atmosphère explosive. De plus, les risques de décomposition thermique de l'ozone ajoutés aux risques de décomposition au contact de solides ou molécules ont conduit les équipes de recherche impliquées à abandonner ces thématiques.
- [0011] La société Air Liquide a commercialisé quelque temps un stockage d'ozone liquide plus sûr, dans du liquide cryogénique (Fréon). Mais la difficulté à séparer les deux gaz et les problèmes de décomposition de l'ozone ont définitivement mis fin à la commercialisation de ce produit.
- [0012] Le stockage d'ozone dans un hydrate de gaz a également été proposé. Ce concept a été montré, pour la première fois, en 1964 par McTurk et Waller qui sont parvenus à former un hydrate mixte tétrachlorométhane ( $\text{CCl}_4$ ) +  $\text{O}_3$ , en saturant une solution de

CCl<sub>4</sub> avec de l'ozone à -2°C. Toutefois, le CCl<sub>4</sub> est un produit extrêmement toxique non envisageable dans nombre des applications utilisant l'ozone comme oxydant ou comme désinfectant. [1]. Les hydrates mixtes contenant de l'ozone formé en mettant en contact un mélange O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> et un gaz annexe (« help gas ») ont été étudiés essentiellement par une équipe japonaise (Ohmura et Mori) entre 2010 et 2014. Parmi les travaux publiés par cette équipe, on peut citer Nakagima *et al*, 2012 qui étudie l'équilibre de phase et la composition de l'hydrate mixte O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>[2]. Il a été montré dans ce travail qu'un mélange O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> contenant 10-12 % mol en O<sub>3</sub> mélangé à du CO<sub>2</sub> dans un rapport molaire 1/7 formé à la pression de 19 bar et à une température de 0,1°C est stable en conditions aérées (tube ouvert à l'air) durant plus de 20 jours à -25°C et peut stocker une quantité d'ozone de 0,1 % massique.

- [0013] A l'heure actuelle, l'eau ozonée et la glace ozonée peuvent être utilisées. Ainsi, la demande de brevet JP 2007/210881 au nom de Kurita Water Ind. Ltd., publiée le 23 août 2007 [3] propose un procédé pour préparer une glace ozonée. Mais, la concentration d'ozone dans l'eau ozonée et dans la glace ozonée reste très faible avec une durée de vie assez courte.
- [0014] Afin d'augmenter la durée de vie de l'ozone dans l'eau ozonée et d'obtenir une réactivité prolongée, il a été proposé de piéger, en phase aqueuse, de l'ozone dans une cyclodextrine du type hydroxypropyl-β-cyclodextrine [4]. De même, la demande de brevet US 2018/0178263 au nom de OXYTEC LLC, publiée le 28 juin 2018 [5] propose un procédé pour réduire la contamination dans l'eau ou le sol, consistant à injecter une solution aqueuse d'un clathrate d'ozone utilisant un oligosaccharide cyclique tel qu'une cyclodextrine. Dans ces documents, la cyclodextrine est toujours mise en solution dans l'eau puis l'ozone sous forme gazeuse est injecté dans cette solution.
- [0015] Dans un aspect distinct du stockage de l'ozone, la demande de brevet US 2016/0367967 au nom de Temple University of the Commonwealth System of Higher Education, publiée le 22 décembre 2016 [6] concerne des systèmes et procédés pour régénérer un adsorbant du type β-cyclodextrine après son utilisation dans un procédé de décontamination de l'eau. Le procédé de régénération est basé sur le traitement de la β-cyclodextrine avec de l'ozone gazeux utilisé pour détruire les contaminants piégés dans la cavité de la β-cyclodextrine. L'adsorbant β-cyclodextrine utilisé peut être régénéré et réutilisé pour de nombreux cycles de traitement grâce à ce processus d'ozonation, en phase liquide.
- [0016] Les inventeurs se sont fixé pour but de mettre au point un matériau facile à préparer, facile à utiliser et pouvant stocker l'ozone en grande quantité et de façon durable de façon à lever un certain nombre de verrous quant à l'utilisation pratique de ce gaz.

## **Présentation de l'invention**

- [0017] La présente invention permet d'atteindre le but que se sont fixé les inventeurs et de résoudre tout ou partie des inconvénients des procédés et matériaux de stockage de l'ozone de l'état de la technique.
- [0018] En effet, les inventeurs ont mis au point un procédé permettant de produire un matériau de stockage de l'ozone se présentant sous forme solide et donc facilement manipulable et utilisable. Le procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir une poudre qui peut être utilisée telle quelle par saupoudrage, sous forme d'une solution, dispersion, émulsion ou suspension par pulvérisation, ou encore sous forme plus compactée notamment pour en faire des pastilles.
- [0019] Par ailleurs, le matériau solide de stockage préparé conformément au procédé selon l'invention permet de stocker, de façon durable, de l'ozone puisque les tests non optimisés réalisés par les inventeurs ont montré que l'ozone peut y être stocké sur plusieurs jours à température ambiante, ce qui correspond à une amélioration significative eu égard à la demi-vie de l'ozone, à température ambiante, qui est de l'ordre de la vingtaine de minutes dans l'eau ozonée et de quelques secondes dans l'air. Il s'agit donc non seulement d'un matériau de stockage de l'ozone mais aussi d'un matériau de stabilisation de l'ozone. Ce matériau offre également une grande capacité potentielle de stockage de l'ozone. Certains des matériaux décrits dans la partie expérimentale ci-après ont une capacité de stockage 400 fois supérieure à celle de l'eau ozonée.
- [0020] Le fait que le matériau solide de stockage préparé conformément au procédé selon l'invention soit facilement manipulable tout en garantissant la stabilisation de l'ozone sur du long terme permet de dissocier le lieu de production du lieu d'utilisation voire même d'envisager un lieu de stockage distinct du lieu de production et du lieu d'utilisation. Le matériau de stockage de l'ozone selon l'invention constitue donc également un matériau de transport de l'ozone.
- [0021] Tous ces avantages sont obtenus en mettant en œuvre un procédé simple, facilement industrialisable, ne nécessitant pas de conditions opératoires à risque et utilisant des matières premières du type cyclodextrines ou dérivés de cyclodextrines facilement accessibles et relativement bon marché. En effet, les cyclodextrines, déjà largement utilisées dans les formulations cosmétiques et pharmaceutiques, constituent un produit naturel, non dangereux, à base de sucres, éco-compatible et se dégradant dans le milieu naturel. L'utilisation de dérivés de cyclodextrines susceptibles de présenter des propriétés différentes notamment en termes de solubilité, hydrophilie, hydrophobie, propriétés de complexation, ... permet d'envisager la préparation d'un matériau solide de stockage de l'ozone modulable et polyvalent, adapté à des utilisations ciblées. Autre fait intéressant, la présence de cyclodextrines ou de dérivés de cyclodextrines permet

d'obtenir un matériau solide de stockage de l'ozone coulant dans l'eau, du fait de la densité des cyclodextrines ou des dérivés de cyclodextrines supérieure à celle de l'eau. De ce fait, le matériau coule et libère l'ozone au sein du fluide. Ceci est un avantage additionnel si, par exemple, la poudre est conditionnée sous forme de pastilles.

[0022] Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau solide de stockage de l'ozone comprenant la mise en contact de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide avec un gaz comprenant de l'ozone moyennant quoi un matériau solide de stockage de l'ozone est obtenu.

[0023] Par « cyclodextrine » on entend un oligosaccharide cyclique de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  composé de n sous-unités de glucopyranose de formule  $C_6H_{10}O_5$  liées en  $\alpha$ -(1,4) avec n représentant un nombre entier. Les termes « cyclodextrine », « cycloamylose », « cycloglucane », « cyclomaltooside » et « dextrine de Schardinger » sont équivalents et utilisables de façon interchangeable.

[0024] Les cyclodextrines mises en œuvre dans le cadre de l'invention présentent une structure annulaire, formant une cage en forme de cône tronqué délimitant une cavité dont la taille est dépendante du nombre n de sous-unités de glucopyranose et qui peut stabiliser d'autres molécules, où n est avantageusement compris entre 6 et 35.

[0025] A titre d'exemples particuliers de cyclodextrines utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer les cyclomaltohexaoses, cyclohexaamylose,  $\alpha$ -cycloamylases ou  $\alpha$ -cyclodextrines ( $\alpha$ -CD) dans lesquelles n représente 6, les cyclomaltoheptaoses ou  $\beta$ -cyclodextrines ( $\beta$ -CD) dans lesquelles n représente 7 et les cyclomaltooctaoses ou  $\gamma$ -cyclodextrines ( $\gamma$ -CD) dans lesquelles n représente 8, les cyclomalttononaoses dans lesquelles n est égal à 9, les cyclomaltoheheneicoosaoses dans lesquelles n est égal à 21, les cyclomaltodoicoosaoses dans lesquelles n est égal à 22 et les cyclomalthentricontaoses dans lesquelles n est égal à 31.

[0026] Par « dérivé de cyclodextrine », on entend une cyclodextrine telle que précédemment définie, modifiée chimiquement, réticulée, immobilisée et/ou organisée en superstructure moléculaire. Quelle que soit la variante envisagée, un dérivé de cyclodextrine mis en œuvre dans l'invention présente toujours une cavité apte à stabiliser d'autres molécules.

[0027] Un dérivé du type cyclodextrine modifiée chimiquement est obtenu en substituant au moins un atome d'hydrogène et/ou au moins un radical hydroxyle d'une cyclodextrine telle que précédemment définie par un atome ou un groupement chimique tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, un groupement hydroxyalkyle, un groupement thioalkyle, groupement sulfhydryle, un groupement acétyle, un groupement silyle, un groupement acyle, un groupement sulfonyle, un groupement amine, un groupement sulfoalkyléther, un groupement sulfate, un groupement

phosphate, un groupement carboxyle, un groupement carboxylester, un groupement ammonium quaternaire, un groupement glucosyle, un groupement maltosyle, un groupement chlorotriazinyle ou un groupement ammonium quaternaire. En fonction de la nature chimique du ou des groupement(s) substituant(s) mis en œuvre, le dérivé de cyclodextrine peut être ionique ou amphiphile.

[0028] A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de dérivés du type cyclodextrine modifiée chimiquement, on peut citer une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD méthylée de façon aléatoire ; une méthyl- $\alpha$ -CD ; une méthyl- $\beta$ -CD ; une méthyl- $\gamma$ -CD ; la heptakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- $\beta$ -CD ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD faiblement méthylée en position 2 (2-*O*-méthylée) ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD di-méthylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD perméthylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD perpentylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD acétylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD peracétylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD hydroxypropylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD hydroxyéthylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD sulfatée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD phosphatée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD carboxyméthylée ; une  $\alpha$ -CD, une  $\beta$ -CD ou une  $\gamma$ -CD carboxyméthyléthérée ; une 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\alpha$ -CD ; une 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\beta$ -CD ; une 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\gamma$ -CD ; la mono-(6-mercaptop-6-déoxy)- $\beta$ -CD ; la mono-(6-amino-6-déoxy)- $\beta$ -CD ; la heptakis(6-amino-6-déoxy)- $\beta$ -CD ; la mono-(6-(diéthylènetriamine)-6-déoxy)- $\beta$ -CD ; la hexakis-(6-iodo-6-déoxy)- $\alpha$ -CD ; une sulfobutyléther- $\alpha$ -CD ; une sulfobutyléther- $\beta$ -CD ; une sulfobutyléther- $\gamma$ -CD ; la 3-triméthylammonium-2-hydroxylpropyléther- $\alpha$ -CD ; la 3-triméthylammonium-2-hydroxylpropyléther- $\beta$ -CD ; la 3-triméthylammonium-2-hydroxylpropyléther- $\gamma$ -CD ; la glucosyl- $\alpha$ -CD ; la glucosyl- $\beta$ -CD ; la glucosyl- $\gamma$ -CD ; la maltosyl- $\alpha$ -CD ; la maltosyl- $\beta$ -CD ; la maltosyl- $\gamma$ -CD ; la chlorotriazinyl- $\alpha$ -CD ; la chlorotriazinyl- $\beta$ -CD ; et la chlorotriazinyl- $\gamma$ -CD.

[0029] Un dérivé du type cyclodextrine réticulée est typiquement obtenu en formant des liaisons entre des cyclodextrines ou des cyclodextrines chimiquement modifiées telles que précédemment définies grâce à un agent réticulant tel que l'épichlorhydrine, le 1,4-butanedioldiglycidyléther, le 1,2-époxypropane, le 1,3-diglycidylglycérol, le 1,4-phényldiisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, la glutaraldéhyde ou l'acide citrique. Un dérivé du type cyclodextrine réticulée se présente sous forme d'un polymère soluble ou insoluble tel que des gels ou hydrogels réticulés. Ce type de dérivé peut être préparé en deux étapes avec, tout d'abord, une réticulation des molécules de CD par l'épichlorhydrine en présence d'un autre agent réticulant cationique puis une carboxyméthylation des particules réticulées en surface. A titre



d'exemple particulier, on peut citer un gel amphotère de cyclodextrines réticulées par l'épichlorohydrine en présence de 3-chlorure-2-hydroxypropyl triméthylammonium, et carboxyméthylé [7].

- [0030] Un dérivé du type cyclodextrine immobilisée correspond à des cyclodextrines ou des cyclodextrines modifiées chimiquement telles que précédemment définies, greffées sur des polymères comme des polyalkylamines, des polyéthylènes imines, des polyalylamines ou des polyacrylates ; sur des membranes comme des membranes liquides supportées ou des membranes denses ; sur des textiles ; sur des billes inorganiques comme des billes de silice ou de charbon actif ; ou sur des résines organiques.
- [0031] A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de dérivés du type cyclodextrine immobilisée, on peut citer les membranes de poly(acétate de vinyle)- $\beta$ -CD réticulé avec du di-époxyde, les membranes mixtes polysiloxane- $\beta$ -CD sur membrane céramique, les membranes de poly(acétate de vinyle)- $\alpha$ -CD réticulé avec de l'hexaméthylène diisocyanate, les  $\beta$ -CD fixées sur des fibres de polyacrylonitrile ou de polyester, des CD greffées sur du chitosan, des monochlorotriazinyl- $\beta$ -CD fixées sur des fibres de coton, de coton/polyuréthane ou de coton/polyamide et des fibres de laine, de cellulose ou de poly(téréphtalate d'éthylène) traitées avec le système  $\beta$ -CD/acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique.
- [0032] A titre d'exemples de dérivés du type cyclodextrine organisée en superstructure moléculaire, on peut citer les polyrotaxanes, les polypseudorotaxanes constitués d'une chaîne de poly(éthylène glycol) constituant le stator complexé par plusieurs cyclodextrines constituant la partie mobile ou rotor et les tubes moléculaires.
- [0033] Le procédé selon la présente invention envisage de mettre en œuvre (i) un ensemble de cyclodextrines identiques ou différentes, (ii) un ensemble de dérivés de cyclodextrines identiques ou différents ou encore (iii) un ensemble de cyclodextrines, identiques ou différentes et de dérivés de cyclodextrines, identiques ou différents.
- [0034] Avantagusement, les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines mis en œuvre dans la présente invention sont choisis dans le groupe constitué par les  $\alpha$ -CD, les  $\beta$ -CD, les  $\gamma$ -CD, les  $\alpha$ -CD hydroxypropylées, les  $\beta$ -CD hydroxypropylées, les  $\gamma$ -CD hydroxypropylées, les  $\alpha$ -CD diméthylées, les  $\beta$ -CD diméthylées, les  $\gamma$ -CD diméthylées ; les sulfobutyléther- $\alpha$ -CD, les sulfobutyléther- $\beta$ -CD, les sulfobutyléther- $\gamma$ -CD, les  $\alpha$ -CD sulfatées, les  $\beta$ -CD sulfatées, les  $\gamma$ -CD sulfatées, les  $\alpha$ -CD phosphatées, les  $\beta$ -CD phosphatées, les  $\gamma$ -CD phosphatées ; les  $\alpha$ -CD carboxyméthylées, les  $\beta$ -CD carboxyméthylées, les  $\gamma$ -CD carboxyméthylées, les  $\alpha$ -CD carboxyméthyléthérées, les  $\beta$ -CD carboxyméthyléthérées, les  $\gamma$ -CD carboxyméthyléthérées, les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\alpha$ -CD ; les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\beta$ -CD ; les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\gamma$ -CD ; les dérivés de cyclodextrines

réticulés et leurs mélanges.

- [0035] Les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines mis en œuvre dans le cadre de l'invention se présentent sous forme solide et notamment sous forme d'une poudre. La granulométrie de cette poudre dépend du type de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines mis en œuvre. Typiquement, le diamètre moyen des grains de la poudre de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines est compris entre 10 nm et 10 mm et notamment entre 10 µm et 5 mm.
- [0036] A l'état natif i.e. soit après leur production naturelle, soit après leur synthèse chimique, les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines solides mis en œuvre dans le cadre de l'invention sont stabilisés par une ou plusieurs molécule(s) d'eau présente(s) dans leur cavité. Avantagement, lors de la mise en contact avec le gaz comprenant de l'ozone, les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines mis en œuvre dans le cadre de l'invention sont exempts de toute molécule différente d'une molécule d'eau et susceptible de réagir avec l'ozone.
- [0037] Par ailleurs, le procédé selon la présente invention peut présenter une étape préalable à la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone visant à éliminer tout ou partie des molécules d'eau présentes dans les cavités des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrine. A titre d'exemples, un tel traitement peut être un traitement thermique ou une extraction sous vide. En variante, le procédé selon la présente invention peut présenter une étape préalable à la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone visant à remplacer tout ou partie des molécules d'eau présentes dans les cavités des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines par une substance non réactive à l'ozone comme du dioxyde de carbone. A titre d'exemples, un tel traitement peut consister à mettre en contact les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines avec du CO<sub>2</sub> sous pression.
- [0038] Avantagement, le gaz comprenant de l'ozone mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un mélange gazeux comprenant de l'ozone et au moins un autre gaz tel que du dioxygène, du dioxyde de carbone ou un de leurs mélanges. Lorsque le mélange gazeux comprend de l'ozone et du dioxygène, ce mélange est produit à partir d'un générateur d'ozone ou ozoneur, typiquement alimenté avec de l'air ambiant, de l'air sec, de l'air humide, de l'air comprimé ou de l'oxygène pur. La concentration en ozone dans le mélange gazeux en sortie du générateur d'ozone est comprise entre 10 g/Nm<sup>3</sup> et 180 g/Nm<sup>3</sup>. La production d'ozone dans un tel générateur d'ozone ou ozoneur peut impliquer une décharge électrique, un plasma ou une lumière UV notamment à la longueur d'onde de 185 nm.
- [0039] Typiquement, dans le procédé selon l'invention, la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone est

réalisée à une température comprise entre 0°C et 80°C, notamment entre 5°C et 70°C, en particulier, entre 10°C et 60°C, plus particulièrement, entre 15°C et 40°C. Plus particulièrement encore, cette mise en contact peut être réalisée à température ambiante. Par « température ambiante », on entend toute température comprise entre 18°C et 28°C.

- [0040] Typiquement, dans le procédé selon l'invention, la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone dure entre 1 min et 8 h, notamment entre 15 min et 6 h et, en particulier, entre 30 min et 4 h. Plus particulièrement, cette mise en contact peut durer de l'ordre de 2 h (i.e.  $2\text{ h} \pm 15\text{ min}$ ) ou de l'ordre de 3 h (i.e.  $3\text{ h} \pm 15\text{ min}$ ).
- [0041] Dans le procédé selon l'invention, la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone peut être réalisée dans tout système permettant une réaction dite « gaz/solide », i.e. dans un appareil ou dispositif permettant de mettre efficacement en contact un gaz avec un solide. Considérant la phase solide correspondant, dans le procédé selon l'invention, aux cyclodextrines et/ou aux dérivés de cyclodextrines sous forme solide, la mise en contact peut être discontinue, semi-continue ou continue.
- [0042] Dans un procédé discontinu (ou batch), le solide est chargé dans un contacteur gaz/solide, opérant en lit fixe ou fluidisé.
- [0043] Dans un procédé semi-continu (semi-batch), plusieurs contacteurs opèrent simultanément soit en lit fixe, soit en lit fluidisé. Par un jeu de vannes, il est possible de charger ou décharger un appareil dans lequel la réaction est terminée pendant qu'un autre est en réaction. De cette façon on peut simuler un procédé continu.
- [0044] Dans un procédé continu fluidisé, le solide peut être expansé dans le contacteur ou peut circuler à contre-courant du flux de gaz réactif. La réaction a lieu lorsque le gaz rencontre les particules solides en mouvement ou non. On peut avoir des lits mobiles, ou des lits fluidisés multi-étages avec recirculation du solide entre les étages.
- [0045] Dans un lit fixe, les particules solides sont placées dans un réacteur ayant un fond poreux (appelé « distributeur ») capable de laisser passer au travers de ce fond le gaz comprenant de l'ozone de bas en haut tout en retenant les particules placées au-dessus de ce fond. Le lit est dit « fixe » car il ne bouge pas (les solides restent immobiles) l'écoulement du gaz se faisant dans l'espace interstitiel laissé libre entre les particules fixes. Le débit de gaz est, dans ce cas, volontairement faible pour ne pas mettre en mouvement les particules.
- [0046] Dans un lit fluidisé, le débit de gaz utilisé est plus élevé que dans un procédé à lit fixe. La vitesse de gaz entre les particules solides augmente, et par suite, le frottement du gaz sur la surface des particules augmente également. Lorsque le frottement du gaz crée une force suffisante pour compenser le poids de toutes les particules du lit, on dit

que le lit de particules est fluidisé. La vitesse du gaz à partir de laquelle le lit est fluidisé est appelée « vitesse minimale de fluidisation ». Une fois ce passage de l'état de lit fixe au lit fluidisé réalisé par le maintien du passage de gaz au débit ad hoc, la couche de particules fluidisées se comporte comme un liquide où, par exemple, des objets plus légers peuvent flotter à sa surface et où des objets plus lourds peuvent couler.

- [0047] Dans un lit mobile, le débit de gaz utilisé est encore supérieur à celui utilisé précédemment. Ainsi, les particules peuvent s'écarter les unes des autres laissant plus d'espace libre entre elles et des bulles de gaz peuvent apparaître. Des particules solides peuvent être entraînées par le gaz et quitter le réacteur. La solution envisagée est généralement la mise en place d'un cyclone après le réacteur qui permet de séparer le gaz et les particules solides par force centrifuge. Le solide peut alors être collecté et réinjecté dans le bas du réacteur jusqu'à atteindre le temps de réaction désiré.
- [0048] Dans le procédé selon l'invention, la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines et le gaz comprenant de l'ozone peut être également réalisée dans des contacteurs tels que des mélangeurs de poudres ou des réacteurs agités. Ces mélangeurs peuvent être regroupés en plusieurs catégories: les cuves tournantes (enceintes fermées mises en rotation), les mélangeurs convectifs (constitués d'une cuve ou enceinte fixe et d'une partie mécanique mobile (agitateur, ruban) à l'intérieur de cette cuve), les mélangeurs à fort cisaillement (cuve statique dans laquelle tourne un agitateur à grande vitesse), les mélangeurs statiques (circulation de la poudre dans une enceinte contenant des internes), les mélangeurs à lits fluidisés (circulation d'un gaz au sein du lit de poudre permettant de la mettre en mouvement au sein de l'appareil), et les appareils constitués d'une combinaison de plusieurs mélangeurs. Ces appareils peuvent fonctionner en mode continu ou discontinu (batch). On peut citer par exemple, pour les mélangeurs discontinus, les mélangeurs dits à vis conique, à pales, à vis à ruban, à socs, birotor à palettes, verticaux, hybrides, etc. Pour les mélangeurs continus, on peut citer par exemple les mélangeurs à fort impact, modulaires, ou rapides à pales.
- [0049] Comme expliqué ci-dessus, l'homme du métier saura adapter, sans effort inventif, le débit du gaz lors de la mise en contact entre les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines sous forme solide et le gaz comprenant de l'ozone en fonction des dispositifs ou installations choisi(e)s pour cette mise en contact. Typiquement, le débit de gaz en sortie de la source de gaz comprenant de l'ozone et notamment en sortie de l'ozoneur est compris entre 15 L/h et 1 m<sup>3</sup>/h.
- [0050] De la même façon, l'homme du métier saura choisir, sans effort inventif, la quantité de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines sous forme solide à utiliser en fonction des dispositifs ou installations choisi(e)s pour cette mise en contact.

- [0051] Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape supplémentaire consistant à récupérer les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines suite à leur mise en contact avec le gaz comprenant de l'ozone. Cette récupération peut consister à décharger les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines du réacteur tel que précédemment défini dans lequel la mise en contact a eu lieu.
- [0052] Le matériau obtenu ou récupéré à l'issue du procédé selon l'invention a la même apparence visuelle que les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines mis en œuvre lors du procédé. Il se présente donc sous forme de poudre dont le diamètre moyen des grains est typiquement compris entre 10 nm et 10 mm et notamment entre 10 µm et 5 mm.
- [0053] Par contre, le matériau obtenu ou récupéré se distingue, chimiquement, du matériau de départ correspondant aux cyclodextrines et/ou aux dérivés de cyclodextrines mis en œuvre lors du procédé i.e. les cyclodextrines et/ou les dérivés de cyclodextrines n'ayant pas été mis en contact avec le gaz contenant de l'ozone. En effet, le matériau obtenu ou récupéré est positif au test décolorant du dosage à l'iodure de potassium/thiosulfate, contrairement au matériau de départ. Le matériau obtenu ou récupéré présente aussi des propriétés oxydantes et biocides nettes, que ne possède pas le matériau de départ.
- [0054] Ces différents éléments associés au fait que le matériau obtenu ou récupéré perde une partie de son activité oxydante dans le temps constituent des preuves indirectes que le matériau obtenu ou récupéré contient de l'ozone. En d'autres termes, suite à leur mise en contact avec un gaz comprenant de l'ozone, au moins une partie des cavités des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide contient de l'ozone, ce dernier pouvant se trouver sous forme moléculaire et/ou radicalaire. Le matériau obtenu ou récupéré constitue donc bien un matériau solide de stockage d'ozone.
- [0055] La présente invention concerne également une installation susceptible d'être mise en œuvre dans le cadre du procédé de préparation tel que précédemment défini. Cette installation comprend au moins un réacteur contenant des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines sous forme solide tel(le)s que précédemment défini(e)s en connexion fluïdique avec une source d'un gaz comprenant de l'ozone.
- [0056] Le réacteur de l'installation selon l'invention est notamment un contacteur gaz/solide, opérant en lit fixe ou fluidisé, un mélangeur de poudre ou un réacteur agité et ce, dans toutes les variantes précédemment décrites.
- [0057] Lorsque le gaz comprenant de l'ozone est un mélange comprenant de l'oxygène et de l'ozone, la source est un générateur d'ozone. Là aussi, toutes les informations précédemment fournies pour caractériser un tel générateur d'ozone s'appliquent également à l'installation selon l'invention.

- [0058] Avantageusement, l'installation selon l'invention comprend, en outre, un ou plusieurs éléments choisi(s) dans le groupe constitué par un filtre, un destructeur d'ozone, un débitmètre, des sondes de température, des analyseurs d'ozone et des vannes. En particulier, l'installation selon l'invention comprend l'ensemble de ces éléments. La partie expérimentale ci-après décrit une forme de mise en œuvre particulière d'une installation selon la présente invention.
- [0059] La présente invention concerne également un matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini. Typiquement, le matériau solide de stockage de l'ozone objet de la présente invention comprend des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide, dont au moins une partie des cavités contient de l'ozone. Dans une forme de mise en œuvre particulière, le matériau solide de stockage de l'ozone objet de la présente invention est constitué de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide, dont au moins une partie des cavités contient de l'ozone.
- [0060] Tout ce qui a été précédemment décrit en rapport avec les cyclodextrines, les dérivés de cyclodextrine, le matériau obtenu ou récupéré s'applique également à cet aspect de l'invention.
- [0061] Avantageusement, le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention se présente sous forme compactée et/ou sous forme conditionnée.
- [0062] Lorsque le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention est sous forme compactée, il peut se présenter sous forme de granulés, d'une pastille et/ou d'une briquette.
- [0063] Lorsque le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention, compacté ou non, est sous forme conditionnée, il est disposé dans un contenant tel qu'un sachet, un tube, une boîte, un flacon, une colonne, une capsule ou une gélule. Ce contenant peut être éventuellement fermé hermétiquement. Ce contenant peut éventuellement être le réacteur dans lequel a eu lieu la mise en contact.
- [0064] Que le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention soit sous forme compactée et/ou sous forme conditionnée, il peut être conservé à une température comprise entre -80°C et 40°C et ce, sous vide, sous air ambiant, sous air humide, sous air sec, sous dioxyde de carbone, sous gaz inerte comme de l'argon, de l'azote ou un de leurs mélanges.
- [0065] La présente invention concerne enfin l'utilisation d'un matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou d'un matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini comme agent désinfectant, dépolluant, nettoyant, biocide ou herbicide.
- [0066] En d'autres termes, la présente invention concerne un procédé pour désinfecter, dépolluer ou nettoyer un fluide ou une surface, consistant à mettre en contact ce fluide

ou cette surface avec un matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou un matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini.

[0067] Par « désinfecter, dépolluer ou nettoyer un fluide ou une surface », on entend dans le cadre de la présente invention diminuer la quantité ou l'activité d'agents biologiques ou composés chimiques présents dans le fluide ou sur la surface avant la mise en contact avec le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention. Cette diminution de quantité peut impliquer l'élimination ou la destruction de ces agents ou composés et/ou leur transformation en éléments moins nocifs.

[0068] Tout fluide susceptible d'être contaminé par un ou plusieurs agent(s) biologique(s) ou un ou plusieurs composé(s) chimique(s) peut être soumis à un procédé de désinfection, de dépollution ou de nettoyage selon la présente invention. Par « fluide », on entend aussi bien un gaz ou un liquide. Plus particulièrement, un tel fluide peut être choisi parmi l'air ambiant ou l'atmosphère gazeuse d'un site tel qu'une pièce domestique, une chambre froide ou un espace confiné industriel ; de l'eau de ville, de rivière, de puits, de nappe phréatique, d'étang, de lac, de piscine, d'un aquarium, de refroidissement des systèmes de climatisation ou de tours aéro-réfrigérées ; un prélèvement dans un réacteur chimique ; une eau usée domestique ; un produit notamment liquide, un effluent ou de l'eau usée provenant notamment d'élevages intensifs ou d'industries ou d'installations du domaine chimique, pharmaceutique, cosmétique, agricole, agroalimentaire, aéronautique ou spatial ; ou un de leurs mélanges. A noter que, lorsque le fluide est de l'air ambiant ou une atmosphère gazeuse, le matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou le matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini permet de traiter ces derniers en le dépolluant et/ou en éliminant les odeurs.

[0069] Toute surface susceptible d'être contaminée par un ou plusieurs agent(s) biologique(s) ou un ou plusieurs composé(s) chimique(s) peut être soumise à un procédé de désinfection, de dépollution ou de nettoyage selon la présente invention. Avantagusement, dans le cadre de la présente invention, la surface à désinfecter, à dépolluer ou à nettoyer peut être une surface inorganique et notamment une surface en métal comme en aluminium, en alliage métallique, en acier et notamment en acier inoxydable, en fer-blanc, en silicium, en verre contenant généralement des silicates, en verre de silice, en céramique, en brique, en porcelaine, en ciment, en béton, en asphalte, en pierre, en granit, en plastique ou en une quelconque de leurs associations. Plus particulièrement, une telle surface peut être choisie parmi des installations de grande taille comme un objet industriel comme un appareil électronique ou une machine utilisée dans l'agro-alimentaire, un véhicule, une carcasse, un aéronef, une

cuve, une cuisine de restaurant, une chambre froide, un sanitaire, un conteneur, une partie d'une habitation comme un toit, une façade, une terrasse, une allée ; et des installations de petite taille comme des système embarqués dans l'espace ou dans des sous-marins, des dispositifs médicaux ou des tuyaux. Il peut également s'agir d'une surface organique comme un sol ou de la terre, du bois ou une surface végétale. Par « surface végétale », on entend une plante, une partie de plante comme les feuilles, les tiges, les racines ou les graines, ou un ensemble de plantes.

[0070] Par « agent biologique », on entend aussi bien les micro-organismes naturels tels que bactéries, archées, parasites, protozoaires, champignons, levures ou virus, les toxines produites ou non par de tels micro-organismes, les agents pathogènes de nature protéique comme les prions et les micro-organismes génétiquement modifiés que les végétaux comme les plantes ou les mousses ou les parties de végétaux comme les graines, les feuilles, les tiges ou les racines.

[0071] Eu égard à ce qui précède, il est clair que des végétaux ou parties de végétaux peuvent être, dans certaines applications, la surface à traiter. Dans ce cas, le matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou le matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini sert à éliminer les micro-organismes comme les champignons ou les bactéries présents sur ces végétaux ou parties de végétaux. Dans d'autres applications, les végétaux ou parties de végétaux constituent l'agent biologique à éliminer et le matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou le matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini devient un agent herbicide. L'homme du métier saura déterminer sans effort inventif et au besoin à l'aide de tests de routine, la quantité de matériau à utiliser en fonction de l'application visée.

[0072] Par « composé chimique », on entend un composé non souhaité comme un polluant ou un contaminant susceptible d'être présent ou présent dans un fluide ou sur une surface. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, le composé peut être choisi parmi le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'acroléine, un phénol, un insecticide, un pesticide, un composé soufré tel que du sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), un thiol ou un mercaptan, un hydrocarbure saturé ou insaturé tel qu'un alcène ou un hydrocarbure aromatique polycyclique, un composé organique volatil tel que un aldéhyde, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du naphthalène, une amine primaire notamment aromatique, de l'indole, du scatole, du tryptophane, de l'urobilinogène, du pyrrole, du benzène, l'éthylbenzène, du toluène, un xylène, du styrène, du naphthalène, un composé halogéné, une toxine, un glucide, un peptide, une protéine, une glycoprotéine, un composé pharmaceutique, un dérivé pharmaceutique ou un de leurs mélanges.



- [0073] La mise en contact entre le fluide ou la surface et le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention peut être mise en œuvre de différentes façons et notamment en fonction de la nature gazeuse ou liquide du fluide. Ainsi, on peut introduire le matériau solide de stockage de l'ozone dans le fluide liquide, déposer ou appliquer le matériau solide de stockage de l'ozone sur la surface, mettre le matériau stockage de l'ozone en présence du fluide gazeux (expositions statiques) ou faire circuler le fluide notamment gazeux sur le matériau solide de stockage de l'ozone (exposition dynamique).
- [0074] Dans certaines de ces variantes, il peut être avantageux de conditionner le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention notamment sous forme de colonne dans laquelle le matériau selon l'invention correspond à un lit fluidisé dont le fluide liquide ou gazeux assure la fluidisation.
- [0075] Dans le cas où le matériau solide de stockage de l'ozone selon l'invention est appliqué sur une surface, cette application peut se faire par saupoudrage du matériau solide ou par pulvérisation d'une solution, d'une dispersion, d'une émulsion, d'une micro-émulsion ou d'une suspension contenant le matériau.
- [0076] Dans le cas où le matériau est introduit dans le fluide liquide, il peut être avantageux d'agiter le mélange ainsi obtenu.
- [0077] Dans un mode de réalisation particulier, le procédé pour désinfecter, dépolluer ou nettoyer un fluide ou une surface selon l'invention, comprend les étapes consistant à :
- préparer un matériau solide de stockage de l'ozone selon le procédé de préparation tel que précédemment défini ;
  - éventuellement récupérer le matériau solide de stockage de l'ozone ainsi préparé puis
  - mettre en contact ce fluide ou cette surface avec un matériau solide de stockage de l'ozone ainsi préparé ou éventuellement ainsi récupéré.
- [0078] Dans ce mode de réalisation particulier, il est possible de mettre en contact le matériau solide de stockage de l'ozone avec le fluide ou avec la surface tout de suite après sa préparation ou sa récupération. En variante, une fois préparé et avant la mise en contact, le matériau solide de stockage de l'ozone peut être conservé ou stocké. Typiquement, cette conservation ou stockage peut être réalisé(e) à une température comprise entre -80°C et 40°C et ce, sous vide, sous air ambiant, sous air humide, sous air sec, sous dioxyde de carbone ou sous gaz inerte comme de l'argon, de l'azote ou un de leurs mélanges.
- [0079] La présente invention concerne aussi un matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou un matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini pour utilisation comme médicament. En effet, du fait des propriétés biocides de ce matériau,

on peut envisager de l'utiliser pour le traitement ou la prévention de pathologies ou troubles provoqués par un micro-organisme tel que précédemment défini. En particulier, ces pathologies ou ces troubles sont des pathologies ou troubles cutanés. A titre d'exemples illustratifs de telles pathologies ou de tels troubles, on peut citer un impétigo, une lymphangite, un furoncle, un abcès, un anthrax, une mycose, une verrue, un eczéma, une dermatite séborrhéique, un zona et un herpès.

[0080] La présente invention concerne aussi l'utilisation d'un matériau solide de stockage de l'ozone tel que précédemment défini ou d'un matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que précédemment défini comme un réactif chimique. En effet, ce matériau peut être utilisé comme agent oxydant lors d'une réaction chimique et/ou pour fournir l'ozone durant une réaction chimique en nécessitant.

[0081] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

### **Brève description des figures**

[0082] [fig.1]

présente un schéma de l'installation susceptible d'être mise en œuvre dans le cadre de la présente invention avec 1. Ozonneur ; 2. Réacteur ; 3. Filtre ; 4. Destructeur ; F1. Débitmètre ; T1,T2 : sondes de température ; A1. Analyseur d'ozone ; V1, V2, V3. Vannes.

[0083] [fig.2]

présente les résultats d'un test à l'iodure de potassium (KI) réalisé avec de la HP- $\beta$ -CD native avant réaction (fiolle du milieu = test négatif) et après réaction (fiolle de droite = test positif), la fiolle de gauche étant un contrôle négatif ne contenant que du KI. Le test a été réalisé juste après la synthèse (à J0).

[0084] [fig.3]

présente les résultats des tests biologiques dans les conditions détaillées dans le Tableau 1.

[0085] [fig.4]

présente les résultats des tests biologiques dans les conditions détaillées dans le Tableau 2.

[0086] [fig.5]

présente les résultats d'un test à l'iodure de potassium (KI) en fonction du temps de stockage de la  $\beta$ -CD après réaction. De gauche à droite : KI seul (contrôle négatif), KI +  $\beta$ -CD native avant réaction, KI +  $\beta$ -CD après réaction à t0, KI +  $\beta$ -CD après réaction à t0 + 1 jour, KI +  $\beta$ -CD après réaction à t0 + 2 jours, KI +  $\beta$ -CD après réaction à t0 +

5 jours et KI +  $\beta$ -CD après réaction à  $t_0 + 6$  jours.

[0087] **Exposé détaillé des modes de réalisation particuliers**

[0088] **I. Installation et procédé de préparation du matériau selon l'invention**

[0089] Un exemple particulier d'installation mise en œuvre pour préparer un matériau à activité oxydative selon l'invention est décrit Figure 1.

[0090] Cette installation se compose d'un ozoneur (1), un réacteur (2), un filtre (3) et un destructeur d'ozone (4). Les 3 vannes (V1), (V2), (V3) permettent de diriger ou non le gaz vers le réacteur. Les paramètres du procédé sont suivis à l'aide de différents capteurs qui sont, pour certains, reliés à des afficheurs : un débitmètre gaz (rotamètre à bille (F1)) placé en sortie d'ozoneur, une sonde de température (T1) en entrée du réacteur, une sonde de température (T2) en sortie du réacteur, et un analyseur d'ozone (A1) placé entre le filtre et le destructeur.

[0091] La synthèse du matériau d'intérêt se fait par réaction directe gaz/solide entre les cyclodextrines et un mélange gazeux dioxygène/ozone ( $O_2/O_3$ ). Les cyclodextrines utilisées dans la partie expérimentale ci-après sont la  $\beta$ -cyclodextrine ( $\beta$ -CD, fournie par Sigma-Aldrich, fabriquée par Wacker Chemie AG, Burghausen, Germany, Life, lot BCBG7824V, pureté de 98,6%) et la (2-hydroxypropyl)- $\beta$ -cyclodextrine (HP- $\beta$ -CD, fournie par Sigma-Aldrich, fabriquée par Wacker Chemie AG, Burghausen, Germany, Life, lot BCBV0722, pureté supérieure à 94%) qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que la  $\beta$ -CD. Ces cyclodextrines se présentent sous forme de poudre de granulométrie fine avec un diamètre moyen des grains inférieur à 100  $\mu$ m et, plus particulièrement, de 60  $\mu$ m pour  $\beta$ -CD et de 13  $\mu$ m pour HP- $\beta$ -CD.

[0092] Le réacteur (2) utilisé est composé d'un tube de verre de 20 cm de hauteur, de 6 mm de diamètre externe et d'1 mm d'épaisseur. Le tube est serti aux extrémités par des raccords « double bague » en PTFE. Le tube verre muni des raccords est fixé sur des supports en inox, en position verticale, avec une alimentation en gaz en partie basse. Ce réacteur est positionné dans un four (Heratherm oven OGS60) pour faire varier, le cas échéant, la température.

[0093] Le matériau avant réaction, par exemple, des cyclodextrines natives, est initialement chargé dans le réacteur (2) manuellement. Le solide sous forme de poudre est maintenu dans le réacteur via deux filtres positionnés en amont et en aval de la poudre. Les deux filtres utilisés sont en coton dans les expériences réalisées et sont positionnés de telle façon que la poudre puisse être fluidisée par le gaz alimentant le réacteur.

[0094] Le filtre (3) permet d'éviter l'entraînement de fines particules dans le destructeur.

[0095] Le destructeur d'ozone (4) est un destructeur thermo-catalytique de type COD 8 en acier inoxydable 316 Ti, capable de traiter instantanément un débit maximum de gaz de 8 Nm<sup>3</sup>/h. Le catalyseur est constitué par du dioxyde de manganèse et de l'oxyde de cuivre déposés sur de l'oxyde d'alumine. Au contact de cette masse catalytique, les

molécules d'ozone sont décomposées sous forme de molécules de dioxygène avant d'être rejetées vers l'atmosphère (vent).

- [0096] Pour la phase de démarrage, les vannes sont initialement positionnées de telle façon que le gaz sortant de l'ozoneur soit dirigé vers le destructeur d'ozone : vannes (V1) et (V3) fermées et (V2) ouverte.
- [0097] L'ozone gazeux est généré par un ozoneur *Trailigaz de type Labo5LO* à décharge électrique, alimenté en dioxygène pur ( $O_2$ ). La production d'ozone est modifiée régulée par le réglage de la tension sur le potentiomètre. Le gaz produit en sortie d'ozoneur est un mélange  $O_2/O_3$ . Le débit de ce gaz en sortie d'ozoneur est réglé et mesuré en utilisant le débitmètre (F1) et la concentration d'ozone est mesurée grâce à l'analyseur (A1).
- [0098] La tension de l'ozoneur est augmentée jusqu'à atteindre la concentration d'ozone désirée dans le gaz. Cette concentration a été fixée entre 55 et 75 g/Nm<sup>3</sup> pour les expériences. Lors de cette phase transitoire, le flux gazeux ne passe pas dans le réacteur.
- [0099] Une fois que la concentration d'ozone sur l'analyseur (A1) et les températures (T1) et (T2) sont stables et conformes aux valeurs désirées (entre 23 et 26°C pour les expériences), le gaz sortant de l'ozoneur est dirigé vers le réacteur en fermant la vanne (V2) et en ouvrant les vannes (V1) et (V3). Dans les expériences réalisées, le débit de gaz a été fixé à 30 L/h avec le débitmètre (F1). Dans ces conditions, la vitesse de passage du gaz (0,66 m/s) est suffisante pour fluidiser le matériau présent dans le réacteur. Le temps de passage du mélange gazeux dans le réacteur est alors de 0,3 s.
- [0100] La durée de mise en contact de la poudre avec le gaz contenant de l'ozone a été fixée arbitrairement à 3 heures pour ces expériences.
- [0101] Lorsque le temps de réaction souhaité est atteint, les vannes sont positionnées de telle façon que le gaz sortant de l'ozoneur soit dirigé vers le destructeur. Le réacteur est alors démonté du support, les filtres en coton sont enlevés avec une pince et la poudre traitée à l'ozone est récupérée dans un flacon en verre.
- [0102] Le matériau obtenu en fin de synthèse est une fine poudre blanche, ressemblant, à l'œil nu, au matériau préalablement au procédé selon l'invention.
- [0103] Le produit est stocké sans précautions particulières dans des flacons fermés avec un bouchon. Deux conditions de stockage ont été testées : conditions dites « ambiantes » (pression atmosphérique et température d'environ 25°C) ou stockage à froid (pression atmosphérique et température d'environ 6°C).
- [0104] **II. Caractérisation du matériau selon la présente invention .**
- [0105] **II.1. Caractérisations et dosages.**
- [0106] Des tests de caractérisation (analyse thermogravimétrique couplée à une analyse calorimétrique différentielle, spectroscopie InfraRouge...) et des dosages (dosage à l'iodure de potassium/thiosulfate de sodium permettant de déterminer la quantité

d'ozone contenue dans la poudre) ont été effectués sur certains des matériaux.

[0107] A noter que la dissolution de cyclodextrines natives (produit commercial) dans une solution de KI ne produit aucune coloration de la solution (test KI négatif).

Uniquement les cyclodextrines ayant réagi à l'ozone obtenues selon le procédé de l'invention ont un test au KI dit « positif » : la solution devient jaune/orange comme illustré sur la Figure 2.

[0108] II.2. Protocole détaillé des tests biologiques.

[0109] Les tests microbiologiques ont pour objectif de vérifier l'effet biocide du matériau selon la présente invention et ainsi d'évaluer son potentiel pour un usage dans la protection des cultures par exemple.

[0110] Pour cela, des supports artificiels sont tout d'abord placés dans des boîtes de Pétri (2 boîtes/modalité testée) sans milieu gélosé puis sont inoculés à l'aide d'une solution de micro-organismes (champignons ou bactéries), par exemple conidies de *Venturia in-aequalis*, champignon responsable de la tavelure du pommier. Ces supports sont ensuite placés 24 h dans une enceinte d'incubation afin d'initier le développement des micro-organismes.

[0111] Les traitements avec un matériau selon la présente invention sont appliqués par saupoudrage (0,1 g/boîte) 24 heures après le début de la germination.

[0112] Après une heure environ de mise en contact entre les micro-organismes et le matériau, les supports artificiels sont déplacés sur milieu gélosé (Patato Dextrose Agar) afin d'assurer l'apport nutritif nécessaire au bon développement des micro-organismes. Les boîtes de Pétri inoculées traitées sont ensuite placées dans une enceinte climatisée (cycle jour/nuit 12h/12h, température nuit : 8°C, température jour : 17°C).

[0113] A partir du 3<sup>ème</sup> jour d'incubation, des observations et comptages réguliers sont réalisés afin d'évaluer et comparer les différentes modalités.

[0114] II.3. Résultats.

[0115] Trois séries de tests ont été effectuées (3h de réaction à température ambiante ( $T_{am}$ ) environ 25°C, avec des produits natifs utilisés sans aucun traitement préalable) afin d'évaluer : (i) l'effet du type de cyclodextrines ( $\beta$ -CD et HP- $\beta$ -CD) ; (ii) l'influence des conditions de stockage du matériau après réaction ( $T_{am}$  ou 6°C) ; (iii) la quantité d'ozone contenue dans le matériau ; (iv) la reproductibilité ; (iv) l'efficacité du matériau (tests biologiques).

[0116] II.3.1. *Campagne de tests N°1 :  $\beta$ -CD*

[0117] Les synthèses ont été réalisées avec la  $\beta$ -CD. Le lot de poudre en fin de synthèse a été divisé en deux : une partie stockée en conditions ambiantes et une à 6°C. Les caractérisations analytiques du produit formé ont été faites 48 h après la fin de synthèse ( $J_0 + 2$ ) au moment des tests biologiques (Tests Bio). Les résultats sont résumés dans le Tableau 1 ci-après.

[Tableaux 1]

					TESTS BIO(*)		
exp	ech	T stockage	Test KI	[O <sub>3</sub> ] µg/g <sub>poudre</sub>	m <sub>poudre</sub> Test bio	Pathogènes	Efficacité biologique
1	1	T <sub>amb</sub>	-		0,1 g	Bactéries + champignons	Partielle (croissance ralentie)
1	2	6°C	-		0,1 g	Bactéries + champignons	
2	3	T <sub>amb</sub>	Positif	725(*)	0,1 g	Bactéries + champignons	
2	4	6°C	Positif	817(*)	0,1 g	Bactéries + champignons	

(\*) fait à J<sub>0</sub>+2

Tableau 1 : Résumé des tests N°1

[0118] Les résultats des tests biologiques sont également présentés Figure 3. Les boîtes Témoins présentent un nombre non dénombrable de micro-organismes (aspect de tapis). En revanche, les boîtes ayant reçu des β-CD oxydantes i.e. préparées selon le procédé de l'invention sont, quant à elles, largement plus clairsemées. L'effet est donc avéré même s'il n'est ici que partiel car tous les micro-organismes n'ont pu être contraints.

[0119] II.3.2. *Campagne de tests N°2 : HP-β-CD*

[0120] Les synthèses ont été réalisées avec la HP-β-CD. Le lot de poudre en fin de synthèse a été divisé en deux : une partie stockée en conditions ambiantes (environ 25°C) et une à 6°C. Les caractérisations analytiques du produit formé ont été faites 24 h après la fin de synthèse (J<sub>0</sub>+1) au moment des tests biologiques (Tests Bio). Les résultats sont résumés dans le Tableau 2 ci-après.

[Tableaux2]

					TESTS BIO(*)		
exp	ech	T stockage	Test KI	[O <sub>3</sub> ] µg/g <sub>poudre</sub>	m <sub>poudre</sub> Test bio	Pathogènes	Efficacité biologique
3	5	T <sub>amb</sub>	-		0,1 g	Bactéries + champignons	Totale
3	6	6°C	-		0,1 g	Bactéries + champignons	Totale
4	7	6°C	Positif	5716(*)	0,1 g	Bactéries + champignons	Totale

(\*) fait à J<sub>0</sub>+1

Tableau 2 : Résumé des tests N°2

[0121] Les résultats des tests biologiques sont également présentés Figure 4. Les boîtes Témoins présentent à nouveau un nombre indénombrable de micro-organismes. En revanche, aucun micro-organisme à ce stade i.e. à J<sub>0</sub>+1 n'est visible sur les boîtes ayant été traitées avec des HP-β-CD oxydantes i.e. préparées selon le procédé de l'invention.

[0122] II.3.3. Campagne de tests N°3 : HP-β-CD

[0123] Les synthèses ont été réalisées avec la HP-β-CD. Le lot de poudre en fin de synthèse a été conservé en totalité en conditions ambiantes. Le dosage d'ozone dans le matériau a été réalisé immédiatement après la synthèse (J<sub>0</sub>), 24 h après la synthèse (J<sub>0</sub>+1) et 48 h après la synthèse (J<sub>0</sub>+2). Les résultats sont résumés dans le Tableau 3 ci-après.

[Tableaux3]

					TESTS BIO		
exp	ech	Date	Test KI	[O <sub>3</sub> ] µg/g <sub>poudre</sub>	m <sub>poudre</sub> Test bio	Pathogènes	Efficacité biologique
5	8_0	J <sub>0</sub>	Positif	5700 +- 100(*)	0,05 g	champignons	Totale
	8_1	J <sub>0</sub> +1	Positif	4713(**)	-	-	-
	8_2	J <sub>0</sub> +2	Positif	3743(**)	-	-	-

(\*) valeur moyenne et incertitude obtenue avec 3 dosages

Tableau 3 : Résumé des tests N°3

[0124] Les valeurs indiquées (\*\*) sont celles obtenues sur la première décoloration de la solution. On remarque que la solution se recoloré en jaune progressivement après la fin du dosage. La valeur indiquée est donc probablement sous-estimée si la recoloration

est due à une libération progressive d'ozone stabilisée dans la phase liquide. Des structures organisées présentes dans la solution sont clairement visibles au microscope : il est possible que les cyclodextrines en solution stabilisent un peu d'ozone, qui, de fait, ne réagit pas immédiatement durant le dosage.

[0125] II.3.4. Stabilité du matériau selon la présente invention.

[0126] Afin de tester la stabilité du matériau selon la présente invention, une synthèse a été réalisée avec la  $\beta$ -CD et un temps de mise en contact avec l'ozone de 2 heures. Le lot de poudre en fin de synthèse a été stocké à 6°C (flacon ouvert).

[0127] La Figure 5 présente une série de tests au KI effectués sur la poudre à différents temps de stockage (1 jour, 2 jours, 5 jours et 6 jours). On remarque une couleur jaune obtenue pour tous les échantillons contenant de la  $\beta$ -CD soumise au procédé selon l'invention, à comparer avec la couleur transparente du KI seul (fiolle de gauche) ou du KI avec la  $\beta$ -CD avant la réaction (deuxième fiolle en partant de la gauche).

[0128] On peut donc conclure que le matériau selon la présente invention stabilise l'ozone pendant plusieurs jours.

[0129] II.4. Conclusions.

[0130] La mise en contact de l'ozone avec les cyclodextrines comme la  $\beta$ -CD et la HP- $\beta$ -CD en phase solide conduit à l'obtention d'un matériau ayant des propriétés oxydatives puissantes. Les synthèses sont reproductibles ainsi que les résultats obtenus (dosages, efficacité bio, etc). Le produit obtenu en fin de synthèse est une poudre fine facilement utilisable pour les applications visées (cf tests bio).

[0131] En faisant l'hypothèse que des molécules d'ozone sont encapsulées au sein du matériau, les concentrations d'ozone obtenues par dosage sont très élevées (de 100 à 1000 fois celles obtenues avec de l'eau ozonée). Cette concentration dépend de plusieurs paramètres, dont la nature et les propriétés de la CD.

[0132] Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la HP- $\beta$ -CD (une  $\beta$ -CD modifiée beaucoup plus soluble en phase aqueuse que la simple  $\beta$ -CD) pour laquelle il a été trouvé une concentration d'ozone égale à  $5700 \pm 100 \mu\text{g/g}$  de poudre (trois dosages effectués). Cette valeur équivaut à une concentration environ 400 fois plus forte que pour de l'eau ozonée à température et pression ambiantes ( $[\text{O}_3]_{\text{eau ozonée}}$ , 25°C, 1 bar, à 60-80 g/Nm<sup>3</sup> (pH = 7) environ 14 mg/L d'eau).

[0133] Il a également été montré que le matériau maintient ses propriétés oxydatives durant plusieurs jours, même avec un stockage rudimentaire en conditions ambiantes (Température d'environ 25°C sous air). Néanmoins, la concentration d'ozone dans le matériau stocké en condition ambiantes (Température d'environ 25-30°C) diminue au cours du temps : la perte estimée est d'environ 20% par jour si on considère le dosage « immédiat » de la poudre (première décoloration de la solution de KI). Les quelques mesures réalisées avec des poudres stockées à différentes températures semblent



montrer que la température basse de conservation (6°C) permet de limiter la perte d'ozone au cours du temps.

[0134] Par ailleurs, les résultats de dosage pourraient également suggérer que le solide, une fois dissous dans l'eau, stabilise une partie de l'ozone, initialement contenue dans le matériau, au sein de la solution liquide qui se recolore progressivement au cours du temps. Les concentrations annoncées ainsi que les cinétiques pourraient être ainsi sous estimées par rapport à la réalité.

[0135] **Références**

[1] McTurk & Waller, 1964, « Ozone carbon tetrachloride double hydrate », *Nature*, vol. 202, page 1107.

[2] Nakagima *et al*, 2012, « Molecular storage of ozone in a clathrate hydrate: an attempt for preserving ozone at high concentrations », *PlosOne*, vol. 7: e48563.

[3] Demande de brevet JP 2007/210881 au nom de Kurita Water Ind. Ltd., publiée le 23 août 2007.

[4] Dettmer *et al*, 2017, « Stabilization and prolonged reactivity of aqueous-phase ozone with cyclodextrin », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 196, pages 1-9.

[5] Demande de brevet US 2018/0178263 au nom de OXYTEC LLC, publiée le 28 juin 2018.

[6] Demande de brevet US 2016/0367967 au nom de Temple University of the Commonwealth System of Higher Education, publiée le 22 décembre 2016.

[7] Demande internationale WO 2006/134299 au nom de l'Université de Franche-Comté, publiée le 21 décembre 2006.

## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau solide de stockage de l'ozone comprenant la mise en contact de cyclodextrines et/ou de dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide avec un gaz comprenant de l'ozone, moyennant quoi un matériau solide de stockage de l'ozone est obtenu.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit dérivé de cyclodextrine est une cyclodextrine modifiée chimiquement, réticulée, immobilisée et/ou organisée en superstructure moléculaire.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites cyclodextrines et/ou lesdits dérivés de cyclodextrines sont choisis dans le groupe constitué par par les  $\alpha$ -CD, les  $\beta$ -CD, les  $\gamma$ -CD, les  $\alpha$ -CD hydroxypropylées, les  $\beta$ -CD hydroxypropylées, les  $\gamma$ -CD hydroxypropylées, les  $\alpha$ -CD diméthylées, les  $\beta$ -CD diméthylées, les  $\gamma$ -CD diméthylées ; les sulfobutyléther- $\alpha$ -CD, les sulfobutyléther- $\beta$ -CD, les sulfobutyléther- $\gamma$ -CD, les  $\alpha$ -CD sulfatées, les  $\beta$ -CD sulfatées, les  $\gamma$ -CD sulfatées, les  $\alpha$ -CD phosphatées, les  $\beta$ -CD phosphatées, les  $\gamma$ -CD phosphatées ; les  $\alpha$ -CD carboxyméthylées, les  $\beta$ -CD carboxyméthylées, les  $\gamma$ -CD carboxyméthylées, les  $\alpha$ -CD carboxyméthyléthérées, les  $\beta$ -CD carboxyméthyléthérées, les  $\gamma$ -CD carboxyméthyléthérées, les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\alpha$ -CD ; les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\beta$ -CD ; les 3-triméthylammonium-2-hydroxypropyl-éther- $\gamma$ -CD ; les dérivés de cyclodextrines réticulés et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit procédé présente une étape préalable à la mise en contact entre lesdites cyclodextrines et/ou lesdits dérivés de cyclodextrines et ledit gaz comprenant de l'ozone visant soit à éliminer tout ou partie des molécules d'eau présentes dans les cavités desdites cyclodextrines et/ou desdits dérivés de cyclodextrine, soit à remplacer tout ou partie des molécules d'eau présentes dans les cavités des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines par une substance non réactive à l'ozone.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit gaz comprenant de l'ozone est un mélange gazeux comprenant de l'ozone et au moins un autre gaz tel que du dioxygène, du dioxyde de carbone ou un de leurs mélanges.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en

ce que la mise en contact entre lesdites cyclodextrines et/ou ledits dérivés de cyclodextrines et ledit gaz comprenant de l'ozone est réalisée à une température comprise entre 0°C et 80°C.

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la mise en contact entre lesdites cyclodextrines et/ou ledits dérivés de cyclodextrines et ledit gaz comprenant de l'ozone dure entre 1 min et 8 h.
- [Revendication 8] Installation susceptible d'être mise en œuvre dans le cadre d'un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, ladite installation comprenant au moins un réacteur contenant des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines sous forme solide en connexion fluïdique avec une source d'un gaz comprenant de l'ozone.
- [Revendication 9] Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit réacteur est un contacteur gaz/solide, opérant en lit fixe ou fluidisé, un mélangeur de poudre ou un réacteur agité et/ou en ce que ladite source d'ozone est un générateur d'ozone.
- [Revendication 10] Installation selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, un ou plusieurs éléments choisi(s) dans le groupe constitué par un filtre, un destructeur d'ozone, un débitmètre, des sondes de température, des analyseurs d'ozone et des vannes.
- [Revendication 11] Matériau solide de stockage de l'ozone susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- [Revendication 12] Matériau solide de stockage de l'ozone selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend des cyclodextrines et/ou des dérivés de cyclodextrines se présentant sous forme solide, dont au moins une partie des cavités contient de l'ozone.
- [Revendication 13] Matériau solide de stockage de l'ozone selon la revendication 11 ou 12, ledit matériau se présentant sous forme compactée et/ou sous forme conditionnée.
- [Revendication 14] Utilisation d'un matériau solide de stockage de l'ozone selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 ou susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, comme agent désinfectant, dépolluant, nettoyant, biocide ou herbicide.
- [Revendication 15] Utilisation d'un matériau solide de stockage de l'ozone selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 ou susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des reven-

dications 1 à 7, pour désinfecter, dépolluer ou nettoyer un fluide ou une surface.

- [Revendication 16] Utilisation selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit fluide est choisi parmi l'air ambiant ou l'atmosphère gazeuse d'un site tel qu'une pièce domestique, une chambre froide ou un espace confiné industriel ; de l'eau de ville, de rivière, de puits, de nappe phréatique, d'étang, de lac, de piscine, d'un aquarium, de refroidissement des systèmes de climatisation ou de tours aéro-réfrigérées ; un prélèvement dans un réacteur chimique ; une eau usée domestique ; un produit notamment liquide, un effluent ou de l'eau usée provenant notamment d'élevages intensifs ou d'industries ou d'installations du domaine chimique, pharmaceutique, cosmétique, agricole, agroalimentaire, aéronautique ou spatial ; ou un de leurs mélanges.
- [Revendication 17] Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que ladite surface est choisie parmi un objet industriel comme un appareil électronique ou une machine utilisée dans l'agro-alimentaire, un véhicule, une carcasse, un aéronef, une cuve, une cuisine de restaurant, une chambre froide, un sanitaire, un conteneur, une partie d'une habitation comme un toit, une façade, une terrasse, une allée, des système embarqués dans l'espace ou dans des sous-marins, des dispositifs médicaux, des tuyaux, un sol ou de la terre, du bois et une surface végétale.
- [Revendication 18] Matériau solide de stockage de l'ozone selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 ou susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour utilisation comme médicament.
- [Revendication 19] Utilisation d'un matériau solide de stockage de l'ozone selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 ou susceptible d'être préparé par un procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme un réactif chimique.

[Fig. 1]

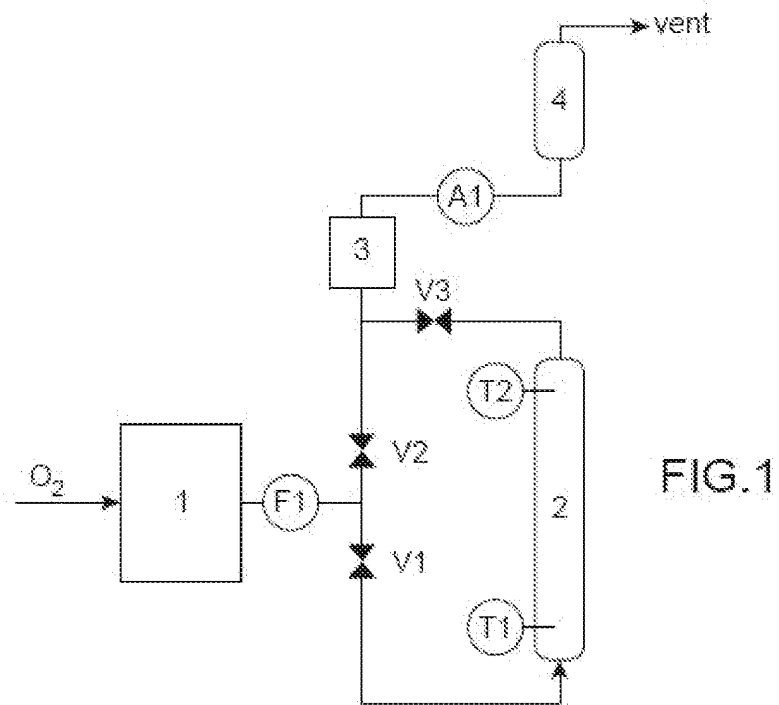


FIG.1

[Fig. 2]

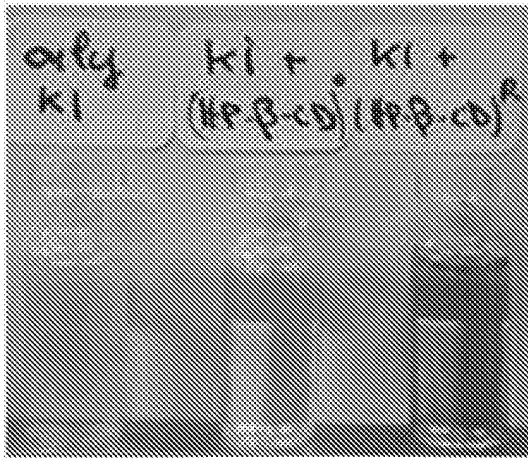


FIG.2

[Fig. 3]

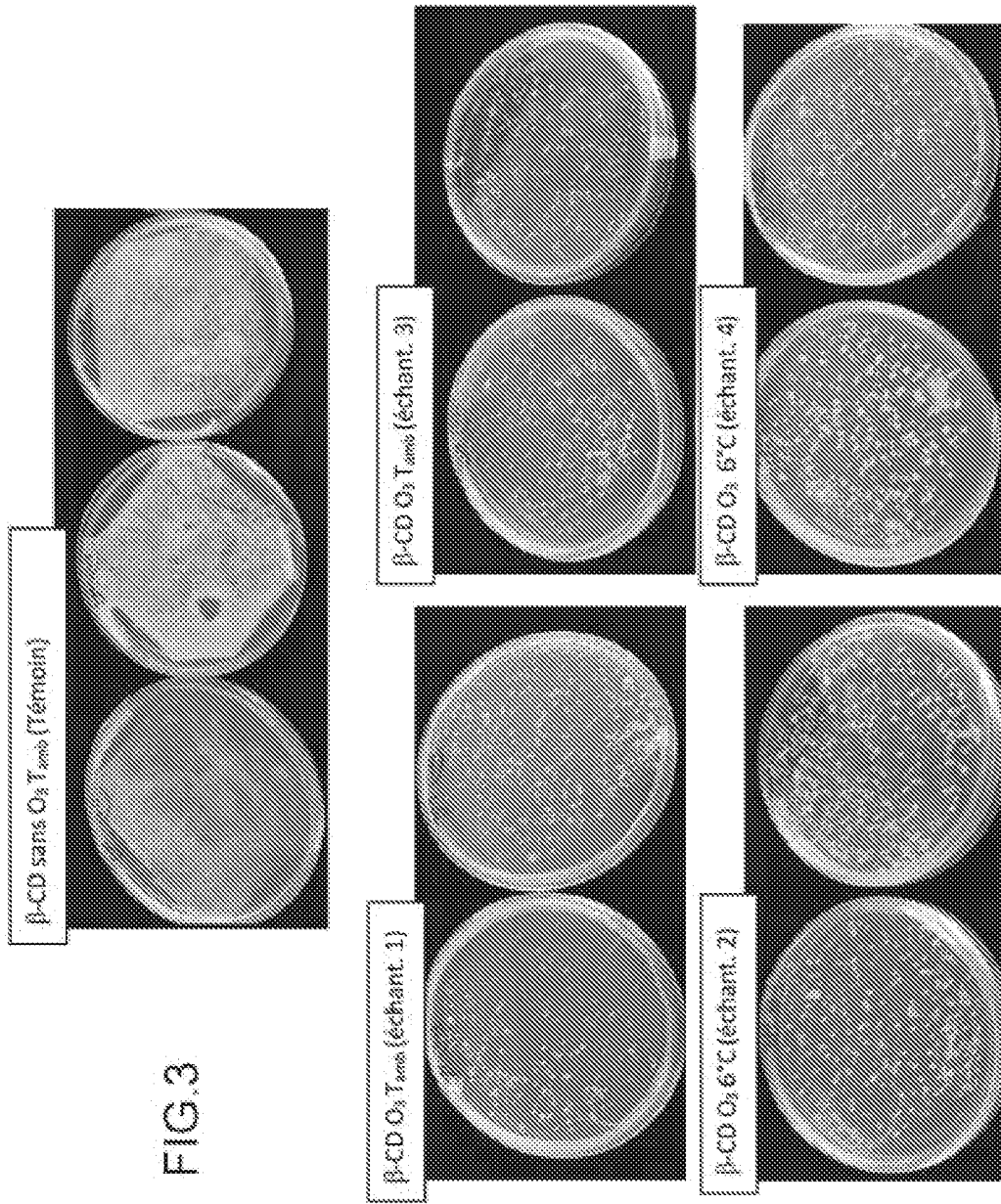


FIG.3

[Fig. 4]

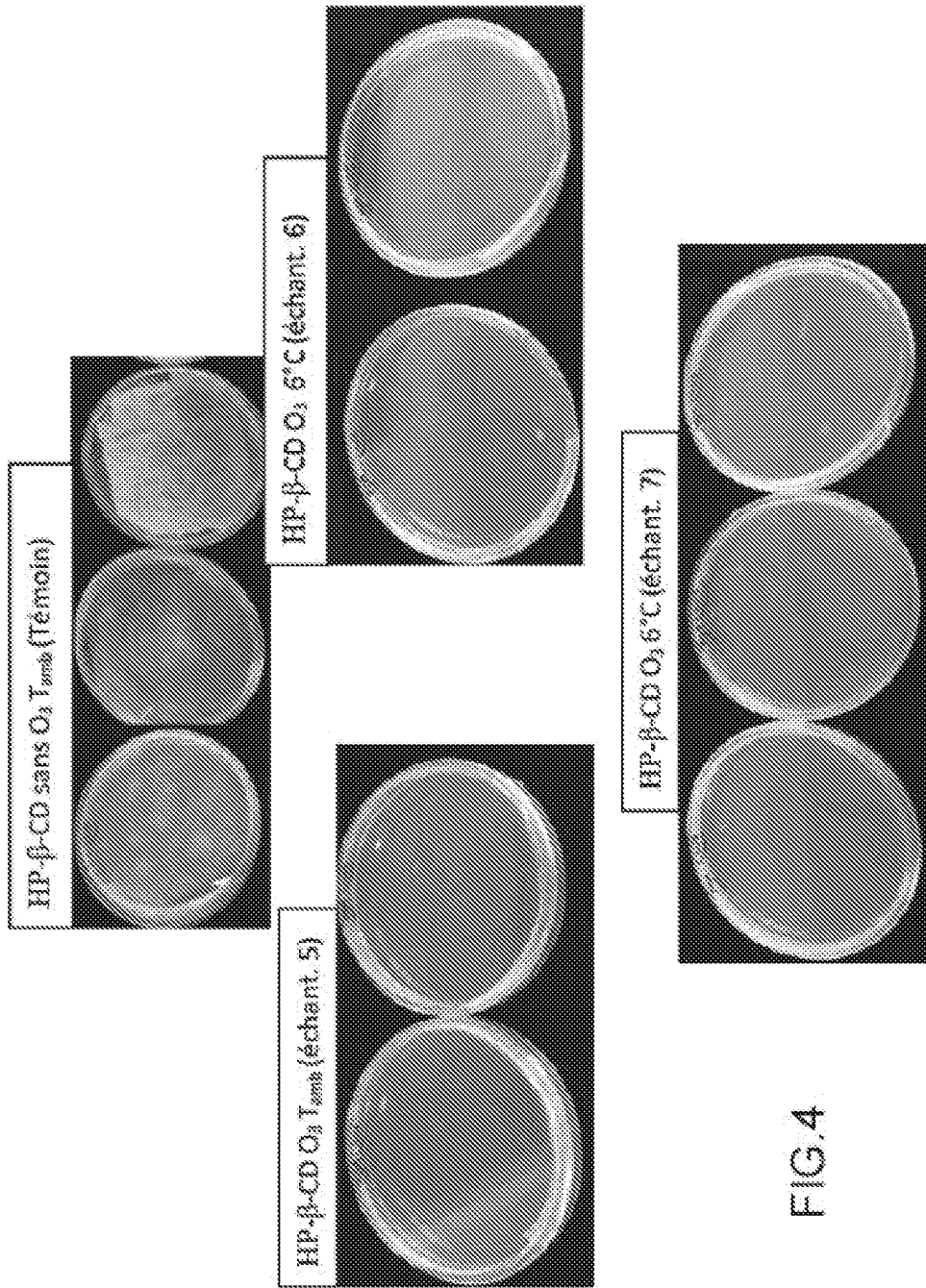


FIG.4

[Fig. 5]

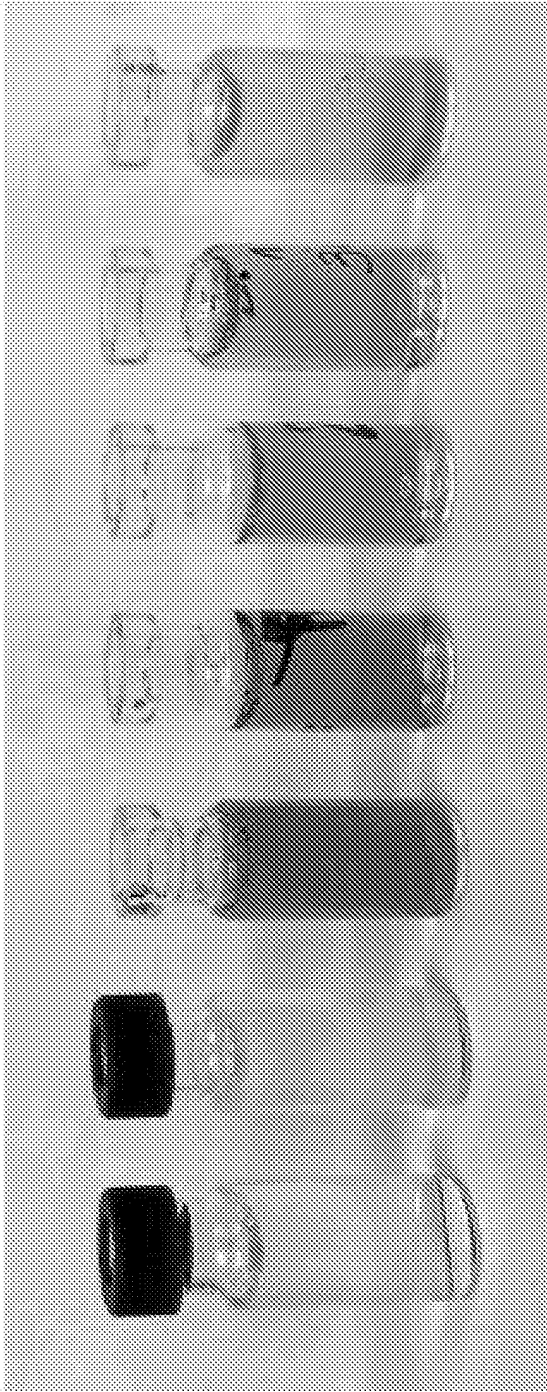


FIG. 5





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 863506  
FR 1900325

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		
A,D	JP 2007 210881 A (KURITA WATER IND LTD) 23 août 2007 (2007-08-23) * alinéas [0005] - [0016] * * exemples 1-3 *	1-19	C08B37/16 C08L5/16 B63B13/00
A,D	----- DETTMER ADAM ET AL: "Stabilization and prolonged reactivity of aqueous-phase ozone with cyclodextrin", CONTAMINANT HYDROLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 196, 5 décembre 2016 (2016-12-05), pages 1-9, XP029875084, ISSN: 0169-7722, DOI: 10.1016/J.JCONHYD.2016.11.003 * abrégé * * Paragraph bridging the left and right-hand column; page 2 * * 2. Material and methods * * 3. Results and discussion * * 4. Summary; page 8 * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C08B C02F C01C A61L C01B C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 octobre 2019		Lartigue, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1900325 FA 863506**

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 **28-10-2019**  
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
JP 2007210881 A	23-08-2007	JP 5354141 B2	27-11-2013
		JP 2007210881 A	23-08-2007
-----			