

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 618**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2008 E 08716848 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2126023**

54 Título: **Espuma de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado con partículas sólidas**

30 Prioridad:

15.02.2007 FR 0753286

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.12.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
AREVA NC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUIGNOT, SYLVAIN y
FAURE, SYLVAIN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 525 618 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espuma de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado con partículas sólidas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la descontaminación, del decapado y del desengrasado de superficies. Las superficies que van a tratarse en el marco de la presente invención pueden ser superficies metálicas o no, más o menos accesibles y contaminadas por grasa, por depósitos minerales radioactivos, por una capa de óxido o en la masa.

Así, la presente invención propone una disolución, una composición y una espuma de descontaminación, de decapado y de desengrasado de tales superficies. La composición y la disolución según la presente invención permiten obtener una espuma que puede descontaminar, decapar y/o desengrasar cualquier tipo de superficie y, más particularmente, una espuma que contiene un agente sólido estabilizador tal como partículas sólidas. La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación de dicha espuma y a su uso.

Estado de la técnica anterior

En el estado de la técnica se conocen numerosas composiciones de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado para el tratamiento de superficies. Estas composiciones pueden presentarse tanto en forma de geles como de espumas.

La solicitud de patente US 2003/0078180 propone una espuma estabilizada mediante la adición de polímeros como agentes estabilizadores de espuma. Determinadas composiciones de espuma descritas en esta solicitud contienen partículas sólidas como partículas de sílice pirogénica.

Los trabajos anteriores del solicitante permitieron concretamente preparar una espuma de descontaminación gelificada (o viscosificada) que contiene del 0,2 al 2% en peso de agente(s) tensioactivo(s) orgánico(s) espumante(s), del 0,1 al 1,5% en peso de agente gelificante y de 0,2 a 7 M de ácido(s) o de base(s) inorgánico(s) de descontaminación radiactiva. Una espuma gelificada de este tipo se describe en la solicitud internacional WO 2004/008463. Esta espuma presenta numerosas ventajas con respecto a composiciones y, especialmente, con respecto a composiciones de descontaminación del estado de la técnica. Estas ventajas son concretamente una vida útil aumentada, una mejor eficacia en el tratamiento de superficies y una disminución de la cantidad de efluentes producidos.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una espuma que presente propiedades mejoradas aún más con respecto a las espumas descritas en la solicitud internacional WO 2004/008463. Las mejoras se refieren, especialmente, a la cantidad de tensioactivo(s) necesario(s) para formar un volumen dado de espuma, la cantidad de gelificante para estabilizar la espuma y el tratamiento de los productos obtenidos al final de la vida de la espuma una vez que se ha efectuado la descontaminación, el decapado y/o el desengrasado.

Exposición de la invención

Así, los trabajos del solicitante permitieron preparar una espuma útil en la descontaminación, el decapado y el desengrasado de superficies que presenta no solamente las propiedades de las espumas gelificadas del estado de la técnica (como una vida útil aumentada, una mejor eficacia en el tratamiento de superficies y una disminución de la cantidad de efluentes producidos) sino también las mejoras descritas anteriormente. Este objetivo se logra por medio de una espuma estabilizada que comprende un agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas.

En efecto, la espuma estabilizada según la presente invención presenta una vida útil importante, comprendida entre 1 y 24 horas, lo que garantiza un tiempo de contacto prolongado con la superficie que va a tratarse y un mantenimiento sobre esta superficie de una espuma que presenta una determinada humedad. Estas ventajas son particularmente interesantes cuando la superficie que va a tratarse comprende puntos calientes. La duración de vida de la espuma estabilizada según la invención permite obtener una eficacia de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado importante y encontrar las mismas eficacias de descontaminación que en el caso de lavado mediante disoluciones descontaminantes.

Además, en el caso de la descontaminación mediante proyección de una espuma estabilizada según la invención sobre superficies, la prolongación de la vida útil de esta espuma permite reducir las cantidades proyectadas, lo que es particularmente ventajoso.

La espuma está constituida por una dispersión de burbujas de aire en líquido y se caracteriza a menudo por su expansión (F), definida, en las condiciones normales de temperatura y de presión, por la siguiente relación:

$$F = V_{\text{espuma}}/V_{\text{líquido}} = (V_{\text{gas}} + V_{\text{líquido}})/V_{\text{líquido}}$$

La espuma estabilizada según la invención presenta expansiones iniciales a la salida del generador del orden de 5 a 20 y, en el caso de la descontaminación nuclear, de 10 a 15, lo que permite tratar un gran volumen (por ejemplo, de 100 m³) con menos de 10 m³ de líquido.

5 Finalmente, tras el drenaje natural de la espuma, el líquido contaminado se recupera y la pared se enjuaga con muy poca cantidad de agua (aproximadamente 1 l/m²). De ese modo, se produce poca cantidad de efluentes líquidos, lo que permite una simplificación en cuanto a la cadena global de tratamiento consiguiente (ha de realizarse menos evaporación para alcanzar las especificaciones de los bultos de almacenamiento).

10 Por otra parte, la espuma estabilizada según la invención permite, como las espumas gelificadas descritas en la solicitud internacional WO 2004/008463, eliminar la radiactividad de instalaciones inaccesibles, de tamaño importante, o de geometría compleja, mediante llenado (acción "estática"), mediante circulación o mediante pulverización sobre una superficie accesible.

15 Para tratar, por ejemplo, las superficies internas de cubas de producto de fisión de grandes volúmenes (de 20 a 100 m³), en las que la tasa de dosis es muy importante (hasta 40 Gy/h) y las posibilidades de acceso reducidas, se recomienda particularmente el uso de una espuma descontaminante que llena la cuba. En efecto, la espuma limita los volúmenes muertos de líquido, al ocupar todo el espacio y al humedecer todas las superficies como los serpentines de enfriamiento y otros aparatos en el medio o en el techo de la cuba.

La introducción de un agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas en la espuma según la invención presenta, además de las ventajas expuestas anteriormente, las siguientes ventajas originales e inesperadas:

25 - la disminución, incluso la supresión, de la cantidad de tensioactivos necesarios para formar un volumen dado de espuma,

30 - la disminución, incluso la supresión, de la cantidad de gelificante orgánico biodegradable utilizada de manera clásica,

- la posibilidad de sorción de entidades químicas, tales como contaminantes o radioelementos, que se desprenden de la superficie que va a tratarse,

35 - el tratamiento de los productos al final de la vida de la espuma una vez que se ha efectuado la descontaminación, el decapado y/o el desengrasado.

En efecto, la espuma estabilizada según la invención puede estabilizarse únicamente mediante las partículas minerales y orgánicas que contiene. Las cantidades de reactivos necesarios para la mineralización del efluente líquido generado y la duración del tratamiento (coste) se reducen de este modo.

40 Cuando la espuma estabilizada según la presente invención contiene además un gelificante (o viscosificante) estabilizador orgánico clásico de la técnica anterior, la cantidad de dicho gelificante es menor gracias a la acción compensadora de las partículas. Este aumento compensador de estabilidad aportado por las partículas proviene o bien de la obstrucción de los canales de flujo en la espuma que retarda el drenaje del líquido, o bien, para concentraciones importantes en partículas (y dependiendo de la naturaleza de la partícula y del medio espumante), por una viscosificación propiamente dicha del líquido.

50 El agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas de la espuma estabilizada según la invención puede colocarse en las interfases gas/líquido sustituyendo en parte a los tensioactivos espumantes, lo que permite una disminución de la cantidad de tensioactivo usada.

55 El agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas puede captar entidades químicas y concretamente los elementos desprendidos de la superficie que va a tratarse. Esta captura puede consistir en una sorción clásica (si las partículas sólidas están presentes en la disolución). En el marco de la descontaminación de instalaciones nucleares, los factores de descontaminación obtenidos con tales partículas son a menudo superiores a 100. Por otra parte, la sorción se efectúa en la espuma y puede también continuar en el líquido drenado.

60 Además, tras el drenado, las partículas sólidas, hayan captado o no entidades químicas, se recuperan fácilmente, por ejemplo, mediante decantación o filtración.

La presente invención se refiere por tanto a una espuma estabilizada constituida por una disolución acuosa espumante que contiene:

65 - de 0,1 a 7 moles de uno o más reactivos de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado por litro de disolución, y

- del 0,01 al 25% en peso de un agente sólido estabilizador con respecto al peso total de la disolución, siendo dicha espuma estabilizada tal como se define en las reivindicaciones 1 a 6.

5 Por "agente sólido estabilizador" se entiende en el marco de la presente invención cualquier sustancia sólida que, incorporada a la disolución acuosa espumante, permite mejorar la estabilidad de la espuma obtenida a partir de esta última. El efecto de estabilización obtenido puede conllevar no solamente la formación de un gran volumen de espuma sino también conducir a una mayor persistencia de la espuma formada.

10 El agente sólido estabilizador en el marco de la presente invención puede ser un único agente sólido estabilizador o una mezcla de agentes sólidos estabilizadores de naturaleza idéntica o diferente. Ventajosamente, el agente sólido estabilizador puesto en práctica en el marco de la presente invención se presenta en forma de partículas sólidas. Pueden utilizarse, en la presente invención, partículas sólidas de naturaleza idéntica o mezclas de partículas sólidas de naturaleza diferente.

15 La espuma estabilizada constituida por una disolución acuosa espumante objeto de la presente invención contiene al menos un agente sólido sorbente.

20 En un modo de realización de la presente invención, se añade a un agente sólido estabilizador, un agente sólido que presente propiedades de sorción. Así, en este caso, se prevé concretamente el uso de una mezcla que comprende una mezcla que comprende al menos un agente sólido estabilizador y al menos un agente sólido sorbente. Las definiciones a continuación referentes a agente sólido estabilizador (partículas sólidas, naturaleza y forma) también se aplican a los agentes sólidos sorbentes.

25 Los ferrocianuros de níquel ppFeNi sorbentes de cesio son un ejemplo de agente sólido con propiedades de sorción. Las partículas de sílice coloidal de diámetro de 650 nm, a 54 g/l, e injertadas con aminopropiltriethoxisilano a razón de 15 moléculas por nm² son un ejemplo de agente sólido con propiedades espumantes.

30 El agente sólido estabilizador tal como las partículas sólidas está presente, en la disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención, en un contenido que va del 0,01% al 25%, concretamente del 0,05% al 10% en peso, en particular del 0,1% al 5% en peso y más particularmente del 0,5% al 3% en peso, con respecto al peso total de la disolución. Cuando se añaden agentes sólidos sorbentes además de los agentes sólidos puramente estabilizadores, el porcentaje en peso total de agentes sólidos es inferior o igual al 30%.

35 El agente sólido estabilizador tal como las partículas sólidas puede ser de forma esférica o perfectamente cualquiera y presentar una distribución de tamaño monodispersa o polidispersa. Ventajosamente, las partículas sólidas tienen dimensiones características comprendidas entre 2 nm y 200 µm y concretamente entre 5 nm y 30 µm.

40 El agente sólido estabilizador se presenta en forma de partículas híbridas mineralo-orgánicas. El carácter híbrido consiste en un núcleo mineral y una superficie 1 orgánica.

Además, las partículas sólidas puestas en práctica en la presente invención, minerales y orgánicas tal como se explicó anteriormente, presentan una superficie hidrófoba homogénea.

45 Finalmente, las partículas sólidas según la invención se funcionalizan mediante injerto de moléculas orgánicas. Las moléculas orgánicas que van a injertarse sobre las partículas sólidas según la invención presentan la ventaja de modificar o mejorar el carácter hidrófobo de dichas partículas. El experto en la técnica conoce diferentes moléculas orgánicas que pueden usarse para obtener este resultado.

50 Se enumeran a continuación diferentes tipos de partículas sólidas conocidas y facilitadas a modo de ejemplos no limitativos.

55 Entre las partículas sólidas minerales según la invención se encuentran partículas de ácido fosfotúngstico, de ferrocianuro de níquel, de óxido, de hidróxido, de carbonato, de sulfato, de nitrato, de oxalato y/o de titanato de una o más (por ejemplo, un óxido mixto de aluminosilicato) especie(s) elegida(s) de los metales alcalinos (por ejemplo, Na₂O.Al₂O₃.4SiO₂), alcalinotérreos (por ejemplo, CaO.Fe₂O₃, CaCO₃, BaSO₄, BaTiO₃, Ca₃(PO₄)₂), de transición (por ejemplo, TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, MnO₂), y de los metaloides (por ejemplo, SiO₂). Tales partículas sólidas están disponibles concretamente de ACROS ORGANICS.

60 Ventajosamente, como partículas sólidas minerales sorbentes de los radioelementos y que pueden usarse en el marco de la presente invención pueden citarse partículas de Ca₃(PO₄)₂, de CaCO₃, de MnO₂, de ácido fosfotúngstico (H₃PO₄.12WO₃.xH₂O) y de ferrocianuro de níquel (ppFeNi). En efecto, el estroncio se capta en medio básico (pH > 11) por Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ o incluso MnO₂. El cesio se capta en medio ácido por el ácido fosfotúngstico (H₃PO₄.12WO₃.xH₂O), y en medio moderadamente básico (pH < 10) por ferrocianuro de níquel ppFeNi. Aparte del ferrocianuro de níquel, formado *in situ* mediante la reacción entre el ferrocianuro de potasio y el sulfato de níquel, todos estos reactivos están disponibles por ejemplo de ACROS ORGANICS.

Las partículas completamente orgánicas se componen de polímeros o copolímeros termoplásticos y/o termoendurecibles y/o incluso de biopolímeros.

5 Ventajosamente, las partículas sólidas orgánicas son partículas sólidas de polímeros o copolímeros termoplásticos de las siguientes familias:

Tabla 1: Polímeros que componen las partículas orgánicas usadas

Familia de polímeros	Ejemplos	Proveedor
Poliolefinas	<i>polietileno</i>	Acros Organics
Compuestos polivinílicos	<i>poli(alcohol vinílico)</i>	Acros Organics
Compuestos polivinilidénicos	<i>poli(cloruro de vinilideno)</i>	Aldrich
Compuestos poliestirénicos	<i>poliestireno</i>	Aldrich
Compuestos acrílicos/metacrílicos	<i>poli(metacrilato de metilo)</i>	Acros Organics
Poliamidas	<i>poli(caprolactama)</i>	Acros Organics
Poliésteres	Politereftalatos	Acros Organics
	Policarbonatos	Acros Organics
Poliéteres	<i>polioxietileno</i>	Acros Organics
Poli(arilensulfonas)	<i>polisulfonas</i>	Aldrich
Polisulfuros	<i>poli(sulfuro de fenileno)</i>	Solvay
Compuestos polifluorados	<i>politetrafluoroetileno</i>	Acros Organics
Compuestos celulósicos	<i>acetato de celulosa</i>	Acros Organics
Poli(ariletercetonas)	<i>poli(etercetona)</i>	Solvay
Poliamidas		Aldrich
Polieterimidias		Aldrich

10 A esta lista se suman las familias de los polímeros o copolímeros termoendurecibles, tales como los aminoplastos (resinas de urea-formol), los poliuretanos, los poliésteres insaturados, los fenoplastos (resinas de fenol-formol), los polisiloxanos, las resinas epoxídicas, compuestos alílicos y ésteres vinílicos, las resinas alquídicas (resinas gliceroftálicas), las poliureas, los poliisocianuratos, las poli(bismaleimidias) y los polibencimidazoles. Las partículas
 15 provenientes de estos polímeros pueden sintetizarse mediante polimerización radicalaria, aniónica o catiónica, policondensación, copolimerización/coplicondensación, por vía térmica, fotoquímica, radioquímica, y esto en emulsión, en suspensión y mediante precipitación. Los precursores de base de estos polímeros están disponibles de ALDRICH, ACROS ORGANICS, FLUKA y ARKEMA.

20 Finalmente, a esta lista se suman los biopolímeros, tales como los biopolímeros microbianos (polihidroxialcanoatos y derivados), los biopolímeros provenientes de plantas (por ejemplo, almidón, celulosa, lignina y derivados), y los biopolímeros provenientes de la polimerización química de entidades biológicas (compuestos polilácticos).

25 Las partículas sólidas orgánicas pueden estar constituidas también por copolímeros que contienen los motivos de monómeros base de los polímeros anteriores, como por ejemplo copolímeros poli(cloruro de vinilideno)-co-poli(cloruro de vinilo), o incluso poli(estireno/acrilonitrilo).

Las partículas sólidas híbridas orgánicas/minerales pueden tener una superficie de la que al menos una parte es mineral y un núcleo orgánico, o a la inversa. Ventajosamente, estas partículas híbridas mineralo-orgánicas presentan

30 - o bien un núcleo orgánico constituido por al menos un compuesto químico elegido de los compuestos que pueden usarse para las partículas sólidas orgánicas descritas anteriormente y una superficie de la que al menos una parte es mineral y está constituida por al menos un compuesto químico elegido de los compuestos que pueden usarse para las partículas sólidas minerales descritas anteriormente,

35 - o bien un núcleo mineral constituido por al menos un compuesto químico elegido de los compuestos que pueden usarse para las partículas sólidas minerales descritas anteriormente y una superficie de la que al menos una parte es orgánica y está constituida por al menos un compuesto químico elegido de los compuestos que pueden usarse para las partículas sólidas orgánicas descritas anteriormente.

La presente invención describe tanto las partículas híbridas con un núcleo orgánico y de las que toda la superficie es mineral (o a la inversa, a saber un núcleo mineral y toda la superficie orgánica) como las partículas híbridas que tienen un núcleo orgánico (o mineral) y cuya superficie presenta una parte mineral hidrófila y una parte orgánica hidrófoba. Este último tipo de partículas que corresponde concretamente a partículas anfífilas que son también híbridas se describe en Reculosa S., Poncet-Legrand C. - Hybrid dissymmetrical colloidal particles - Chem. Mater. 2005, 17, 3338-3344. Las partículas híbridas pueden presentar una parte de superficie orgánica y una parte de superficie mineral.

Estas partículas híbridas pueden, por ejemplo, prepararse mediante crecimiento epitaxial en fase de vapor (o deposición química en fase de vapor) o líquida (mediante precipitación química de una capa mineral sobre una partícula orgánica). En este último caso pueden citarse las partículas híbridas de poliestireno (o poliisopreno) recubiertas de TiO_2 o SiO_2 descritas en el patente n.º EP 1 053 277. Las partículas de configuración inversa (núcleo mineral y superficie orgánica) pueden formarse fácilmente mediante revestimiento de las partículas minerales mediante los polímeros detallados anteriormente.

Por otro lado, estas técnicas de síntesis permiten formar partículas minerales u orgánicas heterogéneas anfífilas.

Finalmente, las partículas híbridas pueden ser también, por ejemplo, partículas de sílice mesoporosa sobre la superficie de las cuales se injertan moléculas orgánicas extractantes o complejantes tales como ligandos polidentados (por ejemplo, EDTA - ácido etilendiaminotetraacético), calixarenos o éteres corona.

La disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención comprende un agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado. Un agente de este tipo se elige según el uso al que esté destinado la espuma. Cuando la espuma es una espuma de descontaminación, el agente activo se elige concretamente en función de la naturaleza de la contaminación y de la superficie que va a descontaminarse.

Ventajosamente, el agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado se elige de un ácido o una mezcla de ácidos, una base o una mezcla de bases, un oxidante (por ejemplo, H_2O_2), un reductor, un desinfectante, un antioxidante, un antiséptico, etc. El experto en la técnica sabrá elegir el agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado según el tratamiento que vaya a efectuarse.

Más particularmente, el agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado puede elegirse de un ácido mineral u orgánico ("espuma ácida"), una base mineral ("espuma alcalina"), un agente oxidante ("espuma oxidante") o sus mezclas y, especialmente, una mezcla de ácido-oxidante o una mezcla de base-oxidante. Así, en el marco de un tratamiento de descontaminación según la presente invención, una espuma ácida o alcalina podrá presentar, o bien propiedades de disolución de depósitos radioactivos irradiantes, por ejemplo para la eliminación de contaminaciones no fijadas sobre una superficie, o bien propiedades de corrosión controlada de la superficie para una contaminación fijada sobre la misma.

Según una primera variante, el agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado es un ácido mineral elegido de ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido ascórbico y sus mezclas. Según la invención, el ácido está presente ventajosamente a una concentración de 0,1 a 7 moles, concretamente de 0,2 a 6 moles, en particular de 0,5 a 5 moles y más particularmente de 1 a 4 moles. Estos intervalos de concentración se refieren evidentemente a la concentración de iones H^+ dada por la preparación de 1 litro de disolución espumante.

Según una segunda variante, el agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado es una base mineral elegida de sosa, potasa, carbonato de sodio o de potasio y sus mezclas. Según la invención, la base está presente ventajosamente a una concentración inferior a 4 mol.l^{-1} , oscilando preferiblemente entre 0,5 y $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Estos intervalos de concentración se refieren evidentemente a la concentración de iones OH^- dada por la preparación de 1 litro de disolución espumante.

La disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención puede comprender además un agente tensioactivo, un agente oxidante mineral, un agente complejante y/o un agente gelificante orgánico.

En efecto, la disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención puede comprender al menos un agente tensioactivo y, más particularmente, un solo agente tensioactivo o una mezcla de al menos dos agentes tensioactivos elegido(s) de los tensioactivos espumantes no iónicos, los tensioactivos espumantes aniónicos o catiónicos, los tensioactivos anfóteros, los tensioactivos de estructura de tipo Bolaforme, los tensioactivos de estructura de tipo Gemini y los surfactantes poliméricos. Más particularmente, la espuma estabilizada según la invención puede comprender un solo agente tensioactivo o una mezcla de al menos dos agentes tensioactivos elegido(s) de los alquilpoliglucósidos, las sulfobetaínas, las alcanolamidas, los tensioactivos de copolímeros de bloque (tales como los copolímeros de bloque a base de óxido de etileno o de propileno), los alcoholes etoxilados y los óxidos de amina.

En una primera variante de la presente invención, el agente tensioactivo puesto en práctica es un tensioactivo no iónico espumante. Un tensioactivo no iónico espumante de este tipo se describe en la solicitud internacional WO 2004/008463. Se elige, por ejemplo, de la familia de los alquilpoliglucósidos o de los alquilpolieterglucósidos, derivados naturales de la glucosa y biodegradables. Estos son, por ejemplo, "ORAMIX CG-110" de la empresa SEPPIC, o incluso "Glucopon 215 CS" de la empresa COGNIS.

En una segunda variante de la presente invención, el agente tensioactivo puesto en práctica es un tensioactivo anfótero, por ejemplo de la familia de las sulfobetainas o de las alquilamidopropilhidroxi-sulfobetainas, como "AMONYL 675 SB" comercializado por la empresa SEPPIC, o de la familia de los óxidos de amina como "AROMOX MCD-W", óxido de cocodimetilamina comercializado por la empresa AKZO NOBEL.

En la disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención, el agente tensioactivo está presente a razón del 0,01 al 2% en peso, concretamente del 0,1 al 1,8% en peso, en particular del 0,2 al 1,5% en peso, y especialmente del 0,5 al 1% en peso con respecto al peso total de la disolución.

Además, la disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención puede contener también un agente oxidante mineral, ventajosamente elegido de permanganato de potasio, sales de cerio (IV), dicromato de potasio y sus mezclas. Según la invención, la concentración de agente oxidante en la disolución espumante es inferior o igual a 1 M, concretamente comprendida entre 0,05 y 0,5 M, en particular comprendida entre 0,1 y 0,4 M y más particularmente comprendida entre 0,2 y 0,3 M.

Además, la disolución acuosa espumante que constituye la espuma estabilizada según la invención puede contener también un agente complejante ventajosamente elegido de los carbonatos y los ligandos polidentados tales como EDTA a concentraciones inferiores o iguales a 1 M, concretamente comprende entre 0,01 y 0,5 M, en particular comprende entre 0,02 y 0,1 M y más particularmente comprende entre 0,05 y 0,1 M.

Finalmente, según la presente invención, la disolución espumante que constituye la espuma estabilizada puede comprender, además de los componentes citados anteriormente, un agente gelificante (o viscosificante) orgánico en un contenido inferior o igual al 0,05% en peso, concretamente inferior o igual al 0,04% en peso y en particular inferior o igual al 0,02% en peso con respecto al peso total de la disolución.

Este agente gelificante es ventajosamente un agente gelificante biodegradable, más particularmente, elegido de los poliholósidos heterogéneos tales como las pectinas, los alginatos, los agares, los carragenanos, la goma garrofín, la goma guar y la goma xantana.

La espuma estabilizada según la presente invención puede prepararse de diferentes modos. La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una espuma estabilizada tal como se definió anteriormente.

En un primer modo de realización de este procedimiento de preparación, los diferentes componentes de la disolución acuosa espumante que constituye dicha espuma, es decir, el agente activo de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado, el agente sólido estabilizador y, eventualmente, el agente tensioactivo, el agente oxidante, el agente complejante, el agente gelificante y/o el agente sólido sorbente se mezclan entre sí para formar una disolución acuosa antes de la generación de la espuma. La introducción de estos diferentes componentes en la mezcla puede realizarse en cualquier orden. En caso de particularidades en la introducción de estos agentes, el experto en la técnica sabrá elegir, gracias a estos conocimientos, el orden de introducción en función de los agentes puestos en práctica.

En un segundo modo de realización de este procedimiento de preparación, los diferentes componentes de la disolución acuosa espumante que constituye dicha espuma, es decir, el agente activo de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado y, eventualmente, el agente tensioactivo, el agente sólido estabilizador, el agente sólido sorbente, el agente oxidante, el agente complejante y/o el agente gelificante se mezclan entre sí, aportándose la totalidad o parte del agente sólido estabilizador y/o la totalidad o parte del agente sólido sorbente directamente en el gas para formar un humo que entra en contacto con el líquido espumante y generar la espuma.

En una primera alternativa de este segundo modo de realización del procedimiento de preparación según la invención, el agente sólido estabilizador no está presente en la mezcla acuosa inicial y sólo lo aporta el gas.

En una segunda alternativa de este segundo modo de realización del procedimiento de preparación según la invención, el agente sólido estabilizador no se aporta sólo directamente por el gas sino que también está presente en la mezcla acuosa como en las condiciones tales como las presentadas en el primer modo de realización del procedimiento de preparación (es decir, agente sólido estabilizador mezclado con otros componentes o producido *in situ* durante el mezclado).

Las mismas alternativas que las descritas anteriormente para el agente sólido estabilizador se aplican al agente sólido sorbente.

No obstante, con el fin de evidenciar mejor las diferentes alternativas previstas por lo que respecta a los procedimientos de preparación de la espuma estabilizada según la presente invención, la tabla 2 a continuación recupera las diferentes posibilidades cuando la espuma estabilizada comprende además de un agente sólido estabilizador al menos un agente sólido sorbente. En la tabla 2 a continuación, se entiende:

- 5 - por "estabilizador", un agente sólido estabilizador, un agente sólido estabilizador espumante, un agente sólido estabilizador sorbente, un agente sólido estabilizador, espumante y sorbente o sus mezclas;
- 10 - que un tipo de agente sólido (es decir o bien estabilizador, o bien espumante y/o bien sorbente) citado dos veces en una línea de la tabla 2 puede ser idéntico o diferente.

Tabla 2

Mezcla acuosa	Gas
- estabilizador - sorbente	
	- estabilizador - sorbente
- estabilizador	- sorbente
- sorbente	- estabilizador
- estabilizador	- sorbente
- sorbente	
- estabilizador - sorbente	- estabilizador
- estabilizador	- estabilizador - sorbente
- sorbente	- estabilizador - sorbente
- estabilizador - sorbente	- estabilizador - sorbente

15 En los diferentes procedimientos de preparación descritos anteriormente, la espuma puede generarse mediante cualquier sistema de generación de espuma de la técnica anterior y conocido por el experto en la técnica. Se trata de cualquier dispositivo que garantice la mezcla gas-líquido, concretamente mediante agitación mecánica, mediante borboteo, mediante mezcladora estática que contiene bolas o no, dispositivos descritos en la patente FR-A-2817170, o dispositivos que usan una boquilla de proyección o de pulverización, etc.

20 La presente invención se refiere también al uso de una espuma estabilizada tal como se definió anteriormente o de una espuma estabilizada preparada según un procedimiento tal como se definió anteriormente para descontaminar, decapar y/o desengrasar una superficie. Ventajosamente, la descontaminación de una superficie se realiza mediante disolución de depósitos de superficie irradiantes o mediante corrosión en algunos milímetros de la pared contaminada. Además, este uso se aplica a la limpieza pero encontrará un interés particular para la
25 descontaminación de superficies metálicas contaminadas o bien por depósitos grasos o minerales radiactivos, o bien por una capa de óxidos. La contaminación también puede localizarse en una capa de varias decenas o centenas de micrómetros en la masa del material que va a tratarse.

30 Este uso se aplica perfectamente bien a la descontaminación de instalaciones nucleares de grandes volúmenes y/o a geometrías complejas o inaccesibles y para las que las cantidades de reactivos químicos y de efluentes líquidos últimos que van a tratarse son importantes.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado de una superficie que comprende las etapas que consiste en:

- 35 a) preparar una espuma estabilizada según los procedimientos de preparación definidos anteriormente,
- b) aplicar la espuma estabilizada obtenida en la etapa (a) sobre la superficie que va a tratarse.
- 40 De modo ventajoso, en la etapa (b) del procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado de una superficie, la espuma estabilizada se usa de manera estática, pseudoestática (o en ciclos de subida-reposo), en circulación o en pulverización.

Según la invención, el procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado de una superficie también puede incluir una etapa complementaria que consiste en recuperar la espuma y/o el líquido que constituye la espuma tras su drenaje.

5 En una primera variante, esta etapa complementaria consiste en recuperar mediante succión o aspiración la espuma que no ha terminado de drenar. La espuma se envía entonces a un dispositivo de recuperación del agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas que contiene, por ejemplo a un filtro de partículas.

10 En una segunda variante, esta etapa complementaria consiste en recuperar el líquido que constituye la espuma tras su drenaje, para separar el agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas del líquido. Esta separación puede realizarse ventajosamente mediante decantación precedida o no por una floculación, centrifugación, filtración, o cualquier otro dispositivo que permita recuperar un sólido disperso en un líquido. El agente sólido estabilizador de tipo partículas sólidas así recuperado del líquido drenado puede entonces:

15 - o bien reutilizarse en el procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado (reciclado),

- o bien regenerarse concretamente mediante desorción de las entidades químicas captadas,

20 - o bien eliminarse mediante vitrificación, bituminización o incineración.

Según la invención, el efluente carente del agente sólido estabilizador recuperado tras la etapa de separación tal como se definió anteriormente presenta una contaminación y una capacidad de espumado menores. En efecto, tales ventajas se obtienen gracias a las propiedades de espumación y de sorción de los agentes sólidos presentes en la espuma de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado según la invención. El efluente así recuperado puede tratarse, eventualmente tras una etapa de mineralización, vitrificarse o bituminizarse más fácilmente.

25 Los diferentes técnicas puestas en práctica durante el procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado según la invención tales como la bituminización, la vitrificación, la centrifugación, la filtración, etc. son técnicas bien conocidas por el experto en la técnica.

Otras características y ventajas de la presente invención se desprenderán todavía tras la lectura de los ejemplos a continuación facilitados a modo ilustrativo y no limitativo y que hacen referencia a las figuras adjuntas.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 presenta los aparatos utilizados para generar espumas según la invención o del estado de la técnica y de las que se cuantifica el drenaje mediante mediciones de turbidez a lo largo del tiempo.

40 La figura 2 presenta las cinéticas de drenaje obtenidas con las espumas ácidas fosfonítricas del estado de la técnica. Más particularmente, la figura 2 presenta la evolución a lo largo del tiempo de las alturas normalizadas de líquido en el fondo de la probeta, para espumas del estado de la técnica (espumas ácidas fosfonítricas que contienen 1, 2 ó 3 g/l de goma xantana o 0 g/l de partículas de sílice) y espumas ácidas fosfonítricas, es decir, que contienen 10, 15 ó 20 g/l de partículas de sílice.

45 La figura 3 presenta las cinéticas de drenaje obtenidas con las espumas alcalinas del estado de la técnica. Más particularmente, la figura 2 presenta la evolución a lo largo del tiempo de las alturas normalizadas de líquido en el fondo de la probeta, para una espuma alcalina del estado de la técnica que contiene 1 g/l de goma xantana y para una espuma alcalina que contiene 10 g/l de partículas de sílice.

50 **Ejemplo 1: Comparación de las cinéticas de drenaje de espumas viscosificadas y de espumas con partículas (a título comparativo)**

55 *1. Espumas ácidas fosfonítricas*

Se estudiaron las propiedades de drenaje de las espumas fosfonítricas preparadas:

60 - a partir de una disolución espumante de GLUCOPON 215 CS (empresa COGNIS) a 1,5 M de H₃PO₄, 1,5 M de HNO₃ y que contienen un viscosificante orgánico biodegradable, goma xantana;

- a partir de una disolución espumante que contiene las mismas concentraciones de tensioactivo y de ácido, pero en las que el agente viscosificante se sustituye por partículas de Aerosil 380[®] a concentraciones de 0, 10, 15 y 20 g/l. Las partículas de Aerosil 380[®] comercializadas por DEGUSSA (o STOCHEM) son partículas de sílice pirogénica hidrófila que presentan una superficie específica de 380 m²/g ± 30 m²/g.

65 Se utilizaron estas disoluciones espumantes para generar espumas de expansión controlada con la ayuda de un

generador estático que contenía bolas de vidrio, según el protocolo detallado en la figura 1.

Las disoluciones preparadas son todavía muy espumantes por lo que se prepararon de este modo espumas con una expansión del orden de 10.

5 La cinética del drenaje de estas espumas se sigue mediante la lectura de turbidimetría de las espumas en función del tiempo. El principio de esta medición se basa en la diferencia de comportamiento de una espuma y de un líquido cuando se iluminan por un haz luminoso del infrarrojo cercano: la espuma lo refleja mientras que el líquido lo transmite. Así la aparición del líquido en el fondo de los tubos de muestra que contienen las espumas se traduce en una señal que aumenta con el tiempo.

La figura 2 presenta la evolución a lo largo del tiempo de las alturas de líquido en el fondo de la probeta, para espumas que contienen 1, 2 ó 3 g/l de goma xantana y 0, 10, 15 ó 20 g/l de partículas de sílice.

15 La adición de aproximadamente 10 g/l de sílice permite obtener un tiempo de retardo en el drenaje del orden de 8 min y es incluso posible obtener tiempos del orden de 30 minutos para una concentración de 20 g/l. A modo de comparación, la espuma cuya disolución de base contiene 1 g/l de goma xantana presenta un tiempo de retardo de aproximadamente 2 minutos.

20 Las partículas de sílice introducidas cumplen por tanto perfectamente con su papel de estabilizador de la espuma.

II. *Espumas alcalinas*

25 También se estudió, con el mismo dispositivo experimental, las propiedades de drenaje de dos espumas alcalinas compuestas por hidrogenocarbonato de sodio NaHCO₃ a 1 M.

Una de las disoluciones contiene partículas de sílice Aerosil 380 a 10 g/l y la otra contiene goma xantana a 1 g/l. El tensioactivo espumante es, en ambos casos, GLUCOPON 215 CS (empresa COGNIS) a razón de 10 gramos de materia activa por litro.

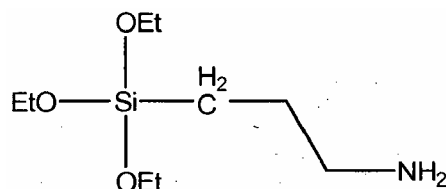
30 La figura 3 presenta la evolución a lo largo del tiempo de las alturas de líquido en el fondo de la probeta, para la espuma alcalina que contiene 1 g/l de goma xantana o 10 g/l de partículas de sílice.

35 Tal como se muestra en la figura 3, la adición de partículas sólidas a la formulación de la espuma alcalina conlleva también en este caso una clara estabilización de la misma. Esta estabilización es, por otra parte, más pronunciada que en el caso de las espumas ácidas, porque 10 g/l de Aerosil corresponden a aproximadamente 2 g/l de goma xantana.

Ejemplo 2: Comparación de las alturas de espumas formadas con diferentes tipos de partículas

40 Se estudió la capacidad de espumación de suspensiones de partículas que no contienen ningún agente tensioactivo molecular.

45 Las partículas estudiadas tienen todas un núcleo de sílice. Se sintetizan mediante el método desarrollado por Kang *et al.* Algunas presentan una superficie funcionalizada y saturada mediante aminopropiltriethoxisilano (APTES), lo que refuerza su hidrofobia.



Fórmula de APTES

50 Los sistemas estudiados son:

	Concentración	Funcionalización	Tamaño medio
Agua	/	/	/
Agua + Aerosil 380 [®] (Comparativo)	20 g.l ⁻¹	/	60 - 600 nm
Agua + SiO ₂ desnuda (Comparativo)	20 g.l ⁻¹	/	700 ± 30 nm

Agua + SiO ₂ + APTES (Invención)	20 g.l ⁻¹	APTES	700 ± 30 nm
--	----------------------	-------	-------------

Las partículas de Aerosil 380[®] se comercializan por STOCHEM. El diámetro de las partículas primarias es de 7 nm. En disolución, la sílice adopta una estructura de agregados fractales de 60 a 600 nm.

- 5 Se determina el tamaño de las partículas de sílice coloidal desnuda o injertada mediante correlación espectroscópica de fotones en un aparato Zetasizer Nano-ZS comercializado por MALVERN.

- 10 Se genera la espuma en una columna análoga a la desarrollada por J.J. Bikerman. Es una columna cilíndrica de vidrio, de una altura de 70 cm y de un diámetro de 3 cm. Está dotada en su base de una frita de tamaño 4, que permite hacer burbujear aire comprimido a 3 bares en la suspensión.

Para cada uno de los experimentos de caracterización, se introducen 30 ml de la suspensión, que anteriormente se hace pasar por ultrasonidos durante 10 minutos. El caudal de aire se establece a 40 l.h⁻¹. Se mide la altura de espuma formada por encima del líquido tras 5 minutos de burbujeo.

- 15 Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Altura de espuma
Agua	0 cm
Agua + Aerosil 20 g.l ⁻¹ (Comparativo)	-1 cm
Agua + SiO ₂ desnuda (Comparativo)	3,5 cm
Agua + SiO ₂ + APTES (Invención)	13,2 cm

- 20 El agua que contiene Aerosil 380[®] no se expande durante el paso de aire. En cambio, se obtiene un inicio de expansión con las partículas coloidales desnudas. Esta expansión se vuelve muy importante cuando se injertan estas mismas partículas.

Por tanto, la funcionalización de la superficie de partículas coloidales favorece la capacidad de espumación de la suspensión.

REIVINDICACIONES

1. Espuma estabilizada constituida por una dispersión de burbujas de aire en una disolución acuosa espumante que contiene:
- 5 - de 0,1 a 7 moles de uno o más reactivos de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado por litro de disolución, y
- 10 - del 0,01 al 25% en peso, con respecto al peso total de la disolución, de partículas sólidas de naturaleza idéntica o de mezclas de partículas sólidas de naturaleza diferente, siendo dichas partículas sólidas partículas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas.
2. Espuma estabilizada según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos partículas sólidas que presentan propiedades de sorción.
- 15 3. Espuma estabilizada según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque las partículas completamente minerales son de ácido fosfotúngstico, de ferrocianuro de níquel, de óxido, de hidróxido, de carbonato, de sulfato, de nitrato, de oxalato y/o de titanato de una o más especies(s) elegida(s) de los metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y de los metaloides.
- 20 4. Espuma estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha disolución acuosa espumante comprende un agente de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado elegido de un ácido o una mezcla de ácidos, una base o una mezcla de bases, un oxidante, un reductor, un desinfectante, un antioxidante, un antiséptico y sus mezclas.
- 25 5. Espuma estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha disolución acuosa espumante comprende además un agente tensioactivo, un agente oxidante mineral, un agente complejante y/o un agente gelificante orgánico.
- 30 6. Espuma estabilizada según la reivindicación 5, caracterizada porque dicha disolución acuosa espumante comprende un solo agente tensioactivo o una mezcla de al menos dos agentes tensioactivos elegido(s) de los tensioactivos espumantes no iónicos, los tensioactivos espumantes aniónicos o catiónicos, los tensioactivos anfóteros, los tensioactivos de estructura de tipo Bolaforme, los tensioactivos de estructura de tipo Gemini y los surfactantes poliméricos.
- 35 7. Procedimiento de preparación de una espuma estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente activo de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado, las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas y, eventualmente, el agente tensioactivo, el agente oxidante, el agente complejante, el agente gelificante y/o las partículas sólidas que presentan propiedades de sorción según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores se mezclan entre sí antes de la generación de la espuma.
- 40 8. Procedimiento de preparación de una espuma estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente activo de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado y, eventualmente, el agente tensioactivo, las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas, las partículas sólidas que presentan propiedades de sorción, el agente oxidante, el agente complejante y/o el agente gelificante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 se mezclan entre sí, aportándose la totalidad o parte de las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas, y/o la totalidad o parte de las partículas sólidas que presentan propiedades de sorción directamente en el gas para formar un humo que entra en contacto con el líquido espumante y generar la espuma.
- 45 50 9. Uso de una espuma estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o de una espuma estabilizada preparada mediante un procedimiento según la reivindicación 7 u 8 para descontaminar, decapar y/o desengrasar una superficie.
- 55 10. Procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado de una superficie que comprende las etapas que consisten en:
- 60 a) preparar una espuma estabilizada mediante un procedimiento según la reivindicación 7 u 8,
- b) aplicar la espuma estabilizada obtenida en la etapa (a) sobre la superficie que va a tratarse.
- 65 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho procedimiento incluye una etapa complementaria que consiste en recuperar la espuma y/o el líquido que constituye la espuma tras su drenaje.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la espuma se recupera mediante succión o aspiración antes de enviarse a un dispositivo de recuperación de las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas, que contiene.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el líquido que constituye la espuma tras su drenaje se recupera con el fin de separar las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas, del líquido.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha separación se realiza mediante decantación precedida o no por una floculación, por centrifugación, por filtración, o por cualquier otro dispositivo que permita recuperar un sólido disperso en un líquido.
- 15 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado porque las partículas sólidas completamente minerales, funcionalizadas mediante injerto de moléculas orgánicas hidrófobas, recuperadas tras la etapa de separación según la reivindicación 14:
- o bien se reutilizan en el procedimiento de descontaminación, de decapado y/o de desengrasado (reciclado),
 - o bien se regeneran concretamente mediante desorción de las entidades químicas captadas,
 - o bien se eliminan mediante vitrificación, bituminización o incineración.
- 20
- 25 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado porque el efluente recuperado tras la etapa de separación según la reivindicación 14 presenta una contaminación y una capacidad de espumación menores.

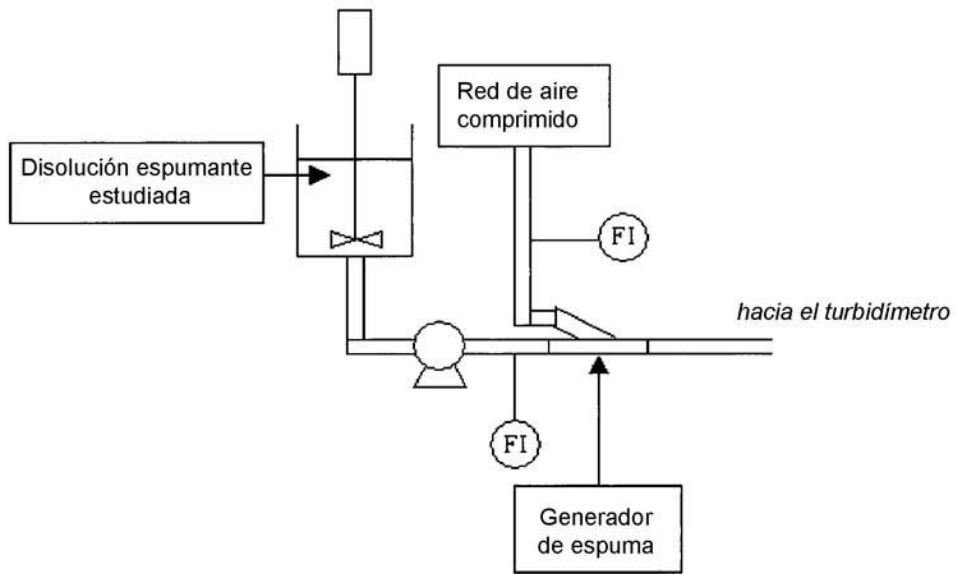


FIG.1

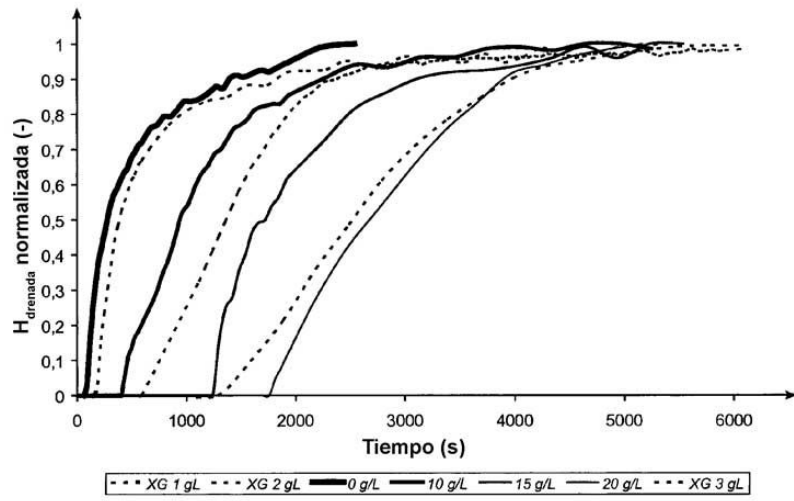


FIG.2

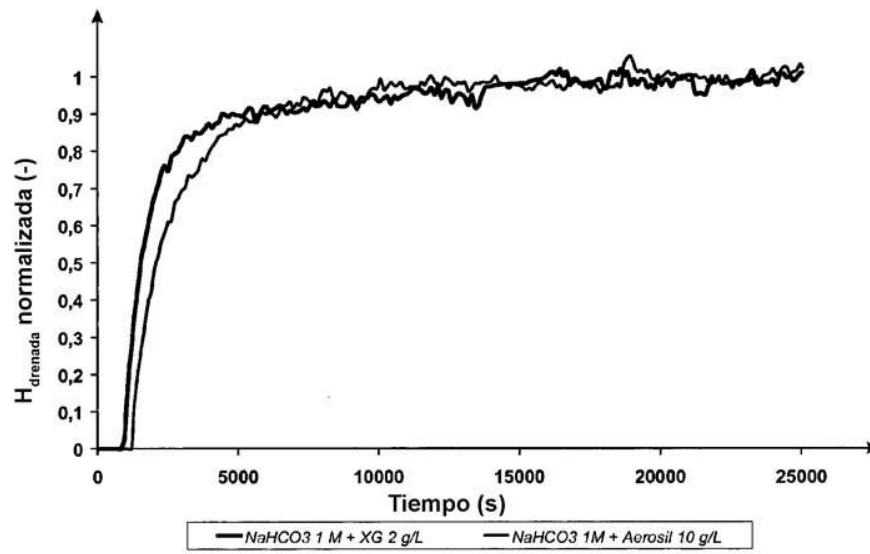


FIG.3