



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 633 489

51 Int. Cl.:

A61L 2/22 (2006.01) A61L 2/23 (2006.01) A01N 25/04 (2006.01) A01N 59/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 27.03.2014 PCT/EP2014/056183

(87) Fecha y número de publicación internacional: 02.10.2014 WO14154818

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.03.2014 E 14717068 (2)

Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.04.2017 EP 2978459

(54) Título: Gel alcalino oxidante de descontaminación biológica y procedimiento de descontaminación biológica de superficies usando este gel

(30) Prioridad:

29.03.2013 FR 1352907

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.09.2017

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%) 25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D" 75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

LUDWIG, AMÉLIE; GOETTMANN, FRÉDÉRIC; FRANCES, FABIEN; LEGOFF, CHARLINE y TANCHOU, VALÉRIE

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

DESCRIPCIÓN

Gel alcalino oxidante de descontaminación biológica y procedimiento de descontaminación biológica de superficies usando este gel

Campo técnico

La presente invención tiene por objeto un gel alcalino oxidante de descontaminación biológica que puede usarse para la descontaminación de superficies.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento de descontaminación biológica de superficies usando este gel.

La invención se aplica a la descontaminación de superficies ensuciadas, contaminadas, mediante agentes 15 biológicos.

El procedimiento según la invención puede aplicarse a cualquier clase de superficie tal como las superficies metálicas, las superficies de materiales de plástico, las superficies de materiales vítreos, las superficies de materiales de cemento tales como las pastas, los morteros y los hormigones; las superficies de ladrillos; las superficies de yeso; las superficies de cerámicas; y las superficies de piedra natural o artificial. Estas superficies pueden estar pintadas o no.

El campo técnico de la invención es el de la descontaminación biológica de superficies contaminadas concretamente por especies biológicas y concretamente especies biológicas tóxicas, por ejemplo de tipo endosporas, toxinas, virus, con vistas a eliminar estas especies cuya presencia sobre estas superficies no es deseable, de estas superficies.

Estado de la técnica anterior

Desde hace algunas décadas, la sucesión de actos terroristas químicos, y más recientemente biológicos, por 30 ejemplo el atentado con gas sarín en el metro de Tokio en 1995 o incluso el carbunco en las cartas del servicio postal estadounidense en los Estados Unidos en 2001, ha incitado a numerosos países a desarrollar medios estratégicos, denominados de intervención tras acontecimientos, para responder eficazmente a las consecuencias de eventuales ataques terroristas que empleen agentes biológicos, químicos o radiológicos.

Siendo esencialmente de naturaleza química a comienzos del siglo XX, los agentes que suponen la amenaza han evolucionado hacia armas de mayores impactos, más sencillas de poner en práctica y sobre todo no detectables antes de la aparición de los primeros síntomas en el organismo.

Por tanto, el miedo se centra actualmente en los ataques terroristas de tipo biológico, concretamente con ayuda de 40 agentes biológicos de clase A, que pueden diseminarse fácilmente, son contagiosos y provocan una morbimortalidad importante. Las especies biológicas patógenas tales como el Bacillus anthracis (enfermedad del carbón o carbunco) o incluso la bacteria Yersinia pestis (peste) se consideran los agentes cuya probabilidad de uso es mayor.

En la hipótesis de un acontecimiento de este tipo, la prioridad para las autoridades es limitar los efectos del ataque sobre la población civil descontaminando rápidamente las infraestructuras expuestas, concretamente civiles, con el 45 fin de evitar una propagación de las especies tóxicas por las instalaciones y los equipos técnicos, tales como los conductos de aireación y los conductos de evacuación de aguas residuales, y restablecer lo más rápidamente posible los edificios para su uso sin que persista ningún riesgo de exposición a las especies tóxicas.

- Esta descontaminación puede pasar por dos etapas sucesivas:
 - la neutralización, incluso la destrucción de la especie tóxica, cuando es posible.
 - la transferencia de la especie tóxica hacia una fase sólida o líquida que permite su eliminación.

De manera general, las técnicas de saneamiento de los materiales contaminados por una contaminación biológica consisten en la puesta en contacto de un líquido que contiene un agente biocida con las superficies contaminadas. La aplicación de la disolución biocida se realiza generalmente mediante pulverización o mediante lavado acoplado o no a un efecto mecánico tal como un cepillado.

En los documentos FR-A1-2962046 y WO-A1-2012/001046 [1] se proporciona un resumen de estas técnicas.

Concretamente se indica que los productos de descontaminación, que se presentan en forma de un gel, generan un residuo sólido y permiten por tanto evitar el uso de disoluciones líquidas para sanear partes de grandes superficies y de geometrías complejas.

2

5

10

20

25

35

50

55

60

Estos geles se ponen generalmente en práctica pulverizándolos sobre la superficie que va a descontaminarse.

Tras un tiempo de contacto del gel con la superficie que va a descontaminarse, equivalente al periodo de evaporación del disolvente, el residuo seco obtenido se elimina mediante cepillado y/o aspiración. El principal interés de estos procedimientos es su aptitud al tratamiento de las grandes superficies y de geometrías accidentadas.

Así, el documento [2] describe una composición de gel que contiene agentes oxidantes para la descontaminación química o biológica de zonas contaminadas. Esta composición se prepara añadiendo agentes espesantes o gelificantes en forma de coloides a una disolución de agente oxidante para formar un gel coloidal viscoso.

Esta disolución puede ser una disolución acuosa u orgánica.

10

15

30

35

Los agentes espesantes o gelificantes pueden elegirse de la sílice, la alúmina, los aluminosilicatos, las mezclas de sílice y de alúmina, y las arcillas tales como la esmectita.

Los agentes oxidantes son concretamente el hipoclorito de sodio, el persulfato de amonio o el peróxido de hidrógeno.

Se menciona que el gel puede ser básico con un pH superior o igual a 12, pero no se proporciona ninguna precisión en cuanto a la naturaleza de la base añadida para obtener un pH de este tipo.

Se indica que estos geles pueden usarse para eliminar agentes biológicos tales como microorganismos como bacterias, hongos, virus y esporas, o agentes químicos tales como los gases neurotóxicos.

A continuación se pulverizan los geles sobre las superficies que van a tratarse, después se recuperan mediante aspiración tras el secado.

Se precisa que un gel oxidante que contiene peroximonosulfato de potasio y el 15% de sílice Cab-O-Sil[®] EH-5 como agente gelificante, destruye los agentes químicos "mostaza", "VX" y "GD" a lo largo del tiempo necesario para llevar el gel hasta sequedad y que el *Bacillus globigii* (BG), que simula carbunco, también se destruye parcialmente por este gel.

Las formulaciones gelificadas desarrolladas por el Lawrence Livermore National Laboratory con los nombres de L-Gels tales como el L-Gel 115 y L-Gel 200 son análogos a las formulaciones desarrolladas en el documento [2] y se ponen en práctica con el procedimiento denominado "L-Gel". Este procedimiento parece tener una determinada eficacia con respecto a una contaminación biológica tal como una contaminación por las esporas de *Bacillus globigii* [3].

Estos geles, denominados "L-gels", se formulan a partir de disoluciones ácidas oxidantes a las que se les añaden disolventes orgánicos y una carga de sílice. A continuación se pulverizan los geles sobre las superficies que van a tratarse, después se recuperan mediante aspiración tras el secado. Entre los puntos críticos de este procedimiento, surge en primer lugar la presencia de agentes oxidantes potentes cuya estabilidad química está con frecuencia muy limitada a lo largo del tiempo.

45 Por otro lado, con el fin de evitar los derrames, en particular cuando el gel (a saber el gel del documento [2] o el "L-gel") se aplica sobre muros o techos, éste se aplica en forma de películas muy delgadas con un grosor que no supera, en el documento [2], 125 μm. Se obtiene como resultado un residuo seco pulverulento que puede conllevar, si la eficacia del tratamiento no es total, a una diseminación de las especies biotóxicas y químicas, tales como los compuestos oxidantes, en la atmósfera.

Los rendimientos del procedimiento, determinados con respecto a una contaminación por las esporas de carbunco en forma de aerosol (10⁷ y 10⁸ esporas por muestra de 0,16 m²), muestran que no permite una reducción de la contaminación superior a 4 décadas [3].

Por otro lado, en el contexto de la descontaminación nuclear, formulaciones gelificadas que permiten superar los problemas vinculados al carácter pulverulento del residuo seco y aumentar la eficacia del procedimiento que pone en práctica un gel han sido el objeto de los documentos [4] y [5].

Estos documentos describen geles coloidales inorgánicos denominados "geles aspirables", específicamente formulados para pulverizarse, después para secarse fracturándose, al tiempo que atrapan y confinan la contaminación radiactiva en forma de escamas no pulverulentas, aspirables y directamente acondicionables y almacenables.

El documento [4] describe un gel constituido por una disolución coloidal que comprende un agente viscosificante inorgánico, generalmente sílice o alúmina, un agente activo de tratamiento que es por ejemplo un ácido o una base inorgánica tal como la sosa o la potasa, y eventualmente un agente oxidante que tiene un potencial normal de

oxidorreducción E₀ superior a 1,4 V en medio ácido fuerte tal como Ce(IV), Co(III) o Ag(II).

El documento [5] describe un gel constituido por una disolución coloidal que comprende un agente viscosificante orgánico, generalmente sílice o alúmina, un tensioactivo, un ácido o una base inorgánica, eventualmente un agente oxidante que tiene un potencial normal de oxidorreducción E₀ superior a 1,4 V en medio ácido fuerte tal como Ce(IV), Co(III) o Ag(II).

Estos geles coloidales inorgánicos, debido a los diferentes constituyentes que forman parte de su composición, tienen una reología que permite su pulverización sobre una superficie contaminada, después su adhesión a esta superficie, incluso vertical, sin fluir.

Esto permite por tanto un contacto prolongado entre el contaminante y el agente activo de descontaminación, sin que las propiedades mecánicas del sustrato se vean alteradas.

Tras su pulverización, el gel se seca, se fractura y produce residuos secos, denominados "escamas", adherentes al 15 sustrato y que posteriormente se evacúan mediante cepillado o aspiración para acondicionarse directamente.

Los procedimientos de descontaminación que ponen en práctica estos geles aspirables son por tanto procedimientos de descontaminación por vía seca, que no generan ningún efluente líquido y pocos residuos sólidos secos. En 20 efecto, estos residuos sólidos secos solo representan de media una cuarta parte de la masa de gel inicialmente pulverizada. Además, estos procedimientos limitan el tiempo de exposición de los operarios a la contaminación radiactiva, debido a su puesta en práctica fácil mediante pulverización y después aspiración de los residuos secos, y debido a que no se requiere la presencia del operario durante el secado del gel.

- 25 No obstante, los geles descritos en los documentos [4] y [5] están destinados específicamente a la descontaminación radiactiva de superficies, concretamente en el contexto del desmantelamiento de instalaciones nucleares, y no están de ninguna manera adaptados o son susceptibles de adaptarse a la descontaminación biológica de superficies.
- 30 Los documentos FR-A1-2962046 y WO-A1-2012/001046 [1] se refieren a un gel de descontaminación biológica "aspirable" y a un procedimiento de descontaminación biológica de superficies que usa este gel.

Este gel está constituido por una disolución coloidal que comprende al menos un agente viscosificante inorgánico, al menos un agente de descontaminación biológica, al menos un polímero superabsorbente y al menos un agente 35 tensioactivo.

El polímero superabsorbente, tal como el poli(acrilato de sodio), permite mejorar la eficacia del gel sobre los materiales porosos, por ejemplo los morteros.

- 40 No obstante, este gel, y concretamente los geles descritos en los ejemplos de este documento que comprenden alúmina, sosa, un tensioactivo y un polímero superabsorbente que es un poli(acrilato de sodio), no es lo suficientemente eficaz con vistas a una comercialización en el campo de la descontaminación NRBQ que requiere una descontaminación biológica de al menos 6 log, y más exactamente comprendida entre 6 y 8 log.
- 45 El polímero superabsorbente, tal como el poli(acrilato de sodio), permite mejorar la eficacia del gel sobre los materiales porosos, por ejemplo los morteros.

No obstante, se ha demostrado que el gel de este documento tiene un periodo de conservación muy corto, por ejemplo de algunas semanas.

Este periodo de conservación reducido es particularmente molesto cuando el gel se usa para una descontaminación NRBQ. En efecto, para un uso de este tipo, el gel debe poder almacenarse durante un periodo de varios meses, que puede llegar incluso hasta 3 años, y debe poder estar directamente disponible en caso de intervención tras acontecimientos.

Por tanto, con respecto a lo anterior, existe una necesidad de un gel de descontaminación biológica en el que se mejore la eficacia del agente activo de descontaminación biológica, en otras palabras, cuya actividad biocida se vea reforzada, con respecto a los geles de descontaminación de la técnica anterior, y cuya estabilidad a lo largo del tiempo y el periodo de conservación se aumenten concretamente con respecto al gel descrito en el documento [1].

Concretamente, existe una necesidad de un gel de descontaminación biológica cuyo periodo de conservación sea lo suficientemente prolongado como para que permita su uso para una descontaminación NRBQ y cuyas propiedades permanezcan intactas incluso después de un almacenamiento de duración prologada con el fin de que el gel esté disponible inmediatamente en caso de una intervención "tras acontecimientos".

Estas mejoras en cuanto a la eficacia del agente activo, estabilidad y periodo de conservación, deben obtenerse sin

4

55

50

10

60

que las otras propiedades fisicoquímicas del gel, tales como su reología u otras, se vean afectadas. En particular, el gel debe presentar todas las propiedades de un gel aspirable con todas las ventajas vinculadas a la puesta en práctica de un gel de este tipo en un procedimiento de descontaminación que ya se expusieron anteriormente.

- Este gel de descontaminación biológica debe producir residuos secos, no pulverulentos, fáciles de eliminar sin diseminación de los contaminantes biológicos, permitir tratar con la misma eficacia una gran variedad de superficies independientemente de su forma, su geometría, su tamaño y su naturaleza.
- Además, este gel, con vistas a su uso final, no debe producir ninguna alteración química, mecánica o física de las 10 superficies tratadas.
 - El objetivo de la presente invención es proporcionar un gel de descontaminación biológica que responda, entre otras cosas, a las necesidades y exigencias mencionadas anteriormente.
- El objetivo de la presente invención es además proporcionar un gel de descontaminación que no presente los 15 inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los geles de descontaminación biológica de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los geles de descontaminación biológica de la técnica anterior, concretamente del gel que es el objeto del documento [1].

Sumario de la invención 20

Este objetivo, y otros más, se alcanzan, según la invención, mediante un gel de descontaminación biológica, constituido por una disolución coloidal que comprende, preferiblemente constituida por:

- del 5% al 30% en masa, preferiblemente del 5% al 25% en masa, más preferiblemente del 8% al 20% en masa con 25 respecto a la masa del gel, de al menos un agente viscosificante inorgánico;
- un agente activo de descontaminación biológica constituido por la combinación de una base mineral elegida de los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalinotérreos, y sus mezclas, y de un agente oxidante 30 estable en medio básico elegido de los permanganatos, los persulfatos, el ozono, los hipocloritos, y sus mezclas; estando la base mineral presente a razón de 0,05 a 10 mol/l de gel, preferiblemente a razón de 0,1 a 5 mol/l de gel, y estando el agente oxidante estable en medio básico presente a razón de 0,05 a 5 mol/l de gel, preferiblemente de 0,1 a 2 mol/l de gel;
- 35 - eventualmente del 0,1% al 2% en masa con respecto a la masa del gel, de al menos un agente tensioactivo;
 - y el resto de disolvente:

y no conteniendo el gel polímero superabsorbente.

Por "resto de disolvente" se entiende que el disolvente siempre está presente en la disolución coloidal y que la cantidad de disolvente es una cantidad tal que, cuando se añade a las cantidades de los componentes de la disolución coloidal distintos del disolvente (ya sean componentes, componentes obligatorios o eventuales mencionados anteriormente, o incluso otros componentes adicionales opcionales mencionados, tales como los pigmentos, o no mencionados), la cantidad total de todos los componentes de la disolución coloidal es del 100% en masa.

Los geles según la invención no se han descrito nunca en la técnica anterior.

- 50 El gel según la invención, según una primera característica fundamental, está definido en primer lugar por el hecho de que contiene un agente activo de descontaminación biológica constituido por una combinación específica, a saber la combinación de una base mineral específica elegida de los hidróxidos de metales alcalinos. los hidróxidos de metales alcalinotérreos. y sus mezclas, y de un agente oxidante biocida específico que es un agente oxidante estable en medio básico elegido de los permanganatos, persulfatos, el ozono, los hipocloritos, y sus mezclas.
 - Un agente activo de descontaminación biológica de este tipo constituido por una combinación específica de este tipo ni se describe ni se sugiere en la técnica anterior.
 - El gel según la invención se define a continuación por el hecho de que no contiene polímero superabsorbente.
 - Con mayor motivo, un gel de descontaminación biológica que comprende un agente activo de descontaminación biológica específico constituido por dicha combinación de una base mineral específica y de un agente oxidante específico estable en medio básico ni se describe ni se sugiere en la técnica anterior.
- El gel según la invención que contiene un agente activo de descontaminación biológica específico constituido por 65 una combinación de una base mineral específica tal como un hidróxido de metal alcalino, como la sosa, o un

5

55

40

45

hidróxido de metal alcalinotérreo, y de un agente oxidante específico tal como un hipoclorito, como el hipoclorito de sodio, presenta, de manera sorprendente, una actividad biocida reforzada concretamente con respecto a geles, tales como los del documento [1] que contienen un agente activo de descontaminación biológica constituido únicamente por una base mineral tal como la sosa.

5

Puede decirse que la asociación de una base mineral específica tal como un hidróxido alcalino, como la sosa, o un hidróxido de metal alcalinotérreo y de un agente oxidante específico tal como un hipoclorito, como el hipoclorito de sodio que también presenta una actividad biocida, constituye una auténtica combinación sinérgica, tal como se explica a continuación.

10

En efecto, el agente activo de descontaminación biológica del gel según la invención comprende correctamente dos compuestos activos de descontaminación biológica, dos compuestos biocidas, a saber un primer compuesto activo biocida que es una base mineral tal como la sosa y un segundo compuesto activo biocida que es un agente oxidante tal como la lejía. Es esta combinación de los dos compuestos activos lo que hace que el gel sea aún más eficaz.

15

El agente oxidante tal como la lejía no solo es una simple especie oxidante, también es un excelente biocida.

De manera aún más sorprendente, el gel según la invención que presenta por tanto una actividad biológica aumentada, también es no obstante estable, y presenta una estabilidad a lo largo del tiempo aumentada.

20

En efecto, los inventores han demostrado que la mala estabilidad a lo largo del tiempo del gel de descontaminación biológica del documento [1] se debía al polímero superabsorbente ya que este polímero superabsorbente modifica la reología del gel durante su almacenamiento, lo que hace que no sea adecuado para la pulverización y la aplicación sobre una superficie vertical, debido a una mala adherencia.

25

Los inventores han demostrado, además, que el uso de agentes oxidantes en presencia de polímeros superabsorbentes también reducía considerablemente la estabilidad a lo largo del tiempo del gel de descontaminación biológica del documento [1], hasta un periodo inferior a algunos días (véanse los ejemplos).

30

La ausencia de polímero superabsorbente en el gel según la invención mejora por tanto en gran medida la estabilidad a lo largo del tiempo.

El gel según la invención constituye por tanto una mejora considerable de la formulación de los geles de descontaminación biológica de la técnica anterior y concretamente del gel que es el objeto del documento [1], tanto desde el punto de vista de su eficacia biocida como de su estabilidad a lo largo del tiempo.

35

Puede decirse que en el gel de descontaminación biológica según la invención, por un lado se mejora la eficacia del compuesto activo de descontaminación, y por otro lado se aumenta la estabilidad del gel evitando la adición de un polímero superabsorbente.

40

Más exactamente, de manera totalmente sorprendente, y al contrario de lo que podía esperarse a la vista de los resultados obtenidos con el gel de descontaminación biológica del documento [1], el gel según la invención presenta una actividad biocida por ejemplo superior en de 2 a 3 órdenes de magnitud con respecto al gel del documento [1], sin por ello alterarse a lo largo del tiempo, a saber a lo largo de un periodo de por ejemplo: véanse los ejemplos.

45

Preferiblemente, la base mineral se elige del hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, y sus mezclas, y el agente oxidante estable en medio básico se elige de los hipocloritos y sus mezclas.

Un agente activo de descontaminación biológica particularmente preferido está constituido por la combinación de sosa y de hipoclorito de sodio.

50

En este caso, la sosa está presente a razón de 0,05 a 10 mol/l de gel, preferiblemente 0,5 a 5 mol/l de gel, y el hipoclorito de sodio está presente a razón de 0,05 a 5 mol/l de gel, preferiblemente de 0,1 a 1,5 mol/l de gel.

55

En efecto, la adición de hipoclorito de sodio (concentrado de lejía) permite reforzar la agresividad biocida del gel según la invención y por tanto aumentar su factor de descontaminación biológica con respecto a un gel que solo contiene sosa (figura 2) sin modificar fundamentalmente sus propiedades fisicoquímicas o su reología. Por su parte, la sosa también es un buen biocida. Además es un excelente estabilizante del hipoclorito de sodio, y garantiza una buena conservación del contenido en ion hipoclorito al tiempo que garantiza una función biocida.

60

En resumen, los geles según la invención responden por tanto al conjunto de las necesidades mencionadas anteriormente, no presentan los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los geles de descontaminación biológica de la técnica anterior, tales como los descritos en los documentos mencionados anteriormente.

65

Los geles según la invención resuelven de este modo los problemas presentados por los geles de descontaminación

biológica de la técnica anterior sin presentar sus inconvenientes, pero conservando al mismo tiempo todas las propiedades ventajosas conocidas de estos geles, concretamente su carácter "aspirable".

El gel según la invención es una disolución coloidal, lo que significa que el gel según la invención contiene partículas sólidas inorgánicas, minerales, de agente viscosificante cuyas partículas elementales, primarias, tienen un tamaño generalmente de 2 a 200 nm.

Debido a la puesta en práctica de un agente viscosificante que generalmente es exclusivamente inorgánico, sin agente viscosificante orgánico, el contenido en materias orgánicas del gel según la invención es generalmente inferior al 4% en masa, preferiblemente inferior al 2% en masa, lo que constituye todavía otra ventaja de los geles según la invención.

Estas partículas sólidas, minerales, inorgánicas desempeñan el papel de viscosificante para permitir que la disolución, por ejemplo la disolución acuosa, se gelifique y por tanto se adhiera a las superficies que van a tratarse, descontaminarse, independientemente de su geometría, su forma, su tamaño y de dónde se encuentren los contaminantes que van a eliminarse.

Ventajosamente, el agente viscosificante inorgánico puede elegirse de los óxidos de metales tales como las alúminas, los óxidos de metaloides con la excepción de la sílice, los hidróxidos de metales, los hidróxidos de metaloides, los oxihidróxidos de metaloides, los oxihidróxidos de metaloides, los aluminosilicatos, las arcillas tales como la esmectita, y sus mezclas; estos agentes viscosificantes son estables en medio básico.

En particular, el agente viscosificante inorgánico puede elegirse de las alúminas (Al₂O₃).

10

15

20

40

50

60

65

El agente viscosificante inorgánico puede comprender solo una única alúmina o una mezcla de las mismas, a saber una mezcla de dos alúminas, diferentes o más (mezcla Al₂O₃/Al₂O₃).

La alúmina puede elegirse de las alúminas calcinadas, las alúminas calcinadas trituradas, y sus mezclas.

A modo de ejemplo, puede mencionarse el producto comercializado por la sociedad EVONIK INDUSTRIES con la denominación comercial "Aeroxide Alu C" que es alúmina fina pirogénica y que presenta una superficie específica BET de 100 m²/g.

De manera ventajosa, según la invención, el agente viscosificante está constituido por una o varias alúminas. Esta o estas alúminas representan generalmente del 5% al 30% en masa con respecto a la masa del gel.

En este caso, la o las alúminas están preferiblemente a una concentración del 8% al 17% en masa con respecto a la masa total del gel (para garantizar un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 50°C y a una humedad relativa comprendida entre el 20% y el 60% de media en de 30 minutos a 5 horas).

La naturaleza del agente viscosificante mineral, concretamente cuando está constituido por una o varias alúminas, influye de manera inesperada sobre el secado del gel según la invención y la granulometría del residuo obtenido.

En efecto, el gel seco se presenta en forma de partículas de tamaño controlado, más precisamente de escamas sólidas milimétricas, cuyo tamaño va generalmente de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm gracias concretamente a las composiciones mencionadas anteriormente de la presente invención, en particular cuando el agente viscosificante está constituido por una o varias alúminas.

Se precisa que el tamaño de las partículas corresponde generalmente a su dimensión más grande.

El gel según la invención contiene un agente activo de descontaminación biológica tal como se definió anteriormente.

Por agente de descontaminación biológica, que también puede calificarse de agente biocida, se entiende un agente que, cuando se pone en contacto con una especie biológica y concretamente una especie biológica tóxica, es susceptible de inactivar o de destruir a la misma.

Por especie biológica se entiende cualquier tipo de microorganismo tal como las bacterias, los hongos, las levaduras, los virus, las toxinas, las esporas concretamente las esporas de *Bacillus anthracis*, los priones y los protozoos.

Las especies biológicas que se eliminan, destruyen, inactivan, por el gel según la invención son esencialmente especies biotóxicas tales como las esporas patógenas como por ejemplo las esporas de *Bacillus anthracis*, las bacterias como por ejemplo las bacterias *Yersinia pestis*, las toxinas como por ejemplo la toxina butílica o la ricina, y los virus como por ejemplo el virus vaccinia o los virus de las fiebres hemorrágicas (por ejemplo de tipo Ébola).

El agente activo de descontaminación biológica se usa a las concentraciones mencionadas anteriormente, con el fin de garantizar un poder de eliminación de las especies biológicas, concretamente biotóxicas, compatible con el tiempo de secado del gel y para garantizar, por ejemplo, un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 50°C y a una humedad relativa comprendida entre el 20% y el 60 % de media en de 30 minutos a 5 horas.

Debe observarse que, al ser el gel de la invención un gel básico, tiene, además de la acción de descontaminación, una acción de desengrasante.

Con el fin de alcanzar una eficacia total, incluido en las condiciones climáticas más desfavorables con respecto al tiempo de secado del gel, el gel según la invención puede presentar un gran intervalo de concentración de agente(s) de descontaminación biológica básico(s).

En efecto, el aumento de la concentración de agente de descontaminación biológica básico como NaOH o KOH, que desempeña generalmente el papel de agente biocida, permite aumentar considerablemente los velocidades de destrucción de las especies biológicas, como por ejemplo las esporas de *Bacillus thuringiensis* (imitación de las esporas de *Bacillus anthracis*).

15

20

25

30

60

La base mineral se usa a la concentración definida anteriormente para garantizar un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 50°C y una humedad relativa comprendida entre el 20% y el 60% de media en de 30 minutos a 5 horas.

En el caso del tratamiento de una matriz de cemento, el pH básico del gel, que se induce, por ejemplo, mediante el uso de la sosa o de la potasa, permite evitar las reacciones ácido-básicas, entre el material que va a descontaminarse y el gel, que perjudican a la integridad del material pero también a la del gel sobre la superficie y por tanto a la eficacia del procedimiento.

El carácter higroscópico del hidróxido de sodio o del hidróxido de potasio también constituye una ventaja considerable para ralentizar el fenómeno de secado del gel. El tiempo de contacto entre el gel según la invención, que contiene por ejemplo una disolución biocida, y la contaminación biológica, se ve entonces considerablemente aumentado.

En efecto, la competición entre el proceso de evaporación de la fase acuosa y el de captación de agua de los cristales de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio modifica favorablemente la cinética de secado del gel.

De acuerdo con la invención, el gel según la invención, al contrario que el gel descrito en el documento [1], no contiene polímero superabsorbente, dicho de otro modo, el gel según la invención carece de polímero superabsorbente.

Por "polímero superabsorbente", también denominado "SAP", se entiende generalmente un polímero que puede absorber de manera espontánea, en estado seco, al menos 10 veces, preferiblemente al menos 20 veces su peso de líquido acuoso, en particular de agua y concretamente de agua destilada. Tales polímeros superabsorbentes se han descrito en detalle en el documento [1] ya mencionado.

El gel también puede contener, eventualmente, un agente tensioactivo o una mezcla de agentes tensioactivos, preferiblemente elegidos de los agentes tensioactivos no iónicos tales como los copolímeros en bloque, secuenciados como los copolímeros secuenciados de óxido de etileno y de óxido de propileno, y los ácidos grasos etoxilados; y sus mezclas.

Para este tipo de gel, los agentes tensioactivos son preferiblemente copolímeros en bloque comercializados por la sociedad BASF con la denominación "Pluronic[®]". Podrá usarse, por ejemplo, el Pluronic[®] PE6200.

Los Pluronics® son copolímeros secuenciados de óxido de etileno y de óxido de propileno.

Estos agentes tensioactivos influyen sobre las propiedades reológicas del gel, concretamente el carácter tixotrópico del producto y el tiempo de recuperación, con el fin de hacer que pueda pulverizarse tanto sobre los suelos, los muros o los techos evitando la aparición de derrame.

Los tensioactivos permiten, por otro lado, controlar la adhesión del residuo seco y controlar el tamaño de las escamas de residuo seco para garantizar que el residuo no sea pulverulento. Estos tensioactivos permiten finalmente controlar el fenómeno de exudación del gel a lo largo del tiempo y por tanto mejora de ese modo su capacidad a pulverizarse tras el almacenamiento.

El disolvente según la invención se elige generalmente del agua, los disolventes orgánicos, y sus mezclas.

Un disolvente preferido es el agua, y en este caso, el disolvente está constituido por tanto por agua, que comprende el 100% de agua.

Ventajosamente, el gel según la invención puede comprender además al menos un pigmento mineral tal como óxido de hierro.

5 Generalmente, la disolución coloidal puede comprender del 0,01% al 10% en masa, preferiblemente del 0,1% al 5% en masa con respecto a la masa del gel, de dicho al menos un pigmento mineral.

No existe ninguna limitación en cuanto al pigmento mineral que se incorpora en el gel de descontaminación según la invención.

10

Generalmente, el pigmento mineral se elige de los pigmentos minerales que son estables en el gel, concretamente con respecto al agente activo de descontaminación que contiene el gel.

Por pigmento estable se entiende generalmente que el pigmento no presenta ningún cambio estable de su color a lo largo del tiempo, durante el almacenamiento del gel durante un periodo mínimo de 6 meses.

No hay ninguna limitación en cuanto al color de este pigmento, que es generalmente el color que va a comunicarle al gel. Este pigmento puede ser de color negro, rojo, azul, verde, amarillo, naranja, violeta, marrón, etc., e incluso blanco.

20

Generalmente, el gel tiene por tanto un color idéntico al color del pigmento que contiene. No obstante, es posible que el gel presente un color que difiera del color del pigmento que contiene, por ejemplo en el caso en el que el pigmento reacciona con el compuesto activo de descontaminación, pero esto no se busca.

25 El pigmento, concretamente cuando es blanco, es generalmente diferente del agente viscosificante inorgánico.

Ventajosamente, el pigmento mineral se elige de tal manera que proporciona al gel (es decir al gel en el estado húmedo tal como se definió anteriormente, antes del secado) un color diferente del color de una superficie que va a descontaminarse sobre la que se aplica el gel.

30

40

Ventajosamente, el pigmento mineral es un pigmento micronizado y el tamaño medio de las partículas del pigmento mineral puede ser de 0,05 a 5 μ m, preferiblemente de 0,1 a 1 μ m.

El hecho de que el pigmento esté micronizado permite evitar que modifique la reología y la aptitud a la pulverización del gel ("capacidad de pulverización") ya que el pigmento tiene entonces el mismo tamaño micrométrico que es generalmente el del agente viscosificante inorgánico, tal como los agregados de alúmina.

Ventajosamente, el pigmento mineral se elige de los óxidos de metal(es) y/o de metaloide(s), los hidróxidos de metal(es) y/o de metaloide(s), los oxihidróxidos de metal(es) y/o de metaloide(s), los ferrocianuros y ferricianuros de metal(es), los aluminatos de metal(es), y sus mezclas.

Preferiblemente, el pigmento mineral se elige de los óxidos de hierro, preferiblemente micronizados, y sus mezclas.

Los óxidos de hierro pueden tener diferentes colores, pueden ser por ejemplo amarillos, rojos, violetas, naranjas, marrones o negros.

En efecto, los pigmentos de óxido de hierro se reconocen por tener un buen poder cubriente y una gran resistencia a los ácidos y a las bases.

Para una incorporación en un gel de descontaminación, los óxidos de hierro presentan los mejores rendimientos en cuanto a estabilidad y a poder colorante. Así, un contenido en óxido de hierro del 0,1%, incluso del 0,01% en masa, es suficiente para colorear en gran medida el gel sin modificar sus propiedades.

Tal como ya se indicó anteriormente, el hecho de que el pigmento de óxido de hierro esté preferiblemente micronizado permite evitar que modifique la reología y la aptitud a la pulverización del gel ("capacidad de pulverización") ya que el pigmento tiene entonces un tamaño micrométrico, a saber, un tamaño que es generalmente el del agente viscosificante inorgánico, tal como los agregados de alúmina.

Hay óxidos de hierros micronizados disponibles de la sociedad Rockwood[®] con la denominación comercial 60 Ferroxide[®].

Pueden mencionarse, entre otros, el Ferroxide[®] 212 M que es un óxido de hierro rojo micronizado con un tamaño medio de las partículas de 0,1 μ m y el Ferroxide[®] 228 M que es un óxido de hierro rojo micronizado con un tamaño medio de las partículas de 0,5 μ m.

65

Además y/o en lugar de los óxidos de hierro, pueden incorporarse otros óxidos o hidróxidos de metales o de

metaloides coloreados en el gel según la invención, en función del pH del gel, concretamente puede mencionarse el óxido de vanadio (V_2O_5) que es naranja, el óxido de manganeso (MnO2) que es negro, el óxido de cobalto que es azul o verde, y los óxidos de tierras raras. No obstante, se prefieren los óxidos de hierro por los motivos mencionados anteriormente.

5

10

Entre los oxihidróxidos, puede mencionarse la goetita, es decir, el oxihidróxido de hierro FeOOH, que tiene un color intenso.

Δ mo

A modo de ejemplo de ferrocianuro de metal, puede mencionarse el azul de Prusia, es decir, el ferrocianuro férrico, y a modo de ejemplo de aluminato, puede mencionarse el azul de cobalto, es decir, el aluminato de cobalto.

La incorporación en el gel según la invención de un pigmento mineral permite visualizar mejor el gel húmedo y después los residuos secos independientemente del sustrato sobre el que se aplique el gel.

15

De manera sorprendente, se ha demostrado que la sustancia colorante específica que puede incorporarse en el gel según la invención que es un pigmento mineral, no afecta a las propiedades descontaminantes y fisicoquímicas del gel de descontaminación según la invención que, al igual que los geles sin pigmentos inorgánico (mineral), es pulverizable, aspirable tras el secado y puede usarse en numerosas situaciones sobre una gran variedad de contaminantes biológicos y de sustratos.

20

Dicho de otro modo, se ha demostrado que entre todos los colorantes y pigmentos que habrían podido usarse para dar un color a los geles de descontaminación biológica según la invención que pueden expulsarse y aspirables, solo los pigmentos minerales, más particularmente los pigmentos a base de óxidos de metal(es) y/o de metaloide(s), de hidróxidos de metal(es) y/o de metaloide(s), de ferrocianuros y ferricianuros de metal, de aluminatos de metal(es), y de sus mezclas; y aún más particularmente los pigmentos a base de óxidos de hierro micronizados, eran compatibles con la formulación del gel de descontaminación alcalino oxidante según la invención, es decir, no afectaban en absoluto a las propiedades necesarias de los geles según la invención y las ventajas que se desprenden de las mismas.

25

30

De manera sorprendente, solo los pigmentos minerales, más particularmente los pigmentos a base de óxidos, de hidróxidos, de oxihidróxidos, de ferrocianuros, de ferricianuros y de aluminatos, aún más particularmente los pigmentos a base de óxidos de hierro micronizados, ofrecen un buen poder colorante y una buena conservación de la coloración a lo largo del tiempo sin por ello modificar de manera notable las propiedades (véase anteriormente) del gel alcalino oxidante formulado según la invención.

35

La adición eventual de pigmentos minerales al gel según la invención permite, mediante numerosos aspectos, facilitar y mejorar su puesta en práctica, concretamente en lo que se refiere a su uso en zonas siniestradas, en situación de emergencia en medios confinados o con visibilidad reducida, en particular para los operarios en la combinación NRBQ.

40

La presencia eventual de pigmentos minerales en el gel según la invención garantiza no solo una mejor visualización de las zonas recubiertas por el gel húmedo tras la pulverización sino también una mejor visualización de las escamas secas sobre el soporte descontaminado.

45 Otra ventaja complementaria de la incorporación eventual de un pigmento en el gel según la invención es que permite distinguir fácilmente las zonas secas, a saber las zonas cubiertas por las escamas de gel seco, de las zonas de gel todavía húmedas.

50

Esto es posible gracias a una descoloración del gel a lo largo del secado, evidentemente si el pigmento no es un pigmento blanco.

De este modo puede garantizarse visualmente, de manera fácil y con certeza, que la acción del gel se ha terminado y que el periodo durante el cual ha permanecido sobre el sustrato ha sido suficiente para permitir el secado completo del gel, al tiempo que este periodo es aleatorio y varía en función de las condiciones climáticas, a saber concretamente la temperatura, la humedad relativa y la ventilación.

55

La invención se refiere, además, a un procedimiento de descontaminación biológica de una superficie de un sustrato sólido contaminada por al menos una especie biológica que se encuentra sobre dicha superficie, en el que se realiza al menos un ciclo que comprende las siguientes etapas sucesivas:

60

a) se aplica el gel según la invención tal como describió anteriormente sobre dicha superficie;

65

b) se mantiene el gel sobre la superficie al menos durante un periodo suficiente para que el gel destruya y/o inactive y/o absorba la especie biológica, y para que el gel se seque y forme un residuo seco y sólido no pulverulento que contiene eventualmente dicha especie biológica;

c) se elimina el residuo seco y sólido que contiene eventualmente dicha especie biológica.

Generalmente, los residuos sólidos no contienen ninguna especie biológica viva.

5 La contaminación biológica destruida, "eliminada", se recupera por las escamas de gel seco.

Ventajosamente, el sustrato es de al menos un material elegido de los metales y las aleaciones como el acero inoxidable; los aceros pintados; los polímeros tales como los materiales de plástico o los cauchos como los poli(cloruros de vinilo) o PVC, los polipropilenos o PP, los polietilenos o PE concretamente los polietilenos de alta densidad o HDPE, los poli(metacrilatos de metilo) o PMMA, los poli(fluoruros de vinilideno) o PVDF, los policarbonatos o PC; los vidrios; los cementos; los morteros y hormigones; los yesos; los ladrillos; la piedra natural o artificial; las cerámicas.

Ventajosamente, la especie biológica se elige de las especies biológicas tóxicas ya mencionadas anteriormente.

Ventajosamente, el gel se aplica sobre la superficie que va a descontaminarse a razón de 100 g a 2000 g de gel por m² de superficie, preferiblemente de 500 a 1500 g de gel por m² de superficie, más preferiblemente de 600 a 1000 g de gel por m² de superficie, lo que corresponde generalmente a un grosor de gel depositado sobre la superficie comprendido entre 0,5 mm y 2 mm.

Ventajosamente, el gel se aplica sobre la superficie sólida mediante pulverización, con pincel o con una llana.

Ventajosamente (durante la etapa b)), el secado se realiza a una temperatura de 1ºC a 50ºC, preferiblemente de 15ºC a 25ºC, y con una humedad relativa del 20% al 80%, preferiblemente del 20% al 70%.

Ventajosamente, el gel se mantiene sobre la superficie durante un periodo de 2 a 72 horas, preferiblemente de 2 a 48 horas, más preferiblemente de 3 a 24 horas.

Ventajosamente, el residuo seco y sólido se presenta en forma de partículas, por ejemplo de escamas, con un tamaño de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm.

Ventajosamente, el residuo seco y sólido se elimina de la superficie sólida mediante cepillado y/o aspiración.

Ventajosamente, el ciclo descrito anteriormente puede repetirse por ejemplo de 1 a 10 veces usando el mismo gel durante todos los ciclos o usando geles diferentes durante uno o varios ciclos.

Ventajosamente, durante la etapa b), el gel, antes del secado total, se rehumedece con una disolución de un agente de descontaminación biológica, preferiblemente con la disolución del agente activo biológico del gel aplicado durante la etapa a) en el disolvente de este gel.

Durante la etapa b), el gel puede rehumedecerse, antes del secado total, con la disolución biocida contenida en el gel de descontaminación biológica ya descrito anteriormente, lo que generalmente evita entonces repetir la aplicación del gel sobre la superficie y produce un ahorro de reactivo y una cantidad de residuo limitada. Esta operación de rehumectación puede repetirse.

En resumen, el procedimiento y el gel según la invención presentan, entre otras, las siguientes propiedades ventajosas:

- la aplicación del gel mediante pulverización,
- la adherencia a las paredes,

10

15

20

25

40

45

50

60

- la obtención de la eficacia máxima de descontaminación al final de la fase de secado del gel.
- 55 En general, se actúa de modo que el tiempo de secado sea superior o igual al periodo necesario para la inactivación.
 - el tratamiento por vía seca de una variedad muy amplia de materiales,
 - la ausencia de alteración mecánica o física de los materiales al final del tratamiento,
 - la puesta en práctica del procedimiento en condiciones climáticas variables,
 - la reducción del volumen de residuo,
- 65 la facilidad de recuperación del residuo seco,

- la baja exposición de los operarios a la contaminación.

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán mejor de la lectura de la siguiente descripción detallada, realizándose esta descripción a título ilustrativo y no limitativo, en relación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos.

5

10

15

30

35

50

55

- La figura 1 (A, B) presenta vistas en sección esquemática que ilustran las etapas principales del procedimiento según la invención para la descontaminación de un material sólido.
- La figura 2 (A, B, C, D) presenta fotografías de placas de Petri en las que se ponen en cultivo muestras procedentes de un soporte de acero inoxidable inicialmente contaminado por 10⁷ esporas de *Bacillus thuringiensis* (imitación de *Bacillus anthracis*, bacteria responsable de la enfermedad del carbón o carbunco) y que posteriormente no se descontaminó (figura 2A) o que se descontaminó mediante un gel inactivo, con agua (figura 2B), o mediante un gel de formulación antiguo (es decir el gel GB 69 con sosa y sin PSA) (figura 2C), o mediante un gel GB79 según la invención (figura 2D).
- La figura 3 es un gráfico que compara la eficacia biocida, expresada por el factor de descontaminación (log₁₀), de diferentes geles sobre soportes de acero inoxidable limpios o ensuciados (mediante una mezcla de arcilla montmorillonita, de aceite de motor 15W40 y de etanol (imitación de soportes usados y sucios)), contaminados por esporas de *Bacillus thuringiensis*, a saber de izquierda a derecha el gel GB70 que es un gel inactivo con agua, sobre un soporte limpio; el gel GB69 que es un gel con sosa, sobre un soporte limpio contaminado; el gel GB69 que es un gel con sosa y con lejía según la invención, sobre un soporte limpio contaminado; el gel GB79 que es un gel con sosa y con lejía según la invención, sobre un soporte ensuciado contaminado; el gel GB79 que es un gel con sosa y con lejía según la invención, sobre un soporte ensuciado contaminado.
 - La figura 4 es un gráfico que compara la eficacia biocida, expresada por el factor de descontaminación (log₁₀) de los geles sin (GB79) y con polímero superabsorbente (PSA) (GBC01) sobre un soporte de acero inoxidable o sobre un soporte que es un azulejo de cerámica proporcionado por RATP, a saber de izquierda a derecha el gel GB79 y después el gel GBC01.
 - La figura 5 es un gráfico que proporciona la viscosidad (en Pa.s) en función de la tasa de cizalladura (en s¹) para los geles GB69 (♦) (curva A), GB79 (■) (curva B), GBC01 fresco, recién preparado, también denominado gel nuevo (▲) (curva C), y GBC01 conservado durante más de un mes, también denominado gel antiguo (x) (curva D).
 - La figura 6 es un gráfico que proporciona la tensión de cizalladura (en Pa) en función de la deformación para el gel GBC01 nuevo (curva 1), el gel GBC01 antiguo (curva 2); el gel GB69 (curva 3); y el gel GB79 (curva 4).
- La figura 7 es un gráfico que proporciona la eficacia biocida, expresada por el factor de descontaminación (log₁₀),
 del gel GB79 que es un gel con sosa y con lejía según la invención sobre soportes limpios de diferentes materiales, a saber de izquierda a derecha: un soporte de vidrio (denominado soporte VIDRIO), un soporte de acero inoxidable (denominado soporte INOX), un azulejo de cerámica proporcionado por RATP (denominado soporte RATP), un soporte de mortero (denominado soporte MORTERO), un soporte de PVC (poli(cloruro de vinilo)) y un soporte de PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)). En este gráfico, para cada soporte, además del factor de descontaminación obtenido para el soporte (barra de la izquierda), también se presenta el factor de descontaminación obtenido en los residuos secos, escamas (barra de la derecha).
 - La figura 8 es un gráfico que proporciona la actividad biológica detectable, expresada en número de esporas de B.t. (*Bacillus thuringiensis*), en los residuos secos, escamas, obtenidos tras el secado del gel GB79 que es un gel con sosa y con lejía según la invención sobre soportes limpios de diferentes materiales, a saber de izquierda a derecha: un soporte de vidrio (denominado soporte VIDRIO), un soporte de acero inoxidable (denominado soporte INOX), un soporte de mortero (denominado soporte MORTERO), un soporte de PVC (poli(cloruro de vinilo)), un soporte de PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)), un soporte que es un azulejo de cerámica proporcionado por RATP, y finalmente un soporte que es un azulejo de cerámica proporcionado por RATP, habiéndose triturado las escamas de manera fina
 - En este gráfico, para cada soporte, se presenta el número de esporas inicialmente depositadas sobre el soporte (contaminación inicial) (barra de la izquierda) y en las escamas (no trituradas o trituradas en el último caso) (barra de la derecha).
 - La figura 9 es un gráfico que muestra la cinética de acción del gel inactivo GB70bis con agua y del gel GB79 según la invención sobre esporas de *Bacillus thuringiensis*. Los geles se aplican sobre azulejos de cerámica proporcionados por RATP.
- 65 En las abscisas se presenta el tiempo de secado (en min) y en las ordenadas se presenta el factor de descontaminación (log₁₀).

La curva 1 se refiere al gel GB70bis, la curva 2 se refiere a las escamas del gel GB70bis, la curva 3 se refiere al gel GB79 y la curva 4 se refiere a las escamas del gel GB79.

- La figura 10 es un gráfico que muestra la cinética de secado, bajo atmósfera controlada (temperatura: 25°C; humedad relativa: 50%; abertura de la puerta de la balanza: 3 cm; grosor de gel: 0,5 mm), del gel GB69 y del gel GB 79 según la invención.
- En las abscisas se presenta el tiempo de secado (en min) y en las ordenadas se presenta la pérdida de masa (en %).
 - La curva 1 representa la cinética de secado del gel GB69 y la curva 2 representa la cinética de secado del gel GB79.
- La figura 11 es un gráfico que compara la fracturación bajo atmósfera controlada (temperatura: 25°C; humedad relativa: 50%; abertura de la puerta de la balanza: 3 cm; grosor de gel: 0,5 mm) del gel con sosa GB69 y del gel biocida con lejía y con sosa GB79 según la invención (a la derecha).

20

35

- La escala a la izquierda indica el número de escamas y la escala a la derecha indica el área de las escamas (en mm²).
- Para cada gel se presenta el área media de las escamas (en mm²) (barra de la izquierda), el número de escamas (barra del medio) y la mediana del área (en mm²) (barra de la derecha).
- La figura 12 representa la cartografía en 3D y el perfil obtenido con el perfilómetro óptico a lo largo de un soporte
 25 de acero inoxidable en el que una parte se ha tratado mediante el gel GB79 según la invención y en el que una parte no se ha tratado mediante este gel, ha permanecido virgen.
- La figura 12A representa la cartografía en 3D de la parte del soporte que se ha tratado mediante el gel según la invención y la figura 12B representa la cartografía en 3D de la parte del soporte que no se ha tratado mediante este 30 gel.
 - En la figura 12C, la parte izquierda del perfil antes de la separación es el perfil de la parte del soporte tratada mediante el gel según la invención, y la parte derecha del perfil tras la separación es el perfil de la parte del soporte que no se ha tratado mediante el gel según la invención.
 - La figura 13 es un gráfico que proporciona las rugosidades medias (en μm) medidas con el perfilómetro óptico de la superficie de soportes de diversos materiales minerales, a saber de acero inoxidable (curva 1 "INOX"), cobre (curva 2), plomo (curva 3), acero pintado (curva 4), vidrio (curva 5) y de cerámica (azulejo de cerámica proporcionado por RATP: curva 6 "RATP").
 - Cada una de estas superficies comprende tres zonas para cada una de las cuales se realizan las mediciones: una primera zona se trata mediante el gel con agua inactivo GB70bis, una segunda zona no se trata (representada mediante ø en el gráfico) y una tercera zona se trata mediante el gel activo GB79 según la invención.
- La figura 14 es un gráfico que proporciona las rugosidades medias (en μm) medidas con el perfilómetro óptico de la superficie de soportes de diversos materiales orgánicos de plástico, a saber de polietileno de alta densidad (HDPE) (curva 1), de policarbonato (PC) (curva 2), de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (curva 3), de polipropileno (PP) (curva 4), de poliuretano (PU) (curva 5), de poli(cloruro de vinilo) (PVC) (curva 6) y de caucho (curva 7).
- Cada una de estas superficies comprende tres zonas para cada una de las cuales se realizan las mediciones: una primera zona se trata mediante el gel con agua inactivo GB70bis, una segunda zona no se trata (representada mediante ø en el gráfico) y una tercera zona se trata mediante el gel activo GB79 según la invención.
- La figura 15 es un gráfico que muestra la eficacia biocida de un gel GB79 según la invención fresco (3 barras de la izquierda) y tras 3 meses de conservación (3 barras de la derecha) sobre soportes que son azulejos de cerámica proporcionados por RATP contaminados por esporas de *Bacillus thuringiensis*.
 - La escala a la izquierda indica el número de esporas de *Bacillus thuringiensis* contadas.
- Para cada gel, se proporciona de izquierda a derecha el número de esporas depositadas inicialmente (contaminación inicial), detectadas sobre el soporte y en las escamas.
- La figura 16 es un gráfico que muestra la evolución a lo largo del tiempo del porcentaje de cloro activo en el gel GB79 según la invención (♦) (curva 1), en agua de lejía conservada en el frigorífico (▲) (curva 2) y en agua de lejía conservada en el laboratorio (x) (curva 3).

En las ordenadas se presenta el % de cloro activo (% de c.a.) y en las abscisas se presenta el número de días de conservación.

- La figura 17 es un gráfico que muestra la exudación del gel con sosa GB69 (a la izquierda) y del gel según la 5 invención GB79 (a la derecha).

La escala a la izquierda indica la exudación (en % en masa).

- Para cada gel se proporciona la exudación a T0 (la barra más a la izquierda) y para periodos de almacenamiento de 1 mes, 2 meses y 3 meses.
 - La figura 18 muestra el modo operatorio seguido para someter a prueba la eficacia del gel según la invención GB79 sobre la ricina.
- La figura 19 es un gráfico (curvas de citotoxicidad) que muestra los resultados de ensayos de citotoxicidad que muestran el efecto de la ricina sobre células, y el efecto del gel GB79 según la invención sobre la ricina. Esta citotoxicidad se evalúa midiendo la biosíntesis de proteína por estas células. Cuanto más importante es la citotoxicidad, más baja es la biosíntesis.
- Se sometió a prueba el efecto sobre estas células de la ricina líquida (curva A, en línea continua, puntos ●), de la ricina "secada" tras la evaporación a temperatura ambiente (curva B, en línea discontinua, puntos ■), de la ricina tras la aplicación sobre la ricina secada del gel GB79 según la invención y secado (curva C, en línea no continua, puntos ▲), de la ricina presente en las escamas de gel seco (puntos ◆).
- 25 En las ordenadas se presenta la biosíntesis de proteína (en % del testigo) y en las abscisas se presenta el log de ricina (M).
 - La figura 20 muestra el principio de la prueba de citotoxicidad descrita en el anexo 1.
- 30 La figura 21 muestra un ejemplo de curva de citotoxicidad.

En las ordenadas se presenta la biosíntesis de proteína (en % del testigo) y en las abscisas se presenta el log de ricina (M).

35 Descripción detallada de modos de realización particulares

55

65

El gel según la invención puede prepararse fácilmente a temperatura ambiente.

- Por ejemplo, el gel según la invención puede prepararse añadiendo, preferiblemente de manera progresiva, el o los agentes viscosificantes inorgánicos, por ejemplo la o las alúminas y/o la o las sílices, a una disolución que contiene el agente activo de descontaminación biológica (constituido por la combinación de una base inorgánica y de un agente oxidante), el o los tensioactivos eventuales, y el o los pigmentos eventuales. Esta disolución puede prepararse, por ejemplo, preparando en primer lugar una disolución del agente oxidante, por ejemplo una disolución de hipoclorito de sodio en agua desmineralizada, después mezclando con esta disolución de agente oxidante, la base mineral, el o los tensioactivos eventuales y el o los pigmentos eventuales. Esta mezcla puede realizarse mediante agitación mecánica, por ejemplo por medio de un agitador mecánico equipado con una hélice de tres palas. La velocidad de rotación es por ejemplo de 200 revoluciones/minuto y la duración de la agitación es por ejemplo de 3 a 5 minutos.
- La adición del o de los agentes viscosificantes inorgánicos a la disolución que contiene la mezcla activa de descontaminación biológica, el o los tensioactivos eventuales, y el o los pigmentos eventuales puede realizarse vertiendo simplemente el o los agentes viscosificantes en dicha disolución. Durante la adición del o de los agentes viscosificantes inorgánicos, la disolución que contiene la mezcla activa de descontaminación biológica, el o los tensioactivos eventuales y el o los pigmentos eventuales se mantiene generalmente con agitación mecánica.
 - Esta agitación puede realizarse, por ejemplo, por medio de un agitador mecánico equipado con una hélice de tres palas.
- La velocidad de agitación se aumenta generalmente de manera gradual a medida que aumenta la viscosidad de la disolución, para alcanzar finalmente una velocidad de agitación comprendida por ejemplo entre 400 y 600 revoluciones/minuto, sin que haya habido expulsiones.
 - Tras el final de la adición del o de los viscosificantes minerales, la agitación se continúa adicionalmente, por ejemplo durante de 2 a 5 minutos, de manera que se obtiene un gel perfectamente homogéneo.
 - Evidentemente, pueden ponerse en práctica otros protocolos de preparación de los geles según la invención con

una adición de los componentes del gel en un orden diferente del mencionado anteriormente.

Generalmente, el gel según la invención debe presentar una viscosidad inferior a 200 mPa.s con una cizalladura de 1000 s⁻¹ de manera que se permite la pulverización sobre la superficie que va a descontaminarse, a distancia (por ejemplo a una distancia de 1 a 5 m) o en proximidad (por ejemplo a una distancia inferior a 1 m, preferiblemente de 50 a 80 cm). El tiempo de recuperación de la viscosidad debe ser generalmente inferior a un segundo y la viscosidad con baja cizalladura superior a 10 Pa.s para no fluir sobre la pared.

- Debe observarse que el agente tensioactivo eventual del gel según la invención influye de manera favorable y notable sobre las propiedades reológicas del gel según la invención. Este tensioactivo permite concretamente que el gel según la invención pueda ponerse en práctica mediante pulverización y evita los riesgos de esparcimiento o de derrame durante el tratamiento de las superficies verticales y de los techos. Este tensioactivo también permite limitar el fenómeno de exudación observado durante la conservación del gel.
- A continuación se aplica el gel según la invención así preparado (1) (figura 1A) sobre la superficie sólida (2) que va a descontaminarse de un sustrato de un material sólido (3), en otras palabras, sobre la superficie (2) que se ha expuesto a una contaminación biológica (4); esta contaminación biológica (4) puede estar constituida por una o varias de las especies biológicas ya definidas anteriormente.
- A excepción eventualmente de las aleaciones de metales ligeros de tipo aluminio, no existe ninguna limitación en cuanto al material que constituye la superficie (2) que va a descontaminarse, en efecto, el gel según la invención permite tratar sin ningún daño cualquier clase de material, incluso frágiles.
- El gel según la invención no genera ninguna alteración, erosión, ataque, químico, mecánico o físico del material tratado. Por tanto, el gel según la invención no es de ningún modo perjudicial para la integridad de los materiales tratados y permite incluso su reutilización. Así, se conservan materiales sensibles tales como equipos militares y podrán reutilizarse tras su descontaminación, mientras que los monumentos tratados mediante el gel según la invención no se degradan en absoluto y se conserva su integridad visual y estructural.
- Por tanto, este material del sustrato (3) puede elegirse, por ejemplo, de los metales o las aleaciones como el acero inoxidable, los polímeros tales como los materiales de plástico o cauchos entre los que pueden mencionarse PVC, PP, PE concretamente HDPE, PMMA, PVDF, PC, los vidrios, los cementos, morteros y hormigones, los yesos, los ladrillos, la piedra natural o artificial, las cerámicas.
- 35 En todos los casos (véase el ejemplo 4 y la figura 7), independientemente del material, la eficacia de descontaminación mediante el gel según la invención es total.
 - La superficie tratada puede estar pintada o no pintada.
- Tampoco existe ninguna limitación en cuanto a la forma, la geometría y el tamaño de la superficie que va a descontaminarse, el gel según la invención y el procedimiento que lo pone en práctica permiten el tratamiento de superficies de gran tamaño, de geometrías complejas, que presentan por ejemplo huecos, esquinas, rincones.
- El gel según la invención garantiza el tratamiento eficaz no solamente de superficies horizontales tales como suelos, sino también de superficies verticales tales como muros, o de superficies inclinadas o en voladizo tales como techos.
- Con respecto a los procedimientos de descontaminación biológica existentes que ponen en práctica líquidos tales como disoluciones, el procedimiento de descontaminación según la invención que pone en práctica un gel es particularmente ventajoso para el tratamiento de materiales de gran superficie, no transportables e implantados en el exterior. En efecto, el procedimiento según la invención, debido a la puesta en práctica de un gel, permite la descontaminación *in situ* evitando el esparcimiento de disoluciones químicas en el entorno y la dispersión de las especies contaminantes.
- El gel según la invención puede aplicarse sobre la superficie que va a tratare mediante cualquier procedimiento de aplicación conocido por el experto en la técnica.
 - Procedimientos clásicos son la pulverización, por ejemplo con pistola, o la aplicación por medio de un pincel o de una llana.
- Para la aplicación mediante pulverización del gel según la invención sobre la superficie que va a tratarse, la disolución coloidal puede transportarse, por ejemplo, por medio de una bomba de baja presión, por ejemplo una bomba que pone en práctica una presión inferior o igual a 7 bar, es decir aproximadamente 7·10⁵ pascales.
- El lanzamiento del chorro de gel sobre la superficie puede obtenerse, por ejemplo, por medio de una boquilla de chorro plano o de chorro redondo.

La distancia entre la bomba y la boquilla puede ser cualquier, por ejemplo puede ser de 1 a 50 m, concretamente de 1 a 25 m.

El tiempo de recuperación de la viscosidad suficientemente corto de los geles según la invención permite que los geles pulverizados se adhieran a todas las superficies, por ejemplo a paredes.

La cantidad de gel depositada sobre la superficie que va a tratarse es generalmente de 100 a 2000 g/m^2 , preferiblemente de 500 a 1500 g/m^2 , más preferiblemente de 600 a 1000 g/m^2 .

10 La cantidad de gel depositada por unidad de superficie y, en consecuencia, el grosor del gel depositado influye sobre la velocidad de secado.

Así, cuando se pulveriza una película, capa de gel con una grosor de 0,5 mm a 2 mm sobre la superficie que va a tratarse, el tiempo de contacto eficaz entre el gel y los materiales es entonces equivalente a su tiempo de secado, periodo durante el cual el principio activo contenido en el gel va a interaccionar con la contaminación.

Además, se ha mostrado de manera sorprendente que la cantidad de gel depositada cuando se sitúa en los intervalos mencionados anteriormente y en particular cuando es superior a 500 g/m² y concretamente en el intervalo de 500 a 1500 g/m², lo que corresponde a un grosor mínimo de gel depositado por ejemplo superior a 500 μ m para una cantidad de gel depositada superior a 500 g/m², permite, tras el secado del gel, obtener una fracturación del gel en forma de escamas milimétricas, por ejemplo con un tamaño de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm, aspirables.

La cantidad de gel depositada, y por tanto el grosor de gel depositado, preferiblemente superior a 500 g/m², es decir, 500 μm, es el parámetro fundamental que influye sobre el tamaño de los residuos secos formados tras el secado del gel y que garantiza por tanto que se forman residuos secos de tamaño milimétrico y no residuos pulverulentos, eliminándose tales residuos fácilmente mediante un procedimiento mecánico y preferiblemente mediante aspiración.

No obstante, también debe observarse que, gracias al agente tensioactivo a baja concentración, se mejora el secado del gel y conduce a un fenómeno de fracturación homogénea con un tamaño de los residuos secos monodispersado y una aptitud aumentada de los residuos secos a desprenderse del soporte.

A continuación se mantiene el gel sobre la superficie que va a tratarse durante todo el periodo necesario para su secado. A lo largo de esta etapa de secado, que puede considerarse que constituye la fase activa del procedimiento según la invención, el disolvente contenido en el gel, a saber generalmente el agua contenida en el gel, se evapora hasta la obtención de un residuo seco y sólido.

El periodo de secado depende de la composición del gel en cuanto a los intervalos de concentración de sus constituyentes facilitados anteriormente, pero también, como ya se mencionó, de la cantidad de gel depositada por unidad de superficie, es decir, del grosor de gel depositado.

El periodo de secado también depende de las condiciones climáticas, a saber de la temperatura, de la ventilación y de la humedad relativa de la atmósfera en la que se encuentra la superficie sólida.

45 El procedimiento según la invención puede ponerse en práctica en condiciones climáticas extremadamente grandes, a saber a una temperatura T de 1ºC a 50ºC y a una humedad relativa HR del 20% al 80%.

Por tanto, el periodo de secado del gel según la invención es generalmente de 1 hora a 24 horas a una temperatura T de 1ºC a 50ºC y a una humedad relativa HR del 20% al 80%.

Debe observarse que la formulación del gel según la invención, concretamente cuando contiene tensioactivos tales como los "Pluronics[®]", garantiza generalmente un tiempo de secado que es sensiblemente equivalente al tiempo de contacto (entre el agente de descontaminación, tal como un agente biocida, y las especies biológicas concretamente biotóxicas que van a eliminarse) que es necesario, requerido para inactivar y/o absorber las especies contaminantes que ensucian el material. En otras palabras, la formulación del gel garantiza un tiempo de secado que no es otro que el tiempo de inactivación de las especies contaminantes biológicas y que es compatible con la cinética de inhibición de la contaminación biológica.

La superficie específica de la carga mineral usada generalmente que es generalmente de 50 m²/g a 300 m²/g, preferiblemente de 100 m²/g, y la capacidad de absorción del gel según la invención permiten atrapar la contaminación lábil (superficial) del material que constituye la superficie que va a tratarse.

Dado el caso, las especies biológicas contaminantes se inactivan en la fase gelificada. Tras el secado del gel, la contaminación inactivada se elimina durante la recuperación del residuo de gel seco descrito a continuación.

Al final del secado del gel, el gel se fractura de manera homogénea para dar residuos secos sólidos milimétricos, por

16

65

15

20

35

40

50

ejemplo con un tamaño de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm, no pulverulentos, generalmente en forma de escamas sólidas (5) (figura 1B).

Los residuos secos pueden contener la o las especies contaminantes inactivadas (6).

Los residuos secos, tales como escamas (5), obtenidos al final del secado, presentan una baja adherencia a la superficie (2) del material descontaminado. Debido a ello, los residuos secos obtenidos tras el secado del gel pueden recuperarse fácilmente mediante simple cepillado y/o aspiración. No obstante, los residuos secos también pueden evacuarse mediante chorro de gas, por ejemplo mediante chorro de aire comprimido.

Por tanto, no se necesita ningún aclarado y el procedimiento según la invención no genera ningún efluente secundario.

Por tanto, el procedimiento según la invención produce de este modo en primer lugar un importante ahorro de reactivos químicos con respecto a un procedimiento de descontaminación mediante lavado con una disolución. A continuación, debido a que se obtiene un residuo en forma de un residuo seco directamente aspirable, se evita una operación de aclarado con agua o con un líquido. Evidentemente, se obtiene como resultado una diminución de la cantidad de efluentes producidos, pero también una simplificación notable en cuanto a hilera de tratamiento y de desagüe.

Debido a la composición principalmente mineral del gel según la invención y a la baja cantidad de residuos producidos, el residuo seco puede almacenarse o dirigirse hacia una hilera de evacuación sin tratamiento previo.

A modo de ejemplo, en el caso actual en el que se aplican 1000 gramos de gel por m² de superficie tratada, la masa de residuo seco producida es inferior a 300 gramos por m².

Ahora va a describirse la invención con referencia a los siguientes ejemplos, dados a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

En este ejemplo se describen los geles estudiados en los ejemplos 2 a 9 a continuación.

- 35 Estos geles son los siguientes:
 - Gel comparativo, no según la invención, denominado GB70: se trata de un gel mineral, inactivo, con agua, que comprende agua y alúmina.
- Gel comparativo, no según la invención, denominado GB70 bis: se trata de un gel mineral, inactivo, con agua, que comprende agua y alúmina como el gel GB70, pero cuya viscosidad es próxima a la de los geles activos.
 - Gel comparativo, no según la invención, denominado GB69: se trata de un gel mineral, activo, alcalino, que comprende agua, sosa 1 M, alúmina, un tensioactivo y óxido de hierro rojo micronizado.
 - Gel comparativo, no según la invención denominado GBC01: se trata de un gel mineral, activo, alcalino, oxidante, que comprende agua, sosa 1 M, hipoclorito de sodio, alúmina, un tensioactivo, óxido de hierro rojo micronizado y un polímero superabsorbente.
- Gel según la invención denominado GB79: se trata de un gel mineral, activo, alcalino, oxidante, que comprende agua, sosa 1 M, hipoclorito de sodio, alúmina, un tensioactivo y óxido de hierro rojo micronizado, y que no comprende polímero superabsorbente.
- La alúmina es alúmina Aeroxide[®] Alu C comercializada por EVONIK INDUSTRIES con una superficie específica de 100 m²/g (BET), el tensioactivo es el tensioactivo Pluronic[®] PE6200 comercializado por BASF, la sosa es sosa 1 M comercializada por SIGMA-ALDRICH, el hipoclorito de sodio es hipoclorito de sodio a del 10 al 15% en cloro activo, comercializado por SIGMA-ALDRICH, el polímero superabsorbente es el polímero superabsorbente Aquakeep[®] producido por SUMITOMO-SEIKA, y el óxido de hierro rojo es óxido de hierro rojo micronizado disponible con la denominación Ferroxide[®] 212M de la sociedad ROCKWOOD PIGMENTS LTD, de fórmula Fe₂O₃.

El gel según la invención denominado GB79 se prepara de la siguiente manera: se diluye la disolución de hipoclorito de sodio al 50% con agua desmineralizada. A continuación se mezclan esta disolución, el tensioactivo, el óxido de hierro y la sosa con ayuda de un agitador mecánico, dotado de un agitador de tres palas, a una velocidad de 200 rotaciones/min, durante de 3 a 5 minutos. A continuación se añade progresivamente la alúmina en la mezcla de reacción, aumentando gradualmente la velocidad de agitación a medida que aumenta la viscosidad, para llegar a aproximadamente de 400 a 600 revoluciones/min sin que haya expulsiones. A continuación se mantiene el gel con

20

30

45

5

10

60

agitación durante 5 minutos.

Los demás geles se preparan de manera análoga.

5 A continuación en la tabla 1 se facilita la composición de los diferentes geles estudiados.

Tabla 1: composición de los diferentes geles estudiados

Naturaleza del gel	Composición	Porcentajes en masa (%)	
GB70	H₂O	86	
(Gel inactivo con agua)	Alúmina	14	
GB70bis	H ₂ O	78,8	
(Gel inactivo cuya reología es próxima a la de los geles activos)	Alúmina	21,2	
GB69	NaOH 1 M	85,7	
(Gel activo con sosa, comparativo)	Alúmina	14	
	Pluronic® PE6200	0,2	
	Óxido de hierro 212M	0,1	
GBC01	NaOH 1 M	41,925	
(Gel activo comparativo, 50:50 sosa:lejía y Aquakeep [®])	Hipoclorito de sodio (10-15% de c.a.) diluido al 50%	41,925	
	Alúmina	14	
	Pluronic® PE6200	2	
	Óxido de hierro 212M	0,1	
	Aquakeep [®]	0,05	
GB79	NaOH 1 M	42,45	
(Gel activo, 50:50 sosa:lejía, según la invención)	Hipoclorito de sodio (10-15% de c.a.) diluido al 50%	42,45	
,	Alúmina	14	
	Pluronic® PE6200	1	
	Óxido de hierro 212M	0,1	

10 <u>Ejemplo 2:</u>

20

25

En este ejemplo, se muestra la mejora de la eficacia biocida del gel GB79 de sosa-lejía según la invención con respecto al gel comparativo GB69 que solo contiene sosa.

15 En este ejemplo, con el fin de comparar la eficacia biocida de estos dos geles, se realizan experimentos en laboratorio de microbiología L2 en entorno estéril (es decir, en una campana de flujo laminar) con una imitación de *Bacillus anthracis*, a saber, esporas de *Bacillus thuringiensis* (B.t.).

Se limpian diferentes soportes de acero inoxidable y se hacen pasar por el autoclave.

Se ensucian, manchan, dos de ellos de manera artificial con el fin de intentar reproducir un material usado de la manera más fiel posible. Esta suciedad, manchas, está constituida por una mezcla del 1% de arcilla (montmorillonita disponible de SIGMA-ALDRICH con la denominación "Aluminum Pillared Clay"), del 10% de aceite de motor 15W40 y de etanol para el resto.

A continuación, se contaminan todos los soportes por un depósito líquido de 100 μ l de una disolución a $2x10^8$ esporas de *Bacillus thuringiensis* (B.t.) por ml, es decir, un depósito de $2x10^7$ esporas de B.t. que se deja secar totalmente (30 minutos aproximadamente).

- A continuación se aplica el gel que va a someterse a prueba según un volumen calculado en función de la superficie de los soportes con el fin de tener un grosor de gel aplicado de 0,7 mm. De este modo se dejan secar los soportes en placas de Petri cerradas hasta el secado completo del gel (3-5 horas en función de la temperatura del laboratorio).
- A continuación, se recuperan las escamas en un tubo Falcon mediante cepillado en una cantidad conocida de medio nutritivo Luria-Broth (LB). Asimismo, se colocan los soportes en un volumen conocido de LB en un tubo Falcon. A continuación se agita el conjunto de los tubos Falcon con vórtex, después se colocan en una incubadora durante 1 h a 30°C con agitación.
- 40 A continuación, se centrifugan los tubos Falcon que contenían escamas (3 min, 4500 rpm).

Después, para cada uno de los tubos, se realiza un intervalo de diluciones a la décima parte a partir del

sobrenadante. Finalmente, se extrae 1 ml en cada uno de los tubos de cada intervalo de diluciones. A continuación se deposita la muestra extraída en el fondo de una placa de Petri vacía y estéril. A continuación se cuela medio LB con agar en la placa (siembra en la masa). A continuación se colocan estas placas en la incubadora a 30ºC durante 24 horas. A continuación se cuentan las colonias en las placas una a una, después para cada muestra (soporte o escamas a partir de las cuales se realiza el intervalo de diluciones), se calcula una media de esporas vivas. Finalmente, se tienen en cuenta las diferentes diluciones para obtener el número de esporas vivas total presentes sobre el soporte o en las escamas. A continuación puede calcularse el factor de descontaminación determinando la reducción en miles de esporas destruidas (log₁₀).

- 10 En este ejemplo, al ser el objetivo comparar la eficacia biocida del gel biocida GB79 según la invención con el gel comparativo GB69, los geles GB70bis (gel inactivo con agua), GB69 (gel comparativo) y GB79 (gel según la invención) se someten a prueba según el protocolo describe anteriormente.
- Los resultados de estos experimentos se presentan en la figura 3 en la que aparece el factor de descontaminación obtenido sobre los soportes de acero inoxidable en función del gel usado (véanse también las figuras 2A, 2B, 2C, 2D).

En este histograma, se desprende que el gel comparativo GB69 tiene la misma eficacia biocida que el gel sin agente activo de descontaminación, a saber el gel con agua GB70bis. En cambio, el gel según la invención GB79 presenta, tanto sobre el soporte limpio como sobre el soporte ensuciado, una eficacia biocida de 7 log como mínimo. En efecto, no se detectó ninguna espora viva residual durante los recuentos sobre las 2x10⁷ esporas inicialmente depositadas. Por tanto, la descontaminación de la superficie que va a tratarse con ayuda del gel según la invención, cuya actividad biocida se ve reforzada es eficaz incluso sobre un soporte ensuciado, mostrando así su fuerte poder desengrasante.

Ejemplo 3:

35

65

En este ejemplo se muestra la incompatibilidad entre el agente oxidante y el polímero superabsorbente.

- 30 En la formulación de gel biocida del documento [1] se había añadido poli(acrilato de sodio), que es polímero superabsorbente, con el fin de mejorar la eficacia del gel biocida sobre materiales porosos tales como los morteros. En efecto, este adyuvante permite una liberación prolongada del componente activo de descontaminación. No obstante, la reología de este tipo de gel se ve fuertemente modificada hasta el punto de volverse muy compacto. El contacto se vuelve entonces muy malo sobre las superficies que van a descontaminarse.
 - En este ejemplo, se compara en primer lugar la eficacia biocida de dos geles que contienen lejía y sosa. El primer gel es un gel según la invención, formulado sin polímero superabsorbente (GB79), el segundo es un gel comparativo que contiene un polímero absorbente (GBC01) y que se conservó durante más de 30 días.
- Se evalúa la eficacia biocida exactamente según el mismo protocolo que en el ejemplo 2, salvo porque la contaminación inicial en esporas depositadas es de 2x10⁷ para los soportes tratados con el gel GB79, y de 7,5x10⁶ para los soportes tratados con el gel GBC01.
- Los soportes tratados mediante los geles son soportes de acero inoxidable (denominados soportes INOX) y soportes constituidos por azulejos de cerámica del tipo de los que revisten las paredes de las estaciones del metro de París y que proporcionó la RATP (denominados soportes RATP).
- Los resultados, representados en la figura 4, muestran una disminución de la eficacia biocida para el gel que contiene el polímero superabsorbente (PSA), para el que, sin embargo, los soportes estaban ligeramente menos contaminados.
 - En efecto, con el gel sin PSA según la invención (GB79), los soportes INOX y RATP se descontaminan en al menos 7 log, es decir, la cantidad inicial depositada.
- En cambio, con el gel que contenía un PSA (GBC01), la descontaminación de los soportes difícilmente alcanzó 5 log, sabiendo que la contaminación inicial era menos elevada.
 - También debe observarse que en todos los casos, las escamas no contienen ninguna espora viva detectable.
- A continuación se estudia la reología del gel según la invención, formulado sin polímero superabsorbente (GB79), y del gel comparativo que contiene un polímero absorbente (GBC01).
 - Más particularmente, se mide la tensión umbral y la viscosidad de los geles GB69, GB79, GBC01 fresco (recién preparado) también denominado gel nuevo, y GBC01 conservado durante más de un mes, también denominado gel antiguo.

La medición de la viscosidad en función de la tasa de cizalladura se realiza con ayuda de un viscosímetro Rheomat[®] RM100 de la sociedad LAMY RHEOLOGY. El viscosímetro está equipado con un sistema de medición de tipo anclaje MS-R3. Tras una cizalladura previa de 10 segundos a una tasa de cizalladura de 1 s⁻¹, se realizan 15 mesetas de tasa de cizalladura que van de 1 s⁻¹ a 100 s⁻¹ con medición de la viscosidad cada 20 segundos.

5

La medición de la tensión umbral se realiza con ayuda de un reómetro TA Instruments AR-1000 en geometría "con álabes". Se aplica una tasa de cizalladura baja (6,7x10⁻³ s⁻¹) a los geles de manera constante con el fin de deformarlos partiendo del reposo y así determinar su umbral de fluencia.

10 Los resultados se representan en las figuras 5 y 6.

En la figura 5, que representa la viscosidad en función de la tasa de cizalladura en escala logarítmica, se desprende que las dos curvas de los geles GB69 y GB79 según la invención, sin polímero superabsorbente, están muy próximas y son paralelas. Además, son lineales, lo que corresponde al comportamiento reológico de los fluidos reofluidificantes con tensión umbral.

En cambio, para los dos geles GBC01 fresco y conservado que contienen un PSA, las curvas no son lineales (véanse los coeficientes de regresión) lo que caracteriza un comportamiento reológico menos ideal y previsible que el del gel según la invención sin polímero superabsorbente.

20

25

15

La figura 6 representa la tensión de cizalladura en función de la deformación para cada uno de los geles. En todos los casos, pueden constatare dos regímenes. En primer lugar la tensión aumenta linealmente, el material está en régimen sólido (deformación elástica). A continuación se observa un cambio de comportamiento, la tensión alcanza el umbral de fluencia y el material pasa a régimen líquido (flujo estacionario). La tensión umbral corresponde a la tensión en el umbral de fluencia, es decir 106,5 Pa para el gel GBC01 nuevo (curva 1), 49,35 Pa para el gel GBC01 conservado (curva 2), pero cuyo aspecto no es conforme a los perfiles clásicos y cuyo valor es muy cuestionable, 49,69 Pa para el gel GB69 (curva 3) y 39,13 Pa para el gel GB79 (curva 4).

Por tanto, este ejemplo permite mostrar que con el gel biocida según la invención es posible evitar la presencia de un polímero superabsorbente, tal como el poli(acrilato de sodio), ya que no mejora visiblemente la eficacia del gel biocida al tiempo que altera su reología, en efecto, el gel que contiene un PSA es un gel muy viscoso cuyo comportamiento reofluidificante es poco previsible, concretamente tras varios días de conservación después de los cuales la medición de la tensión umbral se vuelve imposible.

35 <u>Ejemplo 4:</u>

En este ejemplo, se muestra la eficacia biocida del gel GB79 según la invención sobre diferentes soportes, en diversos materiales.

40 En este ejemplo, se evalúa la eficacia biocida según el protocolo del ejemplo 2, con la diferencia de que la contaminación inicial es de 2x10⁷ esporas de B.t. depositadas sobre todos los soportes, excepto sobre los dos soportes de material de plástico en los que es de 2x10⁶.

Además, todos los soportes están limpios. Los diferentes soportes sometidos a prueba son los siguientes: un soporte de vidrio (denominado soporte VIDRIO), un soporte de acero inoxidable, un soporte constituido por un azulejo de cerámica proporcionado por RATP, un soporte de mortero, un soporte de PVC (poli(cloruro de vinilo)) y un soporte de PVDF (poli(fluoruro de vinildeno)).

Los resultados se presentan en la figura 7. Muestran que sobre los soportes de materiales no porosos (soportes 50 VIDRIO, INOX y RATP), la descontaminación de los soportes alcanza 6-7 log como mínimo.

Sobre los soportes de mortero y los soportes de materiales de plástico, se destruyen casi 5 log de esporas (se recuerda que en el ejemplo 2, sobre soportes de acero inoxidable, la descontaminación no alcanzaba 2 log con el gel GB69 con sosa). Con respecto a los residuos secos, es decir las escamas, en ninguno de los casos podían detectarse esporas residuales.

Ejemplo 5:

En este ejemplo se muestra la ausencia de esporas vivas en los residuos secos, las escamas.

60

55

Más exactamente, en este ejemplo, se muestra que efectivamente no se encuentra ninguna espora residual en las escamas, es decir que ninguna espora viva se encuentra atrapada en las escamas sin poder aparecer en el recuento ya que estarían atrapadas en estas últimas y no migrarían al medio LB.

Para ello, sobre dos soportes RATP limpios, y siempre según el protocolo detallado en el ejemplo 2 (excepto por la contaminación inicial que en este caso está constituida por un depósito de 10⁶ esporas de B.t.), se realiza un secado

del gel según la invención GB79.

Al final del secado, sobre el primer soporte se recuperan las escamas de manera clásica mediante cepillado en una cantidad conocida de medio LB.

5

Sobre el segundo soporte, se cepillan las escamas y después se trituran de manera fina con el mortero antes de ponerse en contacto con medio LB. A continuación, el resto del protocolo se realiza de manera clásica, a saber: incubación durante 1 h a 30°C, agitación con "vórtex", centrifugación, intervalos de diluciones, placas de recuento, incubación durante 24 h a 30°C (véase el protocolo del ejemplo 2).

10

Los resultados de los recuentos en estas dos series de escamas se representan en la figura 8 y se comparan con los resultados de las manipulaciones anteriores con diferentes materiales limpios. Independientemente del material, no puede detectarse ninguna espora viva en las escamas. Esto también se confirma de nuevo cuando se trituran las escamas de manera fina (última barra del histograma).

15

Ejemplo 6:

En este ejemplo se muestra la cinética de acción del gel según la invención GB79. Para ello, se realizan diferentes manipulaciones sobre 10 soportes de cerámica RATP limpios.

20

La contaminación inicial de los soportes es de 10⁷ esporas de B.t. por soporte.

Se realiza la misma manipulación con un gel con agua GB70bis.

25 Se aplican los geles sobre los diferentes soportes en el tiempo T0 = 0 minuto.

A continuación, se recuperan los geles en fase de secado, incluso en fase de fracturación, al cabo de 0 min, 10 min, 20 min, 30 min y 1 h.

30 Durante cada operación de recuperación, el gel y el soporte se recuperan en cantidades conocidas de medio de cultivo LB antes de seguir el tratamiento clásico, a saber: incubación, agitación con vórtex, centrifugación, intervalo de diluciones, placas de recuento, incubación durante 24 h a 30°C (véase el protocolo del ejemplo 2).

Los resultados se presentan en la figura 9. Se desprende que el gel activo GB79 según la invención descontamina el soporte en más de 3 log en los 10 primeros minutos, y que, en el tiempo de secado completo de 210 minutos, este gel descontamina con una eficacia de al menos 7 log.

Estos resultados pueden compararse con los resultados obtenidos durante el mismo experimento realizado con un gel con agua inactivo en el que ninguna descontaminación es apreciable a lo largo del tiempo.

40

45

Con respecto a las escamas del gel GB79, se desprende que al cabo de 10 minutos no puede detectarse ninguna espora residual. Esto confirma una vez más los resultados obtenidos en el ejemplo 5. En efecto, de 0 a 60 minutos, el gel aún no se ha fracturado y está húmedo. Por tanto, resulta fácil volver a ponerlo en disolución de manera homogénea en el medio nutritivo LB durante su recuperación para contar el número de esporas vivas. Los resultados muestran una vez más, mientras que el gel está totalmente en disolución en el LB y no se detecta ninguna espora en el mismo, que ninguna espora viva residual puede escapar a la detección debido a su atrapamiento en la red sólida que forman las escamas (que se disuelven muy mal una vez alcanzado completamente el secado total), y por tanto que las escamas recuperadas no están contaminadas.

50 Ejemplo 7:

En este ejemplo se muestra que el gel GB79 según la invención está particularmente bien adaptado a una puesta en práctica mediante pulverización.

55 El estudio reológico del gel GB79 permite medir su tensión umbral que es de 39,13 Pa (véase el ejemplo 3, figura 6).

Así, se desprende que los geles según la invención cuyo principio activo es una mezcla de lejía y de sosa cumplen el pliego de condiciones de los "geles aspirables", es decir, una tensión umbral superior a 15-20 Pa para que el gel no fluya bajo el efecto de la gravedad sobre una pared vertical para grosores de 0,5-2 mm.

60

Por otro lado, la viscosidad del gel según la invención (véase el ejemplo 3, figura 5) es totalmente similar y muy próxima a la del gel con sosa GB69 que ya se sometió a prueba mediante una puesta en práctica mediante pulverización. Por tanto, el gel según la invención es según el pliego de condiciones de un "gel aspirable" desde un punto de vista reológico.

65

Ejemplo 8:

En este ejemplo se muestra que el gel según la invención puede definirse efectivamente, en cuanto a la cinética de secado y de fracturación, como un "gel aspirable", es decir que se seca en un tiempo razonable, por ejemplo de algunas horas, y que se fractura produciendo escamas no pulverulentas.

Estas dos características de los "geles aspirables", y más particularmente la cinética de secado, están estrechamente vinculadas a las condiciones climáticas del entorno de secado, a saber la temperatura, la humedad relativa y la ventilación/aireación.

En este ejemplo, los dos geles GB69 (gel con sosa) y GB79 según la invención (gel con sosa y con lejía) se ponen a secar uno después del otro en un recinto climático Binder[®] ajustado a 25°C y al 50% de humedad relativa.

Se extienden los geles sobre recipientes en acero inoxidable mecanizados de manera que se obtiene un grosor controlado de 0,5 mm de gel en el recipiente.

En el recinto climático se instala una balanza de precisión Sartorius[®], así como una cámara Moticam[®] rodeada por una lámpara de LED circular (VWR[®]) que se coloca en la parte superior de la balanza. La balanza y la cámara Moticam[®] se conectan a un ordenador colocado fuera del recinto climático, lo que permite así la adquisición simultánea, a lo largo del secado en atmósfera controlada, de la masa y de las imágenes del recipiente relleno de gel.

Debe observarse que se coloca el recipiente que contiene el gel en la balanza de precisión, y que se cierran todas las puertas de la balanza, a excepción de la puerta opuesta al ventilador, que está abierta 3 cm para mantener una atmósfera controlada en el recinto de la balanza al tiempo que se limita el flujo de aire vinculado al funcionamiento del recinto climático.

El registro de la masa a lo largo del secado permite entonces trazar una curva que representa la cinética de secado, mientras que el análisis de las imágenes con ayuda de un software de tratamiento de imágenes del gel totalmente seco permite detectar automáticamente las escamas y compatibilizarlas al tiempo que se calcula su área.

Los resultados se presentan en las figuras 10 y 11.

Los resultados, presentados en la figura 10, muestran curvas de pérdida de masa completamente paralelas entre los dos geles que alcanzan un secado total en menos de 5 horas (300 min) en estas condiciones de temperatura y de humedad relativa. En efecto, en de 260 a 300 minutos, los geles GB69, y GB79 según la invención, pierden respectivamente el 78% y el 73% de su masa inicial. La adición de hipoclorito de sodio a la formulación no tiene por tanto ningún impacto sobre el tiempo de secado total del gel que permanece ampliamente aplicable según el procedimiento de "gel aspirable" con el gel según la invención GB79.

Con respecto a la fracturación, cuyos resultados se resumen en la figura 11, se desprende que el número de escamas es menos importante para las escamas procedentes del gel GB79 según la invención que contiene hipoclorito de sodio. Para este gel GB79 según la invención, las escamas son de media más grandes, pero siguen siendo milimétricas (4 mm² de media). Por tanto, este gel sigue siendo adecuado para la aplicación pretendida ya que produce escamas de tamaño milimétrico no pulverulentas.

Ejemplo 9:

15

20

25

30

35

55

En este ejemplo se muestra la inocuidad del gel según la invención GB79 sobre diferentes materiales.

Más exactamente, en este ejemplo se muestra que el gel según la invención puede aplicarse sobre numerosos materiales sin alterar ni sus propiedades mecánicas, ni su integridad física.

Para ello, se compara el estado de superficie, y concretamente la rugosidad, de diferentes materiales, para superficies no tratadas, superficies sobre las que se ha secado el gel con agua inactivo GB70bis, o incluso superficies tratadas mediante el gel alcalino oxidante según la invención GB79.

Se usa un perfilómetro STIL (Sciences et Techniques Industrielles de la Lumière) para trazar perfiles y medir la rugosidad media sobre las superficies de partes, soportes de estos materiales diferentes.

La superficie de cada material sometido a prueba se divide en tres partes: la primera sobre la que se seca el gel con agua GB70bis, la segunda en la que no se aplica nada y la tercera sobre la que se seca el gel GB79. Una vez totalmente secos los geles, se desprenden las escamas de los soportes y se limpian bien antes de realizar mediciones con el perfilómetro. Los materiales sometidos a prueba son los siguientes: acero inoxidable, cobre, plomo, acero pintado, vidrio, cerámica, RATP, HDPE (polietileno de alta densidad), PC (policarbonato), PMMA (poli(metacrilato de metilo)), PP (polipropileno), PU (poliuretano), PVC (poli(cloruro de vinilo)), PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)) y caucho.

Los resultados se presentan en las figuras 12 (A, B, C), 13 y 14.

- La figura 12 representa la cartografía en 3D y el perfil obtenido con el perfilómetro óptico de un soporte de acero inoxidable. Se constata que no hay ninguna modificación de la rugosidad (del perfil) entre la parte que se ha tratado mediante el gel alcalino oxidante (cartografía en 3D de la izquierda (figura 12A)) y la parte izquierda del perfil antes de la separación (figura 12C) y la parte no tratada, que permanece virgen (cartografía en 3D de la derecha (figura 12B)) y la parte derecha del perfil tras la separación (figura 12C).
- Las figuras 13 y 14 representan de manera condensada los resultados de estas mediciones con el perfilómetro óptico en el conjunto de los materiales. Para obtener estas curvas, se midió la rugosidad media en una parte de la muestra cuya superficie comprende tres zonas, la primera tratada mediante el gel inactivo con agua, la segunda no tratada y la última tratada mediante el gel según la invención. Para el conjunto de los materiales, no puede observarse a simple vista ninguna alteración de la superficie. La rugosidad medida sigue siendo relativamente constante para los diferentes materiales sobre las superficies tratadas y no tratadas.

Ejemplo 10:

En este ejemplo se evalúa la conservación de la actividad biocida después del almacenamiento del gel según la 20 invención GB79.

Para evaluar la conservación de la actividad biocida tras el almacenamiento del gel GB79, se realizaron dos experimentos diferentes.

- El primer experimento consiste en volver a evaluar la eficacia biocida del gel GB79 sobre esporas de *Bacillus thuringiensis* según el protocolo expuesto en el ejemplo 2 después de 3 meses de almacenamiento, conservación, a temperatura ambiente, sin proteger el gel frente a la luz, y en comparar los resultados así obtenidos con los obtenidos 3 meses antes con el mismo gel recién preparado. Esta manipulación se realizó sobre soportes constituidos por azulejos de cerámica proporcionados por RATP.
- El segundo consiste en medir el porcentaje de cloro activo presente en el gel con el fin de evaluar su velocidad de degradación a lo largo del almacenamiento. Para ello, se preparó un gel fresco y después se almacenó protegido de la luz en el laboratorio. De la misma manera, se almacena la disolución de hipoclorito de sodio comercial usada (10-15% de c.a.) en el frigorífico y en el laboratorio. De manera regular, se recupera una pequeña cantidad de este gel y de esta disolución y se disuelve en agua destilada. A continuación se valora de manera clásica hipoclorito de sodio mediante una valoración por retroceso del diyodo (formado mediante la adición de yoduro de potasio) por el tiosulfato de sodio.
- Los resultados procedentes de la prueba con esporas de B.t. se presentan en la figura 15. Después de 3 meses de 40 conservación, el gel sigue siendo tan activo como el gel recién preparado.
 - Con respecto a la valoración del hipoclorito de sodio en el gel, cuyos los resultados se presentan en la figura 16, se desprende que con más de un mes de conservación, el porcentaje de cloro activo (c.a.) se ve ligeramente afectado. En efecto, se observa una ligera disminución del porcentaje en cloro activo en el gel que conviene vigilar para garantizar que no sea significativo. No obstante, a la vista de los resultados obtenidos sometiendo a prueba la eficacia biocida con B.t. después de 3 meses de conservación del gel, esta ligera reducción del porcentaje de cloro activo en el gel no parece afectar a la eficacia biocida de la formulación reforzada.
- Este ejemplo muestra que el gel según la invención puede almacenarse después de su preparación con vistas a una puesta en práctica posterior en caso de necesidad.

Ejemplo 11:

45

55

En este ejemplo se evalúa la exudación del gel según la invención.

- En efecto, otro fenómeno que es importante considerar en caso de conservación del gel con vistas a un uso posterior es su exudación, es decir, la sedimentación provocada por un almacenamiento prolongado y que necesita eventualmente que vuelva a homogeneizarse el producto antes de su uso.
- Para evaluar este fenómeno, se almacenan 90 g del gel GB79 según la invención sin usarse u homogeneizarse. Se mide la cantidad de sobrenadante de manera regular a lo largo del tiempo con el fin de cuantificar este fenómeno. De la misma manera, se realiza esta medición para el gel GB69 con el fin de constatar el impacto eventual sobre la exudación de la adición de hipoclorito de sodio a la formulación.
- 65 Los resultados se presentan en la figura 17. Se desprende que, si bien es cierto que el gel según la invención GB79 también es víctima de este fenómeno a un nivel del 3,3% en tres meses, este fenómeno es visiblemente más

importante con el gel GB69 que alcanza una exudación de más del 5% en tres meses.

Por tanto, los geles de lejía/sosa según la invención tienen una aptitud para el almacenamiento análoga, incluso superior, a la de los geles de la formulación antigua.

Conclusión de los ejemplos 1 a 11:

A la vista de los ejemplos presentados anteriormente, se desprende que el gel según la invención, debido concretamente a la adición de hipoclorito de sodio, es un producto eficaz tanto en lo que se refiere a su formulación como para su puesta en práctica en el contexto de la descontaminación biológica.

En efecto, la actividad biocida del gel según la invención se ve reforzada con respecto a un gel que solo contiene sosa como agente de descontaminación biológica ya que permite alcanzar factores de descontaminación con imitaciones de esporas de carbunco de al menos 6 log al tiempo que se evita la adición de polímero superabsorbente que hacía que el gel del documento [1] resultara inadecuado para un uso mediante pulverización después del almacenamiento.

Por otro lado, el gel según la invención puede almacenarse y después usarse según el concepto de empleo denominado "gel aspirable" ya que la viscosidad y su tensión umbral siguen estando adaptadas a una aplicación mediante pulverización sobre paredes horizontales o verticales y que el gel se seca y se fractura para dar escamas milimétricas no pulverulentas en un tiempo razonable y está adaptado a una intervención de tipo tras acontecimientos después de un ataque biológico malicioso.

En los ejemplos 12 a 15 a continuación, se somete a prueba el gel GB79 según la invención con agentes biológicos patógenos reales con el fin de mostrar su eficacia sobre auténticos agentes de la amenaza NRBQ.

Con este objetivo, se realizaron ensayos con el objetivo de mostrar la eficacia del gel GB76 según la invención sobre soportes contaminados por ricina (toxina), esporas de *Bacillus anthracis* (B.a.) (carbunco, enfermedad del carbón), bacterias *Yersinia pestis* (Y.p.) (peste) y el virus vaccinia.

Ejemplo 12:

En este ejemplo se muestra la eficacia descontaminante del gel biocida GB79 según la invención sobre un agente biológico patógeno de tipo fitotoxina, la ricina. Esta toxina, subproducto del tratamiento de las semillas de ricino, inhibe las células encargadas de la síntesis de proteínas en el organismo, pudiendo así conllevar la muerte.

Se sometió a prueba la eficacia del gel sobre la ricina sobre hojas de vidrio contaminadas con 10 μ l de diferentes disoluciones de ricina (más o menos concentradas) (véase la figura 18).

40 Se llevaron a cabo ensayos de citotoxicidad (véase el protocolo a continuación) con células Vero con el fin de detectar la actividad de la ricina sin y con aplicación del gel biocida (la ricina impide que las células fabriquen más o menos de una proteína).

Los resultados de estos ensayos se presentan en la figura 19.

La curva A, en línea continua, puntos ●, muestra el efecto de la ricina líquida a diversas concentraciones sobre estas células.

La curva B, en línea discontinua, puntos ■, muestra el efecto de la ricina secada (como sobre las hojas de prueba) a diversas concentraciones sobre estas células.

La curva C, en línea no continua, puntos ▲, muestra el efecto de la ricina tras el uso del gel GB79 sobre la ricina.

Se observa que el gel puede inactivar eficazmente la ricina sobre vidrio (al menos en un factor de 1000: sin mortalidad (y por tanto sin pérdida de síntesis de proteína) cuando se aplica el gel sobre la ricina).

Finalmente, los puntos ♦ representan las escamas pero desgraciadamente la toxicidad residual de las escamas solas (sin ricina) tiene un efecto letal importante sobre las células y por tanto estos resultados no son representativos de la ricina eventualmente activa en las escamas.

Ejemplo 13:

En este ejemplo se somete a prueba la eficacia del gel biocida GB79 según la invención sobre soportes contaminados por esporas de *Bacillus anthracis* (*B.a.*), bacterias *Yersinia pestis* (*Y.p.*) o incluso el virus vaccinia. Los ensayos se realizan en condiciones de referencia.

24

5

10

15

20

30

35

45

55

60

Los soportes usados son probetas limpias de acero inoxidable (INOX) y azulejos de cerámica (RATP) de 5 cm x 5 cm.

Los ensayos realizados en las condiciones de referencia son pruebas realizadas con los materiales limpios a temperatura ambiente, a saber de aproximadamente 20°C, y al 40% de humedad relativa.

Los ensayos se realizan según el siguiente protocolo:

- 1) contaminación de los soportes (que están dispuestos en la horizontal en placas de Petri a lo largo de todo el ensayo) mediante deposición con la micropipeta de 100 µl de suspensión bacteriana o viral en forma de gotitas;
 - 2) secado de la contaminación;
- 3) deposición con ayuda de una pipeta de aproximadamente 2 a 3 ml de gel GB79 según la invención sobre las probetas, después extensión del mismo con ayuda de extendedores de material de plástico estériles;
 - 4) secado del gel a la temperatura recomendada para el ensayo. Esta etapa debe mantenerse hasta el secado completo del gel;
- 20 5) recuperación de las partículas de gel secado en una placa de Petri;
 - 6) toma de muestras con hisopo de la totalidad de la superficie de los soportes con ayuda de un hisopo humidificado;
- 7) extracción de los hisopos en 2 ml de agua estéril para las bacterias, o de medio de cultivo para los virus, mediante agitación con vórtex;
 - 8) "escurrido" de los hisopos extraídos sobre medio de cultivo de agar (etapa no realizada para los virus, ya que el virus vaccinia no puede cultivarse en un medio "sólido");
- 30 9) realización de una "huella" de los soportes con hisopo con ayuda de contactos con agar (no realizados para los virus);
 - 10) puesta en suspensión de nuevo del conjunto de las partículas de gel secado en 4 ml de agua para las bacterias, o 2 ml de medio de cultivo para los virus, después extracción mediante agitación con vórtex;
 - 11) recuento de los microorganismos contenidos en cada una de las suspensiones recuperadas a lo largo del ensayo, mediante puesta en cultivo sobre/en un medio adaptado para el agente biológico sometido a prueba.
- Para cada ensayo, se realizan 5 soportes (probetas o azulejos) de ensayos, así como 3 soportes (probetas o azulejos) testigos. Los soportes testigos se someten a las mismas etapas que los soportes de ensayos, excepto por la descontaminación mediante el gel y todas las etapas relacionadas con la misma.
- Así, solo se aplican las etapas n.º 1, 2, 6, 7 y 11 a los mismos. Los soportes también se someten a las mismas condiciones que los soportes de ensayos durante el secado del gel (concretamente por ejemplo las condiciones de temperatura, de higrometría y de tiempo de espera).

Los resultados se presentan en la tabla 2. Se desprende que, independientemente del patógeno, los soportes se descontaminan perfectamente, ya que se encuentran por debajo del límite de detección de los microorganismos. Con respecto a las escamas, no están contaminadas en el conjunto de los casos, a excepción de un caso, en el que las escamas contienen muy pocas esporas de carbunco (en comparación con las 2,4·10⁶ esporas depositadas inicialmente). Debe observarse que en estas condiciones ambientales de temperatura y de humedad relativa, el gel tarda entre 4 h y 6 h en secarse completamente en una PSM (cabina de bioseguridad) en placas de Petri abiertas.

Tabla 2: Eficacia del gel biocida según la invención sobre agentes patógenos (condiciones de referencia).

Agente	Soporte	Temperatura (ºC)	Contaminación inicial del soporte (UFC/UFP)(1)	Contaminación final del soporte (UFC/UFP)	Contaminación residual de las escamas (UFC/UFP)
B. anthracis (esporas)	Acero inoxidable	~20	7,4·10 ⁶	< l.d. (2)	< l.d.

55

50

	Cerámica RATP		2,4·10 ⁶	< l.d.	68
		~20			
Y. pestis (bacterias)	Acero inoxidable		1,2·10 ⁶	< l.d.	< l.d.
(bacterias)		~20			
	Cerámica RATP		4,1·10 ⁶	< l.d.	< l.d.
		~20			
Vaccinia (virus)	Acero inoxidable		8,8·10 ⁴	< l.d.	< l.d.
(Viius)		~20			
	Cerámica RATP		4,4·10 ⁴	< l.d.	< l.d.
		~20			

⁽¹⁾ UFC = unidad formadora de colonias, UFP = unidad formadora de placas.

Ejemplo 14:

30

35

- En este ejemplo se evalúa la eficacia biocida del gel según la invención sobre las dos cepas bacterianas *B.*a. y *Y.p.* en condiciones extremas de temperatura, es decir de 5°C y 50°C sobre los mismos materiales que en el ejemplo 13. El protocolo es el mismo que el del ejemplo anterior, a excepción de las condiciones de secado del gel que son las siguientes:
- para los ensayos a 5°C, el secado del gel se realiza en cámara fría durante 24 h (los soportes se colocan en recipientes cerrados para evitar contaminar la cámara fría). Después se colocan las placas en PSM a temperatura ambiente para terminar el secado (ya que a 5°C el gel tarda un tiempo excesivo en secarse sin ventilación, en un recinto cerrado).
- para los ensayos a 50ºC, se colocan las probetas en su placa de Petri en una estufa durante el secado del gel.

 15 Estas placas están ligeramente entreabiertas.

Debe observarse que el secado de la contaminación sobre los soportes, de manera previa a la aplicación del gel, se realiza en PSM a temperatura ambiente.

20 Los resultados se presentan en la tabla 3.

Con respecto a las condiciones de secado a 5°C, se constata que en cuanto a los soportes y las escamas, no puede detectarse ninguna contaminación residual. El secado prolongado del gel, asociado con las condiciones a baja temperatura, refuerza la potencia de descontaminación del gel. Con respecto a las condiciones de secado a 50°C, el gel tarda aproximadamente 3 h 30 en secarse totalmente. A esta temperatura, en cuanto a los soportes, la descontaminación es total casi en el conjunto de las probetas, a excepción de una contaminación residual muy ligera sobre un soporte de cerámica. En cuanto a los residuos sólidos, pueden detectarse ligeras contaminaciones residuales en determinados casos. En cualquier caso, con respecto a las bacterias, los soportes y las escamas están totalmente descontaminados. Para las esporas, microorganismos mucho más resistentes, la descontaminación de los soportes es totalmente satisfactoria, ya sea mediante aniquilación de las esporas, ya sea mediante su transferencia a la fase de gel.

Este ejemplo permite mostrar que el gel sigue siendo eficaz en una gran amplitud de condiciones de temperatura. Ya se trate de temperatura alta o baja, los soportes se contaminan de manera globalmente muy buena, y esto partiendo de una contaminación inicial que supera las 10⁶ UFC en la mayoría de los casos.

Tabla 3: Eficacia del gel biocida sobre agentes patógenos para temperaturas extremas.

⁽²⁾ I.d. = limite de detección (1 UFC para esporas y bacterias sobre soportes, 60 UFC para esporas y bacterias en las escamas, 20 UFP para las partículas virales sobre soportes y 10 UFP para las partículas virales en las escamas).

Agente	Soporte	Temperatura (°C)	Contaminación inicial del soporte (UFC)	Contaminación final del soporte (UFC)	Contaminación residual de las escamas (UFC)
B. anthracis	Acero inoxidable	5	9,3·10 ⁶	< l.d.	< l.d.
(esporas)		50	6,3·10 ⁶	< l.d.	72
	Cerámica RATP	5	3,2·10 ⁶	< l.d.	< l.d.
		50	2,4·10 ⁶	5	276
Y. pestis Acero inoxidable	5	3,5·10 ⁵	< l.d.	< l.d.	
(bacterias)		50	2,8·10 ³	< l.d.	< l.d.
	Cerámica RATP	5	8,9·10⁴	< l.d.	< l.d.
		50	1,6⋅10⁴	< l.d.	< l.d.

Ejemplo 15:

15

En este ejemplo se muestra la eficacia del gel biocida según la invención sobre Y.p. en condiciones intensificadas de suciedad de los soportes. En otras palabras, en este ejemplo se muestra que el gel de descontaminación biológica GB79 según la invención es eficaz sobre soportes sucios. El protocolo de ensayo es similar al del ejemplo 13, con la excepción de que los soportes se ensucian previamente con pincel mediante una mezcla del 1% de arcilla de tipo montmorillonita, el 10% de aceite de motor 10W40 y el 89% de etanol, y esto antes de la aplicación del contaminante sobre su superficie. Solo se somete a prueba la contaminación con peste.

Los resultados se presentan en la tabla 4. Se constata que el efecto desengrasante y descontaminante del gel según la invención es suficiente para eliminar la suciedad y contaminación biológica bacteriana sobre el soporte.

Tabla 4: Eficacia del gel biocida sobre agentes patógenos para soportes sucios.

Agente	Soporte	Temperatura (°C)	Contaminación inicial del soporte	Contaminación final del soporte	Contaminación residual de las escamas
Y. pestis (bacterias)	Acero inoxidable sucio	~20	7,9·10 ⁶	<ld><l.d.< td=""><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<></ld>	<l.d.< td=""></l.d.<>
	Cerámica RATP sucia	~20	1,6·10 ⁷	<l.d.< td=""><td><l.d.< td=""></l.d.<></td></l.d.<>	<l.d.< td=""></l.d.<>

Conclusión de todos los ejemplos:

A la vista de los ejemplos 12 a 15, pero también 1 a 11, se desprende que el gel alcalino y oxidante de descontaminación biológica según la invención es una herramienta eficaz de lucha contra contaminantes biológicos patógenos presentes sobre diferentes infraestructuras tras una diseminación biológica accidental o maliciosa.

Anexo 1.

25

30

40

Protocolo de prueba de citotoxicidad:

En las figuras 20 y 21 se ilustra la prueba test de citotoxicidad usada. Se cultivan las células humanas HeLa a 37° C en una atmósfera que contiene el 5% de CO_2 en frascos de cultivo de 150 cm² en medio DMEM (medio de Eagle modificado por Dulbecco) que contiene 100 U/ml de penicilina y 100 μ g/ml de estreptomicina.

Se siembran las células a una densidad de 50.000 células por pocillo en placas de 96 pocillos de fondo de centelleo sólido Cytostar-T (Perkin-Elmer). Se añaden las células ($150~\mu l$ en DMEM completo: DMEM + el 10% de suero de ternero fetal, FCS) a cada pocillo de la microplaca. A continuación se añade el medio completo complementado con toxina ($50~\mu l$) a cada pocillo. Como regla general, se usa una concentración diferente de ricina por línea. Tras una incubación de $20~\mu l$) y se sustituye por un medio DMEM sin leucina (Eurobio) que contiene el 10% de FCS y $0.5~\mu Ci/ml$ de 14C-leucina (GE). Tras una incubación de 6~h a 37 $^{\circ}$ C, se determina la incorporación de radiactividad por las células mediante lectura de las placas mediante un contador de centelleo Wallac 1450~microbeta trilux (PE) (figura 20).

Como estas toxinas bloquean la síntesis de las proteínas, las células afectadas ya no pueden incorporar la leucina

radiomarcada. Por el contrario, las células no tratadas con la ricina o con concentraciones muy bajas de ricina (10⁻¹⁴-10⁻¹⁶ M) siguen sintetizando proteínas y por tanto incorporan el aminoácido radiomarcado. Como las células concentran el radioelemento suficientemente cerca del fondo del pocillo, esto conlleva una excitación del centelleo contenido en las placas y conduce a la emisión de fotones detectada por el contador de centelleo (medida en cuentas por minuto, cpm). A continuación se expresan estos datos en porcentaje de síntesis de proteína por las células. De este modo pueden trazarse las curvas de citotoxicidad y determinarse la CE₅₀ (figura 21).

Bibliografía

- 10 [1] CUER F., FAURE S. "Gel de décontamination biologique et procédé de décontamination de surfaces utilisant ce gel", documentos FR-A1-2 962 046 y WO-A1-2012/001 046.
 - [2] HOFFMAN D., Mc GUIRE R. "Oxidizer gels for detoxification of chemical and biological agents", documento US-B1-6 455 751.
- [3] HARPER B., LARSEN L. "A comparison of decontamination technologies for biological agents on selected commercial surface materials", Biological weapons improved response program, abril de 2001.
- [4] FAURE S., FOURNEL B., FUENTES P., LALLOT Y. "Procédé de traitement d'une surface par un gel de traitement, et gel de traitement", documento FR-A1-2 827 530.
 - [5] FAURE S., FUENTES P., LALLOT Y. "Gel aspirable pour la décontamination de surfaces et utilisation", documento FR-A1-2 891 470.

REIVINDICACIONES

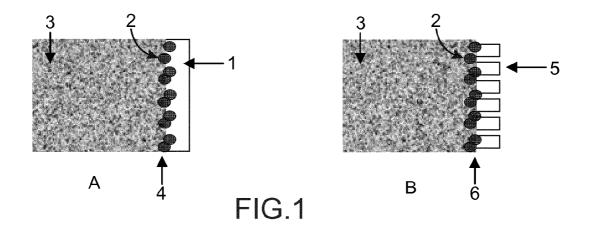
- 1. Gel de descontaminación biológica, constituido por una disolución coloidal que comprende:
- del 5% al 30% en masa, preferiblemente del 5% al 25% en masa, más preferiblemente del 8% al 20% en masa con respecto a la masa del gel, de al menos un agente viscosificante inorgánico;
 - un agente activo de descontaminación biológica constituido por la combinación de una base mineral elegida de los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos de metales alcalinotérreos, y sus mezclas, y de un agente oxidante estable en medio básico elegido de los permanganatos, los persulfatos, el ozono, los hipocloritos, y sus mezclas; estando la base mineral presente a razón de 0,05 a 10 mol/l de gel, preferiblemente a razón de 0,1 a 5 mol/l de gel, y estando el agente oxidante estable en medio básico presente a razón de 0,05 a 5 mol/l de gel, preferiblemente de 0,1 a 2 mol/l de gel;
- eventualmente del 0,1% al 2% en masa con respecto a la masa del gel, de al menos un agente tensioactivo:
 - y el resto de disolvente;

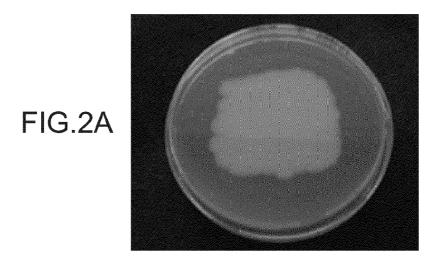
10

- 20 caracterizado porque el gel no contiene polímero superabsorbente.
 - 2. Gel según la reivindicación 1, en el que la base mineral se elige del hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, y sus mezclas, y el agente oxidante estable en medio básico se elige de los hipocloritos, y sus mezclas; preferiblemente, el agente activo de descontaminación biológica está constituido por la combinación de sosa y de hipoclorito de sodio.
- Gel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente viscosificante inorgánico se elige de los óxidos de metales tales como las alúminas, los óxidos de metaloides con la excepción de la sílice, los hidróxidos de metales, los hidróxidos de metaloides, los oxihidróxidos de metaloides, los oxihidróxidos de metaloides, los aluminosilicatos, las arcillas tales como la esmectita, y sus mezclas; preferiblemente, el agente viscosificante inorgánico está constituido por una o varias alúminas; más preferiblemente la o las alúminas representan del 5% al 30% en masa, preferiblemente del 8% al 17% en masa con respecto a la masa total del gel.
- 4. Gel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente tensioactivo se elige de los agentes tensioactivos no iónicos tales como los copolímeros en bloque, secuencias como los copolímeros secuenciados de óxido de etileno y de óxido de propileno, y los ácidos grasos etoxilados; y sus mezclas; y/o en el que el disolvente se elige del agua, los disolventes orgánicos y sus mezclas.
- 40 5. Gel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un pigmento mineral.
- 6. Procedimiento de descontaminación biológica de una superficie de un sustrato sólido contaminada por al menos una especie biológica que se encuentra sobre dicha superficie, en el que se realiza al menos un ciclo que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - a) se aplica el gel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 sobre dicha superficie;
- b) se mantiene el gel sobre la superficie al menos durante un periodo suficiente para que el gel destruya y/o
 inactive y/o absorba la especie biológica, y para que el gel se seque y forme un residuo seco y sólido no pulverulento que contiene eventualmente dicha especie biológica;
 - c) se elimina el residuo seco y sólido que contiene eventualmente dicha especie biológica.
- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el sustrato es de al menos un material elegido de los metales y aleaciones tales como el acero inoxidable; los aceros pintados; los polímeros tales como los materiales de plástico o los cauchos tales como los poli(cloruros de vinilo) o PVC, los polipropilenos o PP, los polietilenos o PE concretamente los polietilenos de alta densidad o HDPE, los poli(metacrilatos de metilo) o PMMA, los poli(fluoruros de vinilideno) o PVDF, los policarbonatos o PC; los vidrios; los cementos; los morteros y hormigones; los yesos; los ladrillos; la piedra natural o artificial; las cerámicas.
- 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que la especie biológica se elige de las bacterias, los hongos, las levaduras, los virus, las toxinas, las esporas, los priones y los protozoos; preferiblemente la especie biológica se elige de las especies biotóxicas tales como las esporas patógenas tales como por ejemplo las esporas de *Bacillus anthracis*, las toxinas tales como por ejemplo la toxina butílica o la ricina, las bacterias tales como las bacterias *Yersinia pestis* y los virus tales como el virus

vaccinia o los virus de las fiebres hemorrágicas por ejemplo de tipo Ébola.

- 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el gel se aplica sobre la superficie a razón de 100 g a 2000 g de gel por m² de superficie, preferiblemente de 500 g a 1500 g de gel por m², más preferiblemente de 600 g a 1000 g de gel por m² de superficie.
 - 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el gel se aplica sobre la superficie sólida mediante pulverización, con pincel o con una llana.
- 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que durante la etapa b), el secado se realiza a una temperatura de 1ºC a 50ºC, preferiblemente de 15ºC a 25ºC, y con una humedad relativa del 20% al 80%, preferiblemente del 20% al 70%.
- 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el gel se mantiene sobre la superficie durante un periodo de 2 a 72 horas, preferiblemente de 2 a 48 horas, más preferiblemente de 3 a 24 horas.
- 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que el residuo seco y sólido se presenta en forma de partículas, por ejemplo de escamas, con un tamaño de 1 a 10 mm, preferiblemente de 2 a 5 mm.
 - 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que el residuo seco y sólido se elimina de la superficie sólida mediante cepillado y/o aspiración.
- 25 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en el que el ciclo descrito se repite de 1 a 10 veces usando el mismo gel durante todos los ciclos o usando geles diferentes durante uno o varios ciclos.
- 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que, durante la etapa b), el gel, antes del secado total, se rehumedece con una disolución de un agente de descontaminación biológica, preferiblemente con la disolución del agente activo biológico del gel aplicado durante la etapa a) en el disolvente de este gel.





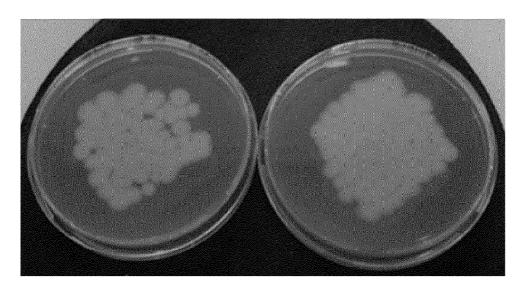


FIG.2B

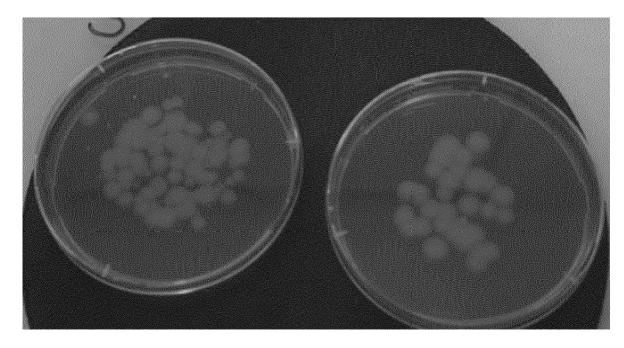


FIG.2C



FIG.2D

Mejora de la eficacia biocida del gel (Descontaminación de soportes de acero inoxidable

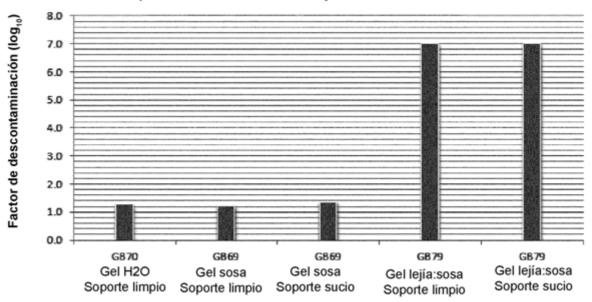


FIG.3

Gel de lejía:sosa que contiene polímero superabsorbente (PSA)

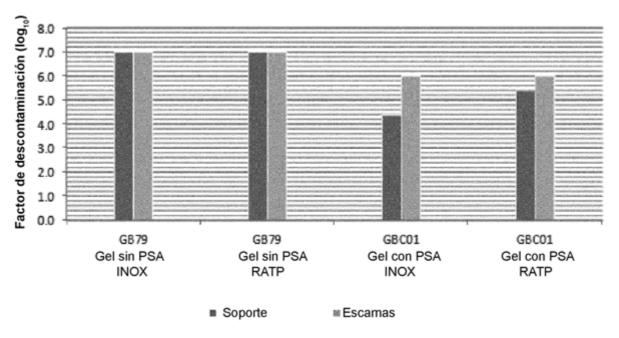
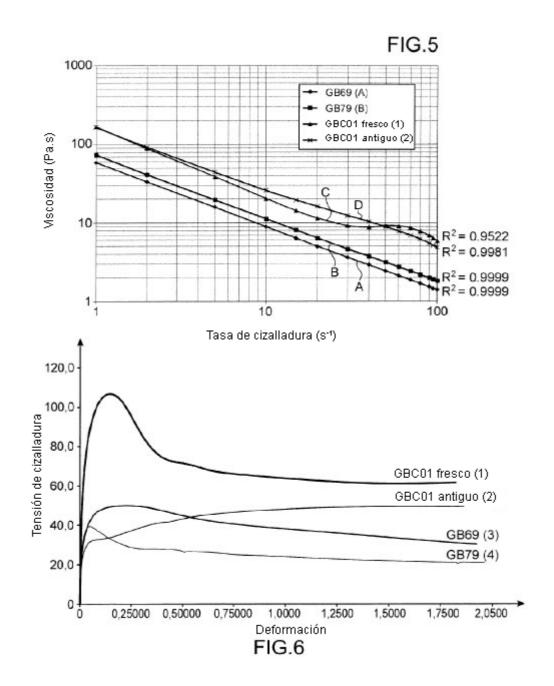
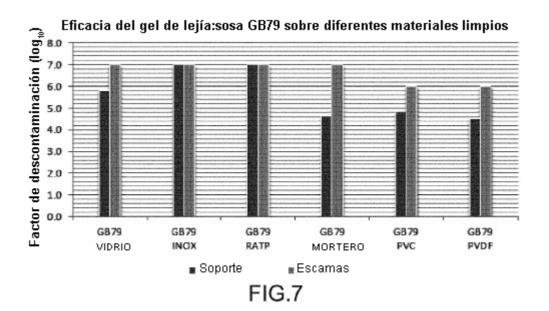


FIG.4





Ninguna espora activa detectable en las escapas

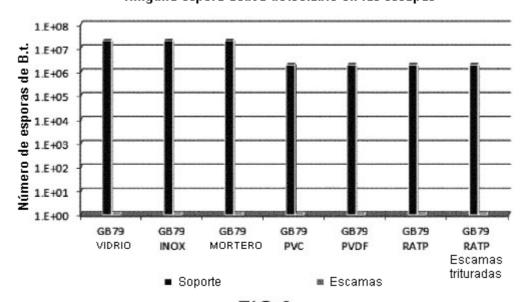
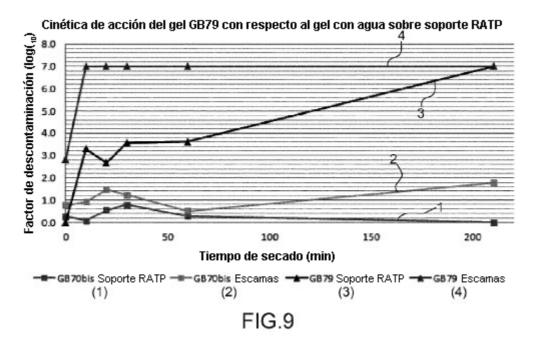
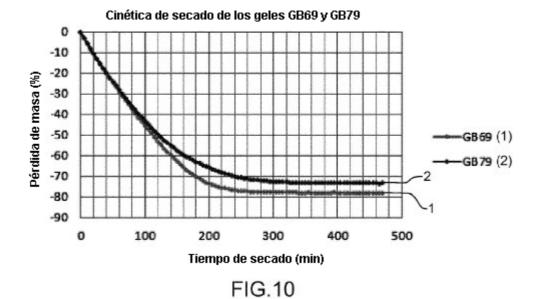


FIG.8





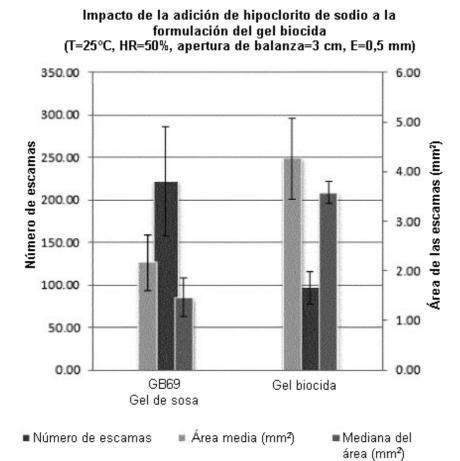
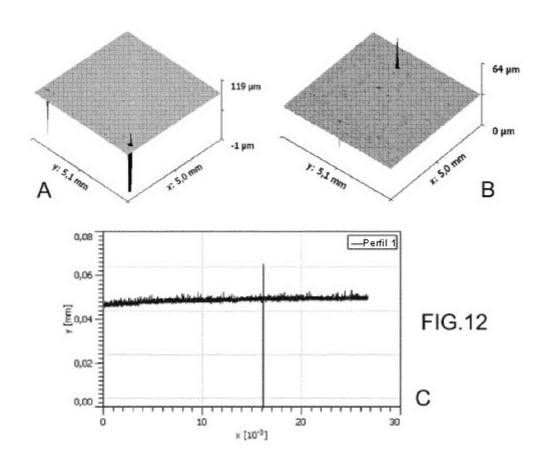
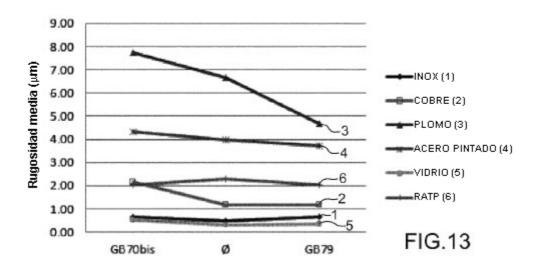
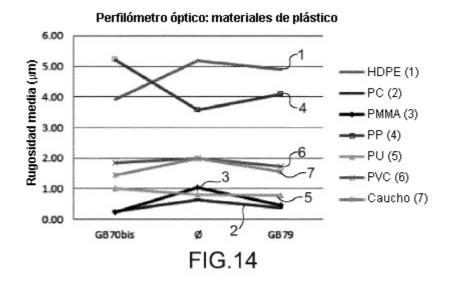


FIG.11







Evolución de la eficacia del gel tras 3 meses de conservación

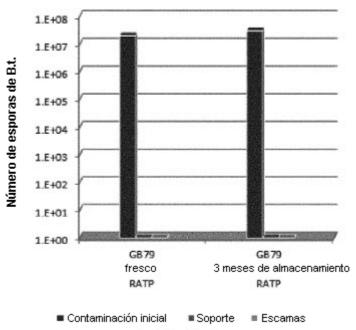


FIG.15

