

(19)



(11)

EP 2 126 023 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
27.08.2014 Bulletin 2014/35

(51) Int Cl.:
C11D 3/12 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/00** (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08716848.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2008/051792

(22) Date de dépôt: **14.02.2008**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/101855 (28.08.2008 Gazette 2008/35)

(54) **MOUSSE DE DECONTAMINATION, DE DECAPAGE ET/OU DE DEGRAISSAGE A PARTICULES SOLIDES**

DEKONTAMINIERUNGS-, ABZIEH- UND/ODER ENTFETTUNGSSCHAUM MIT FESTSTOFFTEILCHEN

DECONTAMINATION, STRIPPING AND/OR DEGREASING FOAM CONTAINING SOLID PARTICLES

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(72) Inventeurs:
• **GUIGNOT, Sylvain**
F-34090 Montpellier (FR)
• **FAURE, Sylvain**
F-84210 Venasque (FR)

(30) Priorité: **15.02.2007 FR 0753286**

(74) Mandataire: **Ilgart, Jean-Christophe et al**
BREVALEX
95 rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
02.12.2009 Bulletin 2009/49

(73) Titulaires:
• **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**
75015 Paris (FR)
• **Areva NC**
75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:
FR-A1- 2 457 320 **FR-A1- 2 566 796**
FR-A1- 2 774 994 **FR-A1- 2 841 802**
US-A1- 2003 078 180

EP 2 126 023 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**DOMAINE TECHNIQUE**

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine de la décontamination, du décapage et du dégraissage des surfaces. Les surfaces à traiter dans le cadre de la présente invention peuvent être des surfaces métalliques ou non, plus ou moins accessibles et contaminées par de la graisse, par des dépôts minéraux radioactifs, par une couche d'oxyde ou dans la massé.

10 **[0002]** Ainsi, la présente invention propose une solution, une composition et une mousse de décontamination, de décapage et de dégraissage de telles surfaces. La composition et la solution selon la présente invention permettent d'obtenir une mousse capable de décontaminer, de décaper et/ou de dégraisser tout type de surface et, plus particulièrement, une mousse contenant un agent solide stabilisateur tel que des particules solides. La présente invention concerne également un procédé de préparation de ladite mousse et son utilisation.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0003] Dans l'état de la technique, sont connues de nombreuses compositions de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage pour le traitement des surfaces. Ces compositions peuvent se présenter aussi bien sous forme de gels que de mousses.

20 **[0004]** La demande de brevet US 2003/0078180 propose une mousse stabilisée par l'adjonction de polymères comme agents stabilisateurs de mousse. Certaines compositions de mousse décrites dans cette demande contiennent des particules solides comme des particules de silice fumée.

25 **[0005]** Les travaux antérieurs de la Demanderesse ont notamment permis de mettre au point une mousse de décontamination gélifiée (ou viscosée) contenant de 0,2 à 2 % en poids d'agent(s) tensioactif(s) organique(s) moussant(s), de 0,1 à 1,5 % en poids d'agent gélifiant et de 0,2 à 7 M d'acide(s) ou de base(s) inorganique(s) de décontamination radioactive. Une telle mousse gélifiée est décrite dans la demande internationale WO2004/008463. Cette mousse présente de nombreux avantages vis-à-vis des compositions et, tout particulièrement, vis-à-vis des compositions de décontamination de l'état de la technique. Ces avantages sont notamment une durée de vie augmentée, une meilleure efficacité dans le traitement des surfaces et une diminution de la quantité d'effluents produits.

30 **[0006]** Un objectif de la présente invention est de fournir une mousse présentant des propriétés encore améliorées par rapport aux mousses décrites dans la demande internationale WO2004/008463. Les améliorations concernent, tout particulièrement, la quantité de tensioactif(s) nécessaire(s) pour former un volume donné de mousse, la quantité de gélifiant pour stabiliser la mousse et le traitement des produits obtenus en fin de vie de la mousse une fois la décontamination, le décapage et/ou le dégraissage effectués.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

35 **[0007]** Ainsi, les travaux de la Demanderesse ont permis de mettre au point une mousse utile dans la décontamination, le décapage et le dégraissage des surfaces qui présente non seulement les propriétés des mousses gélifiées de l'état de la technique (comme une durée de vie augmentée, une meilleure efficacité dans le traitement des surfaces et une diminution de la quantité d'effluents produits) mais aussi les améliorations décrites ci-dessus. Cet objectif est atteint au moyen d'une mousse stabilisée comprenant un agent solide stabilisateur du type particules solides.

40 **[0008]** En effet, la mousse stabilisée selon la présente invention présente une durée de vie importante, comprise entre 1 et 24 heures, garantissant un temps de contact prolongé avec la surface à traiter et un maintien sur cette surface d'une mousse présentant une certaine humidité. Ces avantages sont particulièrement intéressants lorsque la surface à traiter comprend des points chauds. Le temps de vie de la mousse stabilisée selon l'invention permet d'obtenir une efficacité de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage importante et de retrouver les mêmes efficacités de décontamination que dans le cas de lavages par des solutions décontaminantes.

45 **[0009]** De plus, dans le cas de la décontamination par projection d'une mousse stabilisée selon l'invention sur des surfaces, l'allongement de la durée de vie de cette mousse permet de réduire les quantités projetées, ce qui est particulièrement avantageux.

50 **[0010]** La mousse est constituée d'une dispersion de bulles d'air dans du liquide et est souvent caractérisée, par son foisonnement (F), défini, dans les conditions normales de température et de pression, par la relation suivante:

$$F = V_{mousse} / V_{liquide} = (V_{gaz} + V_{liquide}) / V_{liquide}$$

55

EP 2 126 023 B1

[0011] La mousse stabilisée selon l'invention présente des foisonnements initiaux en sortie de générateur de l'ordre de 5 à 20, et, dans le cas de la décontamination nucléaire, de 10 à 15, ce qui permet de traiter un grand volume (par exemple 100 m³) avec moins de 10 m³ de liquide.

[0012] Enfin, après le drainage naturel de la mousse, le liquide contaminé est récupéré, et la paroi est rincée avec très peu d'eau (environ 1 l/m²). De la sorte, peu d'effluents liquides sont produits, ce qui permet une simplification en terme de filière globale de traitement par la suite (moins d'évaporation à réaliser pour atteindre les spécifications des colis de stockage).

[0013] Par ailleurs, la mousse stabilisée selon l'invention permet, comme les mousses gélifiées décrites dans la demande internationale WO2004/008463, d'éliminer la radioactivité d'installations inaccessibles, de taille importante, ou de géométrie complexe, par remplissage (action "statique"), par circulation, ou par pulvérisation sur une surface accessible.

[0014] Pour traiter, par exemple, les surfaces internes de cuves de produit de fission de grands volumes (20 à 100 m³), où le débit de dose est très important (jusqu'à 40 Gy/h) et les possibilités d'accès réduites, l'utilisation d'une mousse décontaminante remplissant la cuve est particulièrement recommandée. En effet, la mousse limite les volumes morts de liquide, en occupant tout l'espace et en mouillant toutes les surfaces comme les serpentins de refroidissement et autres appareillages en milieu ou en ciel de cuve.

[0015] L'introduction d'un agent solide stabilisateur du type particules solides dans la mousse selon l'invention présente, outre les avantages développés ci-dessus, les avantages originaux et inattendus suivants :

- la diminution voire la suppression de la quantité de tensioactifs nécessaires pour former un volume donné de mousse,
- la diminution voire suppression de la quantité de gélifiant organique biodégradable classiquement utilisé,
- la possibilité de sorption des entités chimiques, telles que des polluants ou des radioéléments, décrochées de la surface à traiter,
- le traitement des produits en fin de vie de la mousse une fois la décontamination, le décapage et/ou le dégraissage effectués.

[0016] En effet, la mousse stabilisée selon l'invention peut être stabilisée uniquement par les particules minérales et organiques qu'elle contient. Les quantités de réactifs nécessaires à la minéralisation de l'effluent liquide généré et la durée du traitement (coût) sont ainsi réduites.

[0017] Lorsque la mousse stabilisée selon la présente invention contient en plus un gélifiant (ou viscosant) stabilisateur organique classique de l'art antérieur, la quantité dudit gélifiant est moindre grâce à l'action compensatrice des particules. Ce gain compensatoire en stabilité apporté par les particules provient soit du colmatage des canaux d'écoulement dans la mousse retardant le drainage du liquide, soit, pour des concentrations importantes en particules (et dépendant de la nature de la particule et du milieu moussant), par une viscosification proprement dite du liquide.

[0018] L'agent solide stabilisateur du type particules solides de la mousse stabilisée selon l'invention peut se positionner aux interfaces gaz/liquide en remplaçant en partie les tensioactifs moussants, ce qui permet une diminution de la quantité de tensioactif utilisé.

[0019] L'agent solide stabilisateur du type particules solides peut capter des entités chimiques et notamment les éléments décrochés de la surface à traiter. Cette capture peut consister en une sorption classique (si les particules solides sont présentes dans la solution) . Dans le cadre de la décontamination d'installations nucléaires, les facteurs de décontamination obtenus avec de telles particules sont souvent supérieurs à 100. Par ailleurs, la sorption s'effectue dans la mousse et peut aussi se poursuivre dans le liquide drainé.

[0020] De plus, après drainage, les particules solides ayant ou non capté des entités chimiques sont facilement récupérées, par exemple, par décantation ou filtration.

[0021] La présente invention concerne donc une mousse stabilisée constituée d'une solution aqueuse moussante contenant :

- de 0,1 à 7 moles d'un ou plusieurs réactifs de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage par litre de solution, et
- de 0,01 à 25 % en poids d'un agent solide stabilisateur par rapport au poids total de la solution, **ladite mousse stabilisée étant telle que définie dans les revendications 1 à 6.**

[0022] Par « agent solide stabilisateur », on entend dans le cadre de la présente invention toute substance solide qui, incorporée à la solution aqueuse moussante, permet d'améliorer la stabilité de la mousse obtenue à partir de cette dernière. L'effet de stabilisation obtenu peut entraîner non seulement la formation d'un grand volume de mousse mais aussi conduire à une plus grande persistance de la mousse formée.

[0023] L'agent solide stabilisateur dans le cadre de la présente invention peut être un agent solide stabilisateur unique ou un mélange d'agents solides stabilisateurs de nature identique ou différente. Avantagusement, l'agent solide sta-

bilisateur mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention se présente sous la forme de particules solides. On peut utiliser, dans la présente invention, des particules solides de nature identique ou des mélanges de particules solides de nature différente.

[0024] La mousse stabilisée constituée d'une solution aqueuse moussante objet de la présente invention contient au moins un agent solide sorbant.

[0025] Dans un mode de réalisation de la présente invention, on ajoute à un agent solide stabilisateur, un agent solide présentant des propriétés sorbantes. Ainsi, dans ce cas, on envisage notamment l'utilisation d'un mélange comprenant un mélange comprenant au moins un agent solide stabilisateur et au moins un agent solide sorbant. Les définitions ci-après concernant l'agent solide stabilisateur (particules solides, nature et forme) s'appliquent également aux agents solides sorbants.

[0026] Les ferrocyanures de nickel ppFeNi sorbant le césium sont un exemple d'agent solide à propriétés sorbantes. Les particules de silice colloïdale de diamètre 650 nm, à 54 g/l, et greffées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane à raison de 15 molécules par nm² sont un exemple d'agent solide à propriétés moussantes.

[0027] L'agent solide stabilisateur tel que les particules solides est présent, dans la solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention, en une teneur allant de 0,01% à 25%, notamment de 0,05% à 10% en poids, en particulier de 0,1% à 5% en poids et plus particulièrement de 0,5% à 3% en poids, par rapport au poids total de la solution. Lorsque l'on ajoute des agents solides sorbants en plus des agents solides purement stabilisateurs, le pourcentage en poids total d'agents solides est inférieur ou égal à 30 %.

[0028] L'agent solide stabilisateur tel que les particules solides peut être de forme sphérique ou parfaitement quelconque, et présenter une distribution de taille monodisperse ou polydispense. Avantageusement, les particules solides ont des dimensions caractéristiques comprises entre 2 nm et 200 µm et notamment entre 5 nm et 30 µm.

[0029] L'agent solide stabilisateur se présente sous forme de particules hybrides minérales-organiques. Le caractère hybride consiste en un coeur minéral et une surface organique 1.

[0030] En outre, les particules solides mises en oeuvre dans la présente invention minérales et organiques comme expliqué ci-dessus, présentent une surface hydrophobe homogène.

[0031] Enfin, les particules solides selon l'invention sont fonctionnalisées par greffage de molécules organiques. Les molécules organiques à greffer sur les particules solides selon l'invention présentent l'avantage de modifier ou améliorer le caractère hydrophobe desdites particules. L'homme du métier connaît différentes molécules organiques utilisables pour obtenir ce résultat.

[0032] Sont listés ci-après différents types de particules solides connus et donnés à titre d'exemples non limitatifs.

[0033] Parmi les particules solides minérales selon l'invention, on trouve des particules en acide phosphotungstique, en ferrocyanure de nickel, en oxyde, en hydroxyde, en carbonate, en sulfate, en nitrate, en oxalate et/ou en titanate d'une ou plusieurs (par exemple, un oxyde mixte aluminosilicaté) espèce(s) choisie(s) parmi les métaux alcalins (par exemple Na₂O.Al₂O₃.4SiO₂), alcalino-terreux (par exemple CaO.Fe₂O₃, CaCO₃, Ba.SO₄, BaTiO₃, Ca₃(PO₄)₂), de transition (par exemple TiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, MnO₂), et des métalloïdes (par exemple SiO₂). De telles particules solides sont notamment disponibles chez ACROS ORGANICS.

[0034] Avantageusement, comme particules solides minérales sorbant les radioéléments et utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer des particules en Ca₃(PO₄)₂, en CaCO₃, en MnO₂, en acide phosphotungstique (H₃PO₄.12WO₃.xH₂O) et en ferrocyanure de nickel (ppFeNi). En effet, le strontium est capté en milieu basique (pH > 11) par Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ ou encore MnO₂. Le césium est capté en milieu acide par l'acide phosphotungstique (H₃PO₄.12WO₃.xH₂O), et en milieu modérément basique (pH < 10) par du ferrocyanure de nickel ppFeNi. Mis à part le ferrocyanure de nickel, formé *in situ* par la réaction entre le ferrocyanure de potassium et le sulfate de nickel, tous ces réactifs sont disponibles par exemple chez ACROS ORGANICS.

[0035] Les particules entièrement organiques sont composées de polymères ou copolymères thermoplastiques et/ou thermodurcissables et/ou encore de biopolymères.

[0036] Avantageusement, les particules solides organiques sont des particules solides de polymères ou copolymères thermoplastiques des familles suivantes :

Tableau 1 : Polymères composant les particules organiques utilisées

Famille de polymères	Exemples	Fournisseur
Polyoléfines	<i>polyéthylène</i>	Acros Organics
Polyvinyliques	<i>poly(alcool vinylique)</i>	Acros Organics
Polyvinylidéniques	<i>poly(chlorure de vinylidène)</i>	Aldrich
Polystyréniques	<i>polystyrène</i>	Aldrich
Acryliques/méthacryliques	<i>poly(méthacrylate de méthyle)</i>	Acros Organics

(suite)

Famille de polymères	Exemples	Fournisseur
Polyamides	<i>poly(câpro lactame)</i>	Acros Organics
Polyesters	Polytéréphtalates	Acros Organics
	Polycarbonates	Acros Organics
Polyéthers	<i>polyoxyéthylène</i>	Acros Organics
Poly(arylènesulfones)	<i>polysulfones</i>	Aldrich
Polysulfures	<i>poly(sulfure de phénylène)</i>	Solvay
Polyfluorés	<i>polytétrafluoroéthylène</i>	Acros Organics
Cellulosiques	<i>acétate de cellulose</i>	Acros Organics
Poly(aryléthercétone)	<i>poly(éthercétone)</i>	Solvay
polyamides		Aldrich
Polyétherimides		Aldrich

[0037] A cette liste, s'ajoutent les familles des polymères ou copolymères thermodurcissables, tels que les aminoplastes (résines urée-formol), les polyuréthanes, les polyesters insaturés, les phénoplastes (résines phénol-formol), les polysiloxanes, les résines epoxydes, allyliques et vinylesters, les alkydes (résines glycérophtaliques), les polyurées, les polyisocyanurates, les poly(bismaléimide), et les polybenzimidazoles. Les particules issues de ces polymères sont synthétisables par polymérisation radicalaire, anionique ou cationique, polycondensation, copolymérisation/copolycondensation, par voie thermique, photochimique, radiochimique, et ce en émulsion, en suspension, et par précipitation. Les précurseurs à la base de ces polymères sont disponibles chez ALDRICH, ACROS ORGANICS, FLUKA et ARKEMA.

[0038] Enfin à cette liste, s'ajoutent les biopolymères, tels que les biopolymères microbiens (polyhydroxyalkanoates et dérivés), les biopolymères issus de plantes (par exemple amidon, cellulose, lignine et dérivés), et les biopolymères issus de la polymérisation chimique d'entités biologiques (polylactiques).

[0039] Les particules solides organiques peuvent aussi être constituées de copolymères contenant les motifs monomères à la base des polymères ci-dessus, comme par exemple des copolymères poly(chlorure de vinylidène)-co-poly(chlorure de vinyle), ou encore poly(styrène/acrylonitrile).

[0040] Les particules solides hybrides organiques/minérales peuvent avoir une surface dont au moins une partie est minérale et un coeur organique, ou l'inverse. Avantageusement, ces particules hybrides minérales-organiques présentent

- soit un coeur organique constitué d'au moins un composé chimique choisi parmi les composés utilisables pour les particules solides organiques précédemment décrits et une surface dont au moins une partie est minérale et constituée d'au moins un composé chimique choisi parmi les composés utilisables pour les particules solides minérales précédemment décrits,
- soit un coeur minéral constitué d'au moins un composé chimique choisi parmi les composés utilisables pour les particules solides minérales précédemment décrits et une surface dont au moins une partie est organique et constituée d'au moins un composé chimique choisi parmi les composés utilisables pour les particules solides organiques précédemment décrits.

[0041] La présente invention décrit aussi bien les particules hybrides avec un coeur organique et dont toute la surface est minérale (ou l'inverse, à savoir un coeur minéral et toute la surface organique) que les particules hybrides qui ont un coeur organique (ou minéral) et dont la surface présente une partie minérale hydrophile et une partie organique hydrophobe. Ce dernier type de particules correspondant notamment à des particules amphiphiles qui sont aussi hybrides est décrit dans Reculosa S., Poncet-Legrand C. - Hybrid dissymmetrical colloidal particles - Chem. Mater. 2005, 17, 3338-3344. Les particules hybrides peuvent présenter une partie de surface organique et une partie de surface minérale.

[0042] Ces particules hybrides peuvent, par exemple, être préparées par croissance épitaxiale en phase vapeur (ou dépôt chimique en phase vapeur) ou liquide (par précipitation chimique d'une couche minérale sur une particule organique). Dans ce dernier cas, on peut citer des particules hybrides polystyrène (ou polyisoprène) recouvertes de TiO₂ ou SiO₂ décrites dans le brevet n° EP 1 053 277. Les particules de configuration inverse (coeur minéral et surface organique) peuvent être facilement formées par enduction des particules minérales par les polymères détaillés précédemment.

[0043] D'autre part, ces techniques de synthèse permettent de former des particules minérales ou organiques hétérogènes amphiphiles.

[0044] Enfin, les particules hybrides peuvent aussi être, par exemple, des particules de silice mésoporeuse sur la surface desquelles sont greffées des molécules organiques extractantes ou complexantes telles que des ligands polydentates (par exemple l'EDTA - acide éthylènediaminotétraacétique), des calixarènes ou des éthers couronnes.

[0045] La solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention comprend un agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage. Un tel agent est choisi suivant l'usage auquel la mousse est destinée. Lorsque la mousse est une mousse de décontamination, l'agent actif est choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface à décontaminer.

[0046] Avantagusement, l'agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage est choisi parmi un acide ou un mélange d'acides, une base ou un mélange de bases, un oxydant (par exemple H_2O_2), un réducteur, un désinfectant, un antioxydant, un antiseptique, etc. L'homme du métier saura choisir l'agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage suivant le traitement à effectuer.

[0047] Plus particulièrement, l'agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage peut être choisi parmi un acide minéral ou organique ("mousse acide"), une base minérale ("mousse alcaline"), un agent oxydant ("mousse oxydante") ou leurs mélanges et, tout particulièrement, un mélange acide-oxydant ou un mélange base-oxydant. Ainsi, dans le cadre d'un traitement de décontamination conforme à la présente invention, une mousse acide ou alcaline pourra présenter, soit des propriétés de dissolution de dépôts radioactifs irradiants par exemple pour l'élimination de contaminations non fixées sur une surface, soit des propriétés de corrosion contrôlée de la surface pour une contamination fixée sur celle-ci.

[0048] Selon une première variante, l'agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage est un acide minéral choisi parmi l'acide chlorydrique, l'acide nitrique, l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide oxalique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide ascorbique, et leurs mélanges. Selon l'invention, l'acide est avantagusement présent à une concentration de 0,1 à 7 moles, notamment de 0,2 à 6 moles, en particulier 0,5 à 5 moles et plus particulièrement de 1 à 4 moles. Ces fourchettes de concentration concernent bien entendu la concentration en ions H^+ donnée pour la préparation de 1 litre de solution moussante.

[0049] Selon une deuxième variante, l'agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage est une base minérale choisie parmi la soude, la potasse, le carbonate de sodium ou de potassium et leurs mélanges. Selon l'invention, la base est avantagusement présente à une concentration inférieure à 4 mol.l^{-1} , de préférence allant de 0,5 à 1, 5 mol.l^{-1} . Ces fourchettes de concentration concernent bien entendu la concentration en ions OH^- donnée pour la préparation de 1 litre de solution moussante.

[0050] La solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention peut comprendre en outre un agent tensioactif, un agent oxydant minéral, un agent complexant et/ou un agent gélifiant organique.

[0051] En effet, La solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention peut comprendre au moins un agent tensioactif, et, plus particulièrement, un seul agent tensioactif ou un mélange d'au moins deux agents tensioactifs choisi(s) parmi les tensioactifs moussants non ioniques, les tensioactifs moussants anioniques ou cationiques, les tensioactifs amphotères, les tensioactifs de structure de type Bolaforme, les tensioactifs de structure de type Gemini et les surfactants polymériques. Plus particulièrement, la mousse stabilisée selon l'invention peut comprendre un seul agent tensioactif ou un mélange d'au moins deux agents tensioactifs choisi(s) parmi les alkylpolyglucosides, les sulfobétaïnes, les alcanolamides, les tensioactifs copolymères blocs (tels que les copolymères blocs à base d'oxyde d'éthylène ou de propylène), les alcools éthoxylés et les amine-oxydes.

[0052] Dans une première variante de la présente invention, l'agent tensioactif mis en oeuvre est un tensioactif non ionique moussant. Un tel tensioactif non ionique moussant est décrit dans la demande internationale WO2004/008463. Il est, par exemple, choisi dans la famille des alkylpolyglucosides ou des alkylpolyétherglucosides, dérivés naturels du glucose et biodégradables. Ce sont par exemple l'« ORAMIX CG-110 » de la société SEPPIC, ou encore le « Glucocon 215 CS » de la société COGNIS.

[0053] Dans une deuxième variante de la présente invention, l'agent tensioactif mis en oeuvre est un tensioactif amphotère, par exemple de la famille des sulfobétaïnes ou des alkylamidopropylhydroxy-sulfobétaïnes, comme l'« AMONYL 675 SB » commercialisé par la société SEPPIC, ou de la famille des amine-oxydes comme l'« AROMOX MCD-W », cocodiméthylamine oxyde commercialisée par la société AKZO NOBEL.

[0054] Dans la solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention, l'agent tensioactif est présent à raison de 0,01 à 2% en poids, notamment de 0,1 à 1,8 % en poids, en particulier de 0,2 à 1,5 % en poids, et tout particulièrement de 0,5 à 1 % en poids par rapport au poids total de la solution.

[0055] De plus, la solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention peut également contenir un agent oxydant minéral, avantagusement choisi parmi le permanganate de potassium, les sels de cérium (IV), le dichromate de potassium et leurs mélanges. Selon l'invention, la concentration en agent oxydant dans la solution moussante est inférieure ou égale à 1 M, notamment comprise entre 0,05 à 0,5 M, en particulier comprise entre 0,1 à 0,4 M et plus particulièrement comprise entre 0,2 à 0,3 M.

[0056] En outre, la solution aqueuse moussante constituant la mousse stabilisée selon l'invention peut également contenir un agent complexant avantageusement choisi parmi les carbonates et les ligands polydentates tels que l'EDTA à des concentrations inférieures ou égales à 1 M, notamment comprises entre 0,01 et 0,5 M, en particulier comprises entre 0,02 et 0,1 M et plus particulièrement comprises entre 0,05 et 0,1 M.

[0057] Enfin, selon la présente invention, la solution moussante constituant la mousse stabilisée peut comprendre, en plus des composants précédemment cités, un agent gélifiant (ou viscosant) organique dans une teneur inférieure ou égale à 0,05 % en poids, notamment inférieure ou égale à 0,04% en poids et en particulier inférieure ou égale à 0,02% en poids par rapport au poids total de la solution.

[0058] Cet agent gélifiant est avantageusement un agent gélifiant biodégradable, plus particulièrement, choisi parmi les polyholosides hétérogènes tels que les pectines, les alginate, les agars, les carraghénanes, la farine de caroube, la farine de guar et la gomme de xanthane.

[0059] La mousse stabilisée selon la présente invention peut être préparée de différentes façons. La présente invention concerne un procédé de préparation d'une mousse stabilisée telle que précédemment définie.

[0060] Dans un premier mode de réalisation de ce procédé de préparation, les différents composants de la solution aqueuse moussante constituant ladite mousse i.e. l'agent actif de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage, l'agent solide stabilisateur et, éventuellement, l'agent tensioactif, l'agent oxydant, l'agent complexant, l'agent gélifiant et/ou l'agent solide sorbant sont mélangés ensemble pour former une solution aqueuse avant génération de la mousse. L'introduction de ces différents composants dans le mélange peut être réalisée dans n'importe quel ordre. En cas de particularités dans l'introduction de ces agents, l'homme du métier saura choisir, grâce à ces connaissances, l'ordre d'introduction en fonction des agents mis en oeuvre.

[0061] Dans un second mode de réalisation de ce procédé de préparation, les différents composants de la solution aqueuse moussante constituant ladite mousse i.e. l'agent actif de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage et, éventuellement, l'agent tensioactif, l'agent solide stabilisateur, l'agent solide sorbant, l'agent oxydant, l'agent complexant et/ou l'agent gélifiant sont mélangés ensemble, tout ou partie de l'agent solide stabilisateur et/ou tout au partie de l'agent solide sorbant étant apportés directement dans le gaz pour former une fumée contactée avec le liquide moussant et générer la mousse.

[0062] Dans une première alternative de ce second mode de réalisation du procédé de préparation selon l'invention, l'agent solide stabilisateur n'est pas présent dans le mélange aqueux initial et n'est apporté que par le gaz.

[0063] Dans une deuxième alternative de ce second mode de réalisation du procédé de préparation selon l'invention, l'agent solide stabilisateur est non seulement apporté directement par le gaz mais également présent dans le mélange aqueux comme dans les conditions telles que présentées dans le premier mode de réalisation du procédé de préparation (i.e. agent solide stabilisateur mélangé aux autres composants ou produit *in situ* lors du mélange).

[0064] Les mêmes alternatives que celles décrites ci-dessus pour l'agent solide stabilisateur s'appliquent à l'agent solide sorbant.

[0065] Toutefois, afin de mieux mettre en évidence les différentes alternatives envisagées en ce qui concerne les procédés de préparation de la mousse stabilisée selon la présente invention, le Tableau 2 ci-dessous reprend les différentes possibilités lorsque la mousse stabilisée comprend en plus d'un agent solide stabilisateur au moins un agent solide sorbant. Dans le Tableau 2 ci-après, on entend :

- par « stabilisateur », un agent solide stabilisateur, un agent solide stabilisateur moussant, un agent solide stabilisateur sorbant, un agent solide stabilisateur, moussant et sorbant ou leurs mélanges ;
- un type d'agent solide (i.e. soit stabilisateur, soit moussant et/ou sorbant) cité deux fois sur une ligne du Tableau 2 peut être identique ou différent.

Tableau 2

Mélange aqueux	Gaz
- stabilisateur - sorbant	
	- stabilisateur - sorbant
- stabilisateur	- sorbant
- sorbant	- stabilisateur
- stabilisateur	- sorbant

EP 2 126 023 B1

(suite)

5
10
15

Mélange aqueux	Gaz
- sorbant	
- stabilisateur - sorbant	- stabilisateur
- stabilisateur	- stabilisateur - sorbant
- sorbant	- stabilisateur - sorbant
- stabilisateur - sorbant	- stabilisateur - sorbant

20
25
30

[0066] Dans les différents procédés de préparation décrits ci-dessus, la mousse peut être générée par tout système de génération de mousse de l'art antérieur et connu de l'homme du métier. Il s'agit de tout dispositif assurant le mélange gaz-liquide, notamment par agitation mécanique, par barbotage, par mélangeur statique contenant des billes ou non, des dispositifs décrits dans le brevet FR-A-2 817 170, ou de dispositifs utilisant une buse de projection ou de pulvérisation, etc....

[0067] La présente invention concerne également l'utilisation d'une mousse stabilisée telle que précédemment définie ou d'une mousse stabilisée préparée selon un procédé tel que précédemment défini pour décontaminer, décaper et/ou dégraisser une surface. Avantagusement, la décontamination d'une surface est réalisée par dissolution de dépôts surfaciques irradiants ou par corrosion sur quelques millimètres de la paroi contaminée. De plus, cette utilisation s'applique au nettoyage mais trouvera un intérêt particulier pour la décontamination de surfaces métalliques contaminées soit par des dépôts graisseux ou minéraux radioactifs, soit par une couche d'oxydes. La contamination peut aussi être localisée dans une couche de plusieurs dizaines ou centaines de microns dans la masse du matériau à traiter.

[0068] Cette utilisation s'applique parfaitement bien à la décontamination d'installations nucléaires de grands volumes et/ou aux géométries complexes ou inaccessibles, et pour lesquelles les quantités de réactifs chimiques et d'effluents liquides ultimes à traiter sont importantes.

[0069] La présente invention concerne également un procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage d'une surface comprenant les étapes consistant à :

35

- a) préparer une mousse stabilisée selon les procédés de préparation précédemment définis,
- b) appliquer la mousse stabilisée obtenue à l'étape (a) sur la surface à traiter.

40

[0070] De façon avantageuse, à l'étape (b) du procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage d'une surface, la mousse stabilisée est utilisée en statique, en pseudo-statique (ou en cycles de montée-repos), en circulation ou en pulvérisation.

[0071] Selon l'invention, le procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage d'une surface peut également inclure une étape supplémentaire consistant à récupérer la mousse et/ou le liquide constituant la mousse après son drainage.

45

[0072] Dans une première variante, cette étape supplémentaire consiste à récupérer par succion ou aspiration la mousse n'ayant pas fini de drainer. La mousse est alors envoyée dans un dispositif de récupération de l'agent solide stabilisateur du type particules solides qu'elle contient, par exemple un filtre à particules.

50

[0073] Dans une seconde variante, cette étape supplémentaire consiste à récupérer le liquide constituant la mousse après son drainage, afin de séparer l'agent solide stabilisateur du type particules solides du liquide. Cette séparation peut avantagusement être réalisée par décantation précédée ou non d'une floculation, centrifugation, filtration, ou tout autre dispositif permettant de récupérer un solide dispersé dans un liquide. L'agent solide stabilisateur du type particules solides ainsi récupéré du liquide drainé peut alors être :

55

- soit réutilisé dans le procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage (recyclage),
- soit régénéré par notamment désorption des entités chimiques captées,
- soit éliminé par vitrification, bitumage ou incinération.

[0074] Selon l'invention, l'effluent dépourvu de l'agent solide stabilisateur récupéré après l'étape de séparation telle que précédemment définie présente une contamination et une moussabilité plus faibles. En effet, de tels avantages

sont obtenus grâce aux propriétés moussantes et sorbantes des agents solides présents dans la mousse de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage selon l'invention. L'effluent ainsi récupéré peut être plus facilement traité, éventuellement après une étape de minéralisation, vitrifié ou bitumé.

[0075] Les différentes techniques mises en oeuvre lors du procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage selon l'invention telles que le bitumage, la vitrification, la centrifugation, la filtration, etc... sont des techniques bien connues de l'homme du métier.

[0076] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture des exemples ci-après donnés à titre illustratif et non limitatif et faisant référence aux figures annexées.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0077]

La figure 1 présente l'appareillage utilisé pour générer des mousses selon l'invention ou de l'état de la technique, et dont on quantifie le drainage par des mesures de turbidité au cours du temps,

La figure 2 présente les cinétiques de drainage obtenues avec les mousses acides phosphonitriques de l'état de la technique. Plus particulièrement, la figure 2 présente l'évolution au cours du temps des hauteurs normalisées de liquide en fond d'éprouvette, pour des mousses de l'état de la technique (mousses acides phosphonitriques contenant 1, 2, ou 3 g/l de gomme de xanthane ou 0 g/l de particules de silice) et des mousses acides phosphonitriques i.e. contenant 10, 15, ou 20 g/l de particules de silice.

La figure 3 présente les cinétiques de drainage obtenues avec les mousses alcalines de l'état de la technique. Plus particulièrement, la figure 2 présente l'évolution au cours du temps des hauteurs normalisées de liquide en fond d'éprouvette, pour une mousse alcaline de l'état de la technique contenant 1 g/l de gomme de xanthane et pour une mousse alcaline contenant 10 g/l de particules de silice.

EXEMPLE 1 : Comparaison des cinétiques de drainage de mousses viscosées et de mousses à particules (à titre comparatif)

I. Mousses acides phosphonitriques.

[0078] On a étudié les propriétés de drainage de mousses phosphonitriques préparées :

- à partir d'une solution moussante de GLUCOPON 215 CS (société COGNIS) à 1,5 M de H_3PO_4 , 1,5 M de HNO_3 , et contenant un viscosant organique biodégradable, la gomme de xanthane ;
- à partir d'une solution moussante contenant les mêmes concentrations en tensioactif et en acide, mais dans lesquelles l'agent viscosant est remplacé par des particules d'Aerosil 380® à des concentrations de 0, 10, 15, et 20 g/l. Les particules d'Aerosil 380® commercialisées par DEGUSSA (ou STOCHEM) sont des particules de silice fumée hydrophile présentant une surface spécifique de $380 \text{ m}^2/\text{g} \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0079] Ces solutions moussantes ont été utilisées pour générer des mousses de foisonnement contrôlé à l'aide d'un générateur statique contenant des billes de verre, selon le protocole détaillé dans la figure 1.

[0080] Les solutions préparées sont encore très moussantes puisque des mousses de foisonnement de l'ordre de 10 ont ainsi été préparées.

[0081] La cinétique du drainage de ces mousses est suivie par le relevé de la turbidimétrie des mousses en fonction du temps. Le principe de cette mesure est basé sur la différence de comportement d'une mousse et d'un liquide lorsqu'ils sont éclairés par un faisceau lumineux du proche infrarouge : la mousse le réfléchit tandis que le liquide le transmet. Ainsi l'apparition du liquide au fond des tubes échantillons contenant les mousses se traduit par un signal qui croît avec le temps.

[0082] La figure 2 présente l'évolution au cours du temps des hauteurs de liquide en fond d'éprouvette, pour des mousses contenant 1, 2, ou 3 g/l de gomme de xanthane, et 0, 10, 15, ou 20 g/l de particules de silice.

[0083] L'ajout d'environ 10 g/l de silice permet d'obtenir un temps de retard au drainage de l'ordre de 8 min, et il est même possible d'atteindre des temps de l'ordre de 30 minutes pour une concentration de 20 g/l. A titre de comparaison, la mousse dont la solution de base contient 1 g/l de gomme de xanthane présente un temps de retard d'environ 2 minutes.

[0084] Les particules de silice introduites remplissent donc parfaitement leur rôle de stabilisateur de la mousse.

II. Mousses alcalines.

[0085] On a aussi étudié, avec le même dispositif expérimental, les propriétés de drainage de deux mousses alcalines

EP 2 126 023 B1

composées d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 1 M.

[0086] Une des solutions contient des particules de silice Aerosil 380 à 10 g/l, et l'autre contient de la gomme de xanthane à 1 g/l. Le tensioactif moussant est, dans les deux cas, le GLUCOPON 215 CS (société COGNIS) à raison de 10 grammes de matière active par litre.

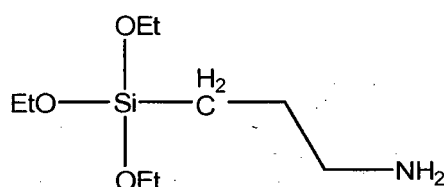
[0087] La figure 3 présente l'évolution au cours du temps des hauteurs de liquide en fond d'éprouvette, pour la mousse alcaline contenant 1 g/l de gomme de xanthane ou 10 g/l de particules de silice.

[0088] Comme montré sur la figure 3, l'ajout de particules solides à la formulation de la mousse alcaline entraîne là encore une nette stabilisation de celle-ci. Cette stabilisation est par ailleurs plus marquée que dans le cas des mousses acides, puisque 10 g/l d'Aerosil correspondent environ à 2 g/l de gomme de xanthane.

EXEMPLE 2 : Comparaison des hauteurs de mousses formées avec différents types de particules.

[0089] On a étudié la moussabilité de suspensions de particules ne contenant aucun agent tensioactif moléculaire.

[0090] Les particules étudiées ont toutes un coeur de silice. Elles sont synthétisées par la méthode développée par Kang et al. Certaines présentent une surface fonctionnalisée et saturée par de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), ce qui renforce leur hydrophobie.



Formule de l'APTES

[0091] Les systèmes étudiés sont :

	Concentration	Fonctionnalisation	Taille moyenne
Eau	/	/	/
Eau + Aerosil 380® (Comparatif)	20 g.l ⁻¹	/	60 - 600 nm
Eau + SiO ₂ nue (Comparatif)	20 g.l ⁻¹	/	700 ± 30 nm
Eau + SiO ₂ + APTES (Invention)	20 g.l ⁻¹	APTES	700 ± 30 nm

[0092] Les particules d'Aerosil 380® sont commercialisées par STOCHEM. Le diamètre des particules primaires est de 7 nm. En solution, la silice adopte une structure d'agrégats fractaux de 60 à 600 nm.

[0093] La taille des particules de silice colloïdale nue ou greffée est déterminée par corrélation spectroscopique de photons sur un Zetasizer Nano-ZS commercialisé par MALVERN.

[0094] La mousse est générée dans une colonne analogue à celle développée par J.J. Bikerman. C'est une colonne cylindrique en verre, d'une hauteur de 70 cm et d'un diamètre de 3 cm. Elle est munie à sa base d'un fritté de taille 4, permettant de faire buller de l'air comprimé à 3 bars dans la suspension.

[0095] Pour chacune des expériences de caractérisation, nous introduisons 30 ml de la suspension, au préalable passée aux ultrasons pendant 10 minutes. Le débit d'air est imposé à 40 l.h⁻¹. La hauteur de mousse formée au-dessus du liquide est mesurée après 5 minutes de bullage.

[0096] Les résultats obtenus sont les suivants :

	Hauteur de mousse
Eau	0 cm
Eau + Aerosil 20 g.l ⁻¹ (Comparatif)	-1 cm
Eau + SiO ₂ nue (Comparatif)	3,5 cm
Eau + SiO ₂ + APTES (Invention)	13,2 cm

[0097] L'eau contenant de l'Aerosil 380® ne foisonne pas lors du passage de l'air. En revanche un début de foisonnement est obtenu avec les particules colloïdales nues. Ce foisonnement devient très important lorsque ces mêmes particules sont greffées.

[0098] La fonctionnalisation de la surface de particules colloïdales favorise donc la moussabilité de la suspension.

5

Revendications

- 10 1. Mousse stabilisée constituée d'une dispersion de bulles d'air dans une solution aqueuse moussante contenant :
 - de 0,1 à 7 moles d'un ou plusieurs réactifs de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage par litre de solution, et
 - de 0,01 à 25 % en poids, par rapport au poids total de la solution, de particules solides de nature identique ou de mélanges de particules solides de nature différente, lesdites particules solides étant des particules entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes.
- 15 2. Mousse stabilisée selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle contient au moins des particules solides présentant des propriétés sorbantes.
- 20 3. Mousse stabilisée selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les particules entièrement minérales sont en acide phosphotungstique, en ferrocyanure de nickel, en oxyde, en hydroxyde, en carbonate, en sulfate, en nitrate, en oxalate et/ou en titanate d'une ou plusieurs espèce(s) choisie(s) parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition et des métalloïdes.
- 25 4. Mousse stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite solution aqueuse moussante comprend un agent de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage choisi parmi un acide ou un mélange d'acides, une base ou un mélange de bases, un oxydant, un réducteur, un désinfectant, un antioxydant, un antiseptique et leurs mélanges.
- 30 5. Mousse stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ladite solution aqueuse moussante comprend en outre un agent tensioactif, un agent oxydant minéral, un agent complexant et/ou un agent gélifiant organique.
- 35 6. Mousse stabilisée selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** ladite solution aqueuse moussante comprend un seul agent tensioactif ou un mélange d'au moins deux agents tensioactifs choisi(s) parmi les tensioactifs moussants non ioniques, les tensioactifs moussants anioniques ou cationique, les tensioactifs amphotères, les tensioactifs de structure de type Bolaforme, les tensioactifs de structure de type Gemini et les surfactants polymériques.
- 40 7. Procédé de préparation d'une mousse stabilisée selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage, les particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes et, éventuellement, l'agent tensioactif, l'agent oxydant, l'agent complexant, l'agent gélifiant et/ou les particules solides présentant des propriétés sorbantes tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes sont mélangés ensemble avant génération de la mousse.
- 45 8. Procédé de préparation d'une mousse stabilisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage et, éventuellement, l'agent tensioactif, les particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes, les particules solides présentant des propriétés sorbantes, l'agent oxydant, l'agent complexant et/ou l'agent gélifiant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 sont mélangés ensemble, tout ou partie des particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes et/ou tout ou partie des particules solides présentant des propriétés sorbantes étant apportés directement dans le gaz pour former une fumée contactée avec le liquide moussant et générer la mousse.
- 50 9. Utilisation d'une mousse stabilisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou d'une mousse stabilisée préparée par un procédé selon la revendication 7 ou 8 pour décontaminer, décaper et/ou dégraisser une surface.
- 55 10. Procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage d'une surface comprenant les étapes consistant à :

EP 2 126 023 B1

- a) préparer une mousse stabilisée par un procédé selon la revendication 7 ou 8,
- b) appliquer la mousse stabilisée obtenue à l'étape (a) sur la surface à traiter.

- 5
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit procédé inclut une étape supplémentaire consistant à récupérer la mousse et/ou le liquide constituant la mousse après son drainage.
- 10
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la mousse est récupérée par succion ou aspiration avant d'être envoyée dans un dispositif de récupération des particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes qu'elle contient.
- 15
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le liquide constituant la mousse après son drainage est récupéré afin de séparer les particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes, du liquide.
- 20
14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ladite séparation est réalisée par décantation précédée ou non d'une floculation, par centrifugation, par filtration, ou par tout autre dispositif permettant de récupérer un solide dispersé dans un liquide.
- 25
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce que** les particules solides entièrement minérales, fonctionnalisées par greffage de molécules organiques hydrophobes, récupérées après l'étape de séparation telle que définie à la revendication 14 sont :
- soit réutilisées dans le procédé de décontamination, de décapage et/ou de dégraissage (recyclage),
 - soit régénérées par notamment désorption des entités chimiques captées,
 - soit éliminées par vitrification, bitumage ou incinération.
- 30
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce que** l'effluent récupéré après l'étape de séparation telle que définie à la revendication 14 présente une contamination et une moussabilité plus faibles.

Patentansprüche

- 35
1. Stabilisierter Schaum, gebildet durch eine Dispersion von Luftblasen in einer schaubildenden wässrigen Lösung, enthaltend :
- von 0,1 bis 7 mol eines oder mehrerer Dekontaminierungs-, Abzieh- und/oder Entfettungsreagenzien pro Liter Lösung, und
 - von 0,01 bis 25 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, Feststoffteilchen gleicher Art oder
- 40
- Mischungen von Feststoffteilchen von unterschiedlicher Art, wobei die genannten Feststoffteilchen vollmineralische Teilchen sind, funktionalisiert durch Pflanzung von hydrophoben organischen Molekülen.
- 45
2. Stabilisierter Schaum nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er zumindest Feststoffteilchen mit sorbierenden Eigenschaften enthält.
- 50
3. Stabilisierter Schaum nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vollmineralischen Teilchen aus Phosphorwolframsäure, aus Nickelferrocyanid, aus Oxid, aus Hydroxid, aus Carbonat, aus Sulfat, aus Nitrat, aus Oxalat und/oder aus Titanat von einer oder mehreren Spezies sind, ausgewählt unter den alkalischen, erdalkalischen Metallen, Übergangsmetallen und Halbmetallen.
- 55
4. Stabilisierter Schaum nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die genannte schaubildende wässrige Lösung ein Dekontaminierungs-, Abzieh- und/oder Entfettungsmittel umfasst, ausgewählt unter einer Säure oder einem Säuregemisch, einem Oxidationsmittel, einem Reduktionsmittel, einem Desinfektionsmittel, einem Antioxidationsmittel, einem Antiseptikum und ihren Mischungen.
5. Stabilisierter Schaum nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die genannte schaubildende wässrige Lösung außerdem ein oberflächenaktives Mittel bzw. Tensid, ein mineralisches Oxidationsmittel, ein Komplettierungsmittel und/oder ein organisches Gelierungsmittel umfasst.

EP 2 126 023 B1

- 5 6. Stabilisierter Schaum nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die genannte schaubildende wässrige Lösung ein einziges oberflächenaktives Mittel bzw. Tensid oder ein Gemisch aus wenigstens zwei Tensiden, ausgewählt zwischen den nicht-ionischen schaubildenden Tensiden, den anionischen oder kationischen schaubildenden Tensiden, den amphoteren Tensiden, den Tensiden der Struktur des Typs Bolaform, den Tensiden der Struktur des Typs Gemini und den polymerischen ober- bzw. grenzflächenaktiven Stoffen umfasst.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Schaums nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aktive Dekontaminierungs-, Abzieh- und/oder Entfettungsmittel, die durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten, vollmineralischen Feststoffteilchen und eventuell das oberflächenaktive Mittel bzw. Tensid, das Oxidationsmittel, das Komplexierungsmittel, das Gelierungsmittel und/oder die sorbierende Eigenschaften ausweisenden Feststoffteilchen, wie definiert in einem der vorhergehenden Ansprüche, vor der Erzeugung des Schaums zusammengemischt werden.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Schaums nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aktive Dekontaminierungs-, Abzieh- und/oder Entfettungsmittel und eventuell das oberflächenaktive Mittel die durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten, vollmineralischen Feststoffteilchen, die sorbierende Eigenschaften ausweisenden Feststoffteilchen, das Oxidationsmittel, das Komplexierungsmittel und/oder das Gelierungsmittel, wie definiert in einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, zusammengemischt werden, wobei die Gesamtheit oder ein Teil der durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten, vollmineralischen Feststoffteilchen und/oder die Gesamtheit oder ein Teil der sorbierende Eigenschaften ausweisenden Feststoffteilchen direkt in das Gas eingebracht werden, um, in Kontakt mit der schaubildenden Flüssigkeit, einen Rauch zu bilden und den Schaum zu erzeugen.
- 20 9. Verwendung eines stabilisierten Schaums nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines gemäß eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 oder 8 stabilisierten Schaums zum Dekontaminieren, Abziehen und/oder Entfetten einer Oberfläche.
- 25 10. Verfahren zum Dekontaminieren, Abziehen und/oder Entfetten einer Oberfläche, die folgenden Schritte umfassend :
- 30 a) Herstellen eines stabilisierten Schaums durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
b) Anwenden des in Schritt a) hergestellten Schaums auf der zu behandelnden Oberfläche.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das genannte Verfahren einen zusätzlichen Schritt einschließt, darin bestehend, den Schaum und/oder die den Schaum bildende Flüssigkeit nach seinem Abfluss zurückzugewinnen.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schaum durch Ansaugen bzw. Absaugen zurückgewonnen wird, ehe er in eine Vorrichtung zur Rückgewinnung der durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten vollmineralischen Feststoffteilchen, die er enthält, geschickt wird.
- 45 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die den Schaum bildende Flüssigkeit nach ihrem Abfluss zurückgewonnen bzw. gesammelt wird, um die durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten vollmineralischen Feststoffteilchen von der Flüssigkeit zu trennen.
- 50 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die genannte Trennung realisiert wird durch Dekantieren, mit oder ohne vorausgehende Ausflockung, durch Zentrifugieren, durch Filtern oder durch jedes andere, die Rückgewinnung eines in einer Flüssigkeit dispergierten Feststoffs ermöglichende Mittel.
- 55 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch Pfropfung von hydrophoben organischen Molekülen funktionalisierten vollmineralischen Feststoffteilchen, zurückgewonnen gemäß dem in Anspruch 14 definierten Trennungsschritt:
- entweder wiederverwendet werden in dem Dekontaminierungs-, Abzieh- und/oder Entfettungsverfahren (Recycling),
 - oder regeneriert werden durch insbesondere Desorption der aufgefangenen chemischen Entitäten,
 - oder eliminiert werden durch Verglasung, Bitumierung oder Verbrennung.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nach der Trennung gemäß

Anspruch 14 zurückgewonnene bzw. gesammelte Abfluss eine geringere Kontamination und Schäumbarkeit aufweist.

5 **Claims**

1. Stabilized foam composed of a dispersion of bubbles of air in a foaming aqueous solution comprising:
 - from 0.1 to 7 mol of one or more decontamination, stripping and/or degreasing reactants per liter of solution and
 - from 0.01 to 25% by weight with respect to the total weight of the solution, of solid particles of identical nature or of mixtures of solid particles of different nature, said solid particles being entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules.
2. Stabilized foam according to claim 1, wherein it comprises at least solid particles presenting sorbing properties.
3. Stabilized foam according to claim 1 or 2, wherein the entirely mineral particles are made of phosphotungstic acid, of nickel ferrocyanide or of oxide, of hydroxide, of carbonate, of sulfate, of nitrate, of oxalate and/or of titanate of one or more entity(ies) chosen from alkali metals, alkaline earth metals, transition metals and metalloids.
4. Stabilized foam according to any one of preceding claims, wherein said foaming aqueous solution comprises a decontamination, stripping and/or degreasing agent chosen from an acid or a mixture of acids, a base or a mixture of bases, an oxidizing agent, a reducing agent, a disinfecting agent, an antioxidant, an antiseptic agent and their mixtures.
5. Stabilized foam according to any one of preceding claims, wherein said foaming aqueous solution further comprises a surface-active agent, an inorganic oxidizing agent, a complexing agent and/or an organic gelling agent.
6. Stabilized foam according to claim 5, wherein said foaming aqueous solution comprises a single surface-active agent or a mixture of at least two surface-active agents chosen from nonionic foaming surfactants, anionic or cationic foaming surfactants, amphoteric surfactants, surfactants with a bolaform structure, surfactants with a Gemini structure and polymeric surfactants.
7. Process for the preparation of a stabilized foam according to any one of preceding claims, wherein the decontamination, stripping and/or degreasing active agent, the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules and, optionally, the surface-active agent, the oxidizing agent, the complexing agent, the gelling agent and/or the solid particles presenting sorbing properties such as defined in any one of the preceding claims are mixed together before generation of the foam.
8. Process for the preparation of a stabilized foam according to any one of claims 1 to 6, wherein are mixed together the decontamination, stripping and/or degreasing active agent and optionally the surface-active agent, the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules, the solid particles presenting sorbing properties, the oxidizing agent, the complexing agent and/or the gelling agent such as defined in any one of claims 1 to 6, all or part of the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules and/or all or part of solid particles presenting sorbing properties being introduced directly into the gas in order to form a mist contacted with the foaming liquid and to generate the foam.
9. Use of a stabilized foam according to any one of claims 1 to 6 or of a stabilized foam prepared by a process according to claim 7 or 8 for decontaminating, stripping and/or degreasing a surface.
10. Process for decontaminating, stripping and/or degreasing a surface which comprises the steps consisting in:
 - a) preparing a stabilized foam by a process according to claim 7 or 8,
 - b) applying the stabilized foam obtained in step (a) to the surface to be treated.
11. Process according to claim 10, wherein said process includes an additional step which consists in recovering the foam and/or the liquid forming the foam after the draining thereof.
12. Process according to claim 11, wherein the foam is recovered by suction or sucking before being conveyed to a

EP 2 126 023 B1

device for recovering the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules present therein.

- 5
13. Process according to claim 12, wherein the liquid forming the foam after the draining thereof is recovered, in order to separate the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules from the liquid.
- 10
14. Process according to claim 13, wherein said separation is carried out by settling, which may or may not be preceded by flocculation, by centrifuging, by filtering or by any other device which makes it possible to recover a solid dispersed in a liquid.
- 15
15. Process according to either one of claims 13 and 14, wherein the solid entirely mineral particles functionalized by grafting hydrophobic organic molecules recovered after the separation step as defined in claim 14 are:
- either reused in the decontaminating, stripping and/or degreasing process (recycling),
 - or regenerated, in particular by desorption of the captured chemical entities,
 - or removed by vitrification, bituminization or incineration.
- 20
16. Process according to either one of claims 13 and 14, wherein the effluent recovered after the separation step as defined in claim 14 is less contaminated and less able to foam.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

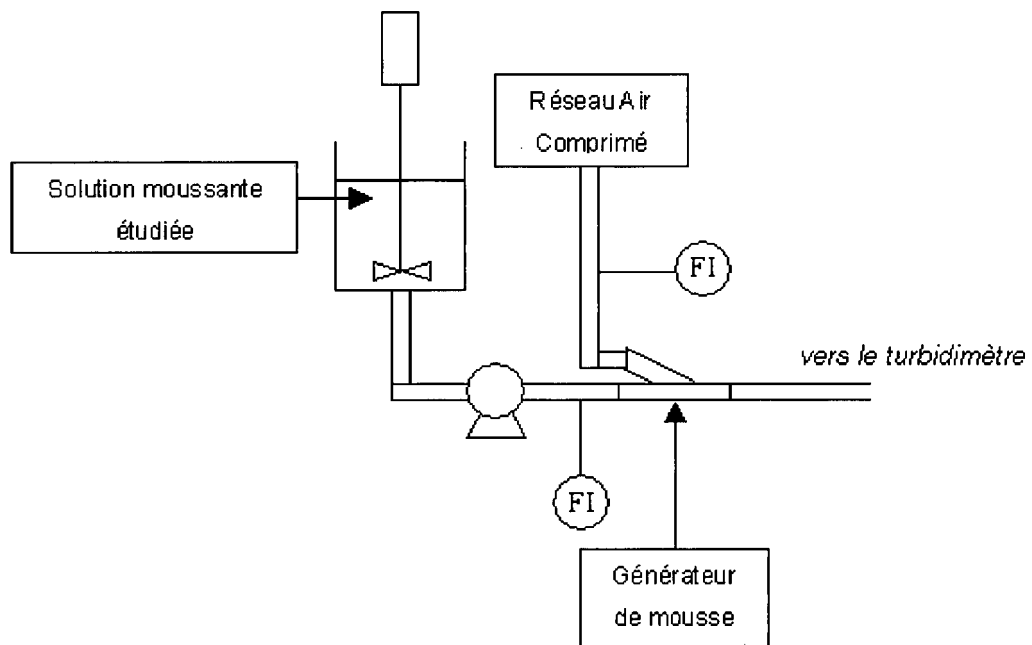


FIG.1

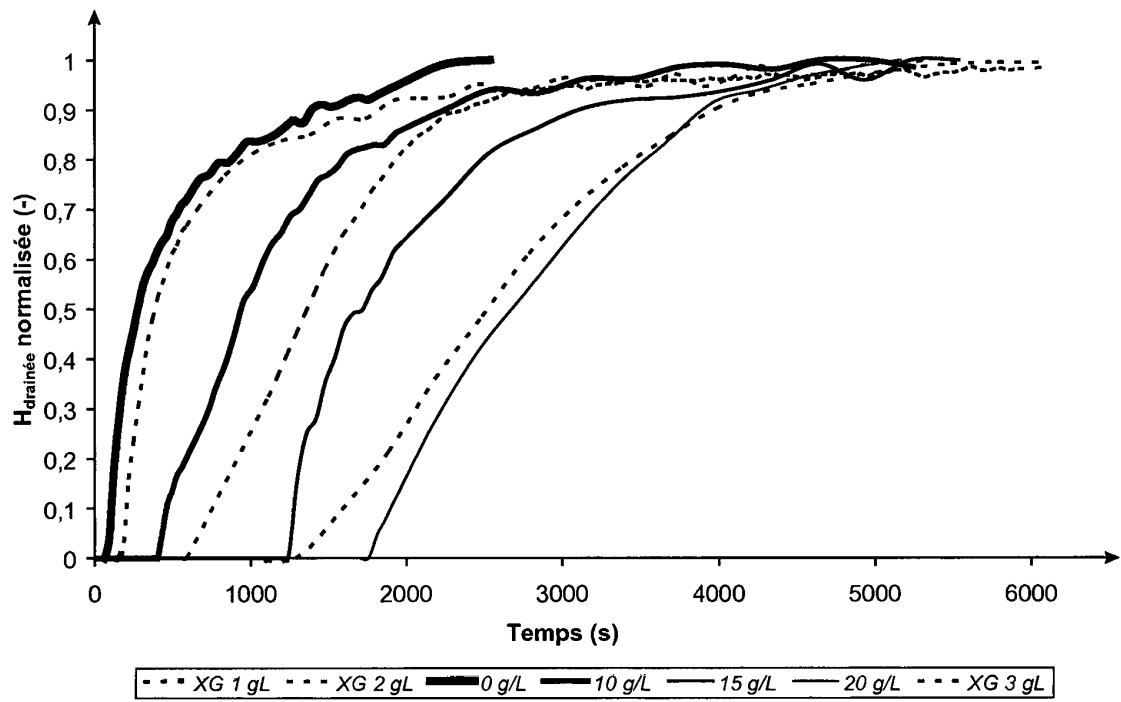


FIG.2

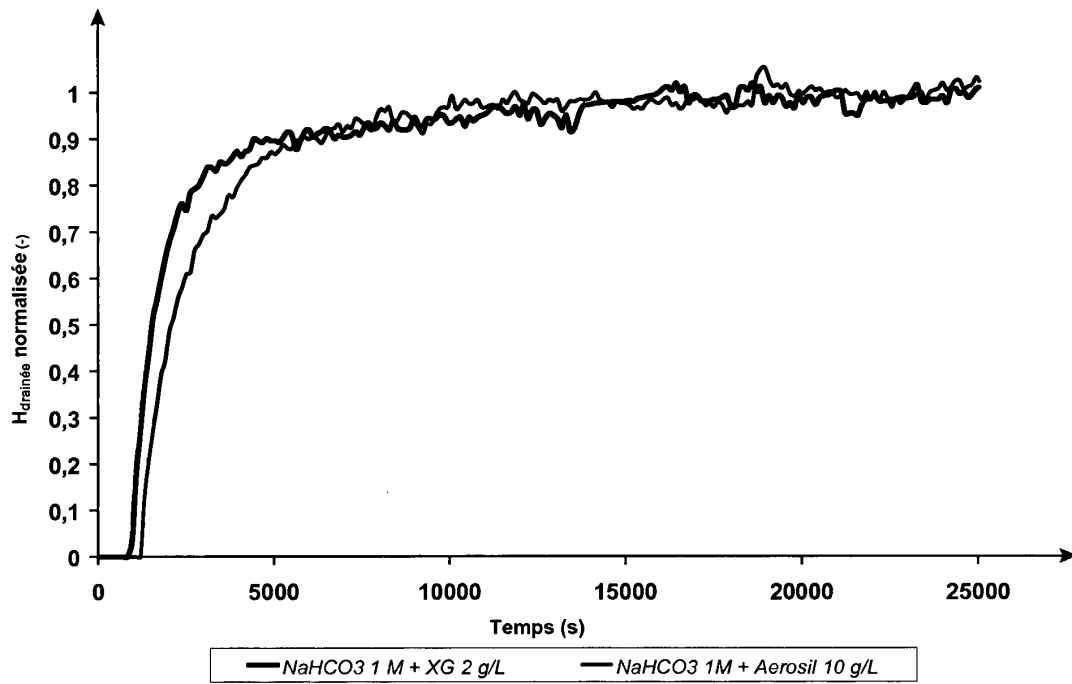


FIG.3

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20030078180 A [0004]
- WO 2004008463 A [0005] [0006] [0013] [0052]
- EP 1053277 A [0042]
- FR 2817170 A [0066]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **RECLUS A S. ; PONCET-LEGRAND C.** Hybrid dis-symmetrical colloidal particles. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, 3338-3344 [0041]