



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 318**

51 Int. Cl.:

C11D 10/02 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

C23G 1/02 (2006.01)

C23G 1/14 (2006.01)

G21F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02760387 .7**

86 Fecha de presentación : **15.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1421165**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una superficie por un gel de tratamiento y gel de tratamiento.**

30 Prioridad: **17.07.2001 FR 01 09520**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
25, rue Leblanc Immeuble "Le Ponant D"
75015 Paris, FR
COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES

72 Inventor/es: **Faure, Sylvain;**
Fournel, Bruno;
Fuentes, Paul y
Lallot, Yvan

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 271 318 T3

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

ES 2 271 318 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de una superficie por un gel de tratamiento y gel de tratamiento.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de una superficie con un gel, así como a un gel de tratamiento utilizable en este procedimiento.

10 El tratamiento puede ser, por ejemplo, un tratamiento de descontaminación, por ejemplo, radioactivo u orgánico, un tratamiento de decapado o un tratamiento de desengrasado de una superficie.

Puede ser utilizado en todas las clases de superficies que vayan a ser tratadas, como superficies metálicas, superficies de materias plásticas, superficies de materiales vítreos, etc.

15 **Estado de la técnica anterior**

Los geles de la técnica anterior no se secan o lo hacen en varias decenas de horas y deben ser todos eliminados al cabo de unas horas por aclarado por agua. El aclarado permite también interrumpir la acción del gel sobre la pared y controlar la duración de la acción del gel.

El aclarado presenta el inconveniente de generar materias efluentes líquidas de aproximadamente 10 l de agua de kg de gel utilizado. Estas materias efluentes de descontaminación, cuando se trata de una descontaminación radioactiva son tratadas en las instalaciones existentes de tratamiento de materias nucleares. Por tanto, esto impone estudios en profundidad sobre la gestión sobre estas materias efluentes y sobre su impacto con respecto a los circuitos de tratamiento de las instalaciones. Además, estos geles que deben ser aclarados no pueden ser utilizados para tratar superficies de la instalación que no deban ser mojadas.

Los documentos FR-A-2.380.624, EP-A-0.598.781 y FR-A-2.656.949 describen geles de descontaminación de superficies. Estos documentos no describen un gel para el que la duración del secado, el desprendimiento de residuos secos del gel de la superficie y el tamaño de estos residuos sean controlados.

Descripción de la invención

35 La presente invención tiene precisamente como objetivo suministrar un procedimiento de tratamiento de una superficie por medio de un gel, así como un gel para el tratamiento utilizable en este procedimiento, que supere los inconvenientes anteriormente citados de la técnica anterior.

El procedimiento de tratamiento, comprende en este orden las etapas siguientes:

40 - aplicación del gel del tratamiento sobre la superficie que va hacer tratada, siendo el gel de tratamiento el gel de tratamiento de la presente invención como se define con posterioridad,

45 - mantenimiento del gel de tratamiento sobre la superficie que va hacer tratada a una temperatura y humedad relativa tales que el gel se seque y tenga tiempo de tratar la superficie antes de formar un residuo seco sólido, y

- eliminación del residuo seco y sólido de la superficie tratada.

Preferentemente, según la invención, el gel se seca fracturándose.

50 Las ventajas de este tratamiento, denominado por medio de gel "aspirable", con respecto a los tratamientos de la técnica anterior, son numerosas. En primer lugar, presenta las ventajas de los tratamientos por medio de un gel. Por ejemplo, permite evitar una descontaminación "in situ" de las instalaciones reactivas, las proyecciones de soluciones acuosas que producen grandes cantidades de materias efluentes radioactivas para una eficacia limitada, debido al bajo tiempo de contacto con las piezas.

60 Adicionalmente, permite evitar la operación clásica de aclarado del gel con agua u otro líquido y, por tanto, no produce ninguna materia efluente líquida para ser seguidamente tratada. Se produce como consecuencia una disminución de la cantidad de materias efluentes y una simplificación en términos de sucesión global de tratamientos, por ejemplo, descontaminación.

El gel de tratamiento de la presente invención está constituido por una solución coloidal que comprende:

- 65 • 5 a 25% en peso, preferentemente 5 a 15% en peso con respecto al peso del gel de una mezcla de sílice de pirólisis y sílice precipitada.
- 0,5 a 4 mol/l de un agente activo de tratamiento, y

ES 2 271 318 T3

- eventualmente de 0,05 a 1 mol/l de un agente oxidante que tiene un potencial normal de oxido-reducción E_0 superior a 1,4 V en un medio ácido fuerte o de la forma reducida de este agente oxidante.

Las concentraciones son expresadas en moles por litro de gel en el presente texto.

Las variantes y modos particulares de preparación del procedimiento de la invención y del gel de la invención son como se definen en las reivindicaciones anejas.

Según la invención, la temperatura de secado del gel en el procedimiento de tratamiento está comprendida entre 20 y 30°C, y la humedad relativa entre 20% y 70%.

Se pueden citar particularmente las sílices de pirólisis "Cab-O-Sil" M5, H5 o EH5 (marcas registradas) comercializadas por la empresa CABOT y las sílices de pirólisis comercializadas por la empresa DEGUSSA bajo la denominación AEROSIL (marcas registradas). Entre las sílices de pirólisis, se prefiere la sílice AEROSIL 380 (marca registrada) con una superficie específica de 380 m²/g que ofrece propiedades de obtención de viscosidad máxima para un contenido mínimo de minerales.

La sílice precipitada puede ser obtenida, por ejemplo, por vía húmeda, o medio de una mezcla de una solución de silicato de sodio y un ácido. Las sílices precipitadas preferidas son comercializadas por la empresa DEGUSSA bajo la denominación SIPERNAT 22LS y FK 310 (marcas registradas).

El agente de viscosidad de gel de la presente invención es por tanto una mezcla de 2 tipos de sílices previamente citadas, de pirólisis y precipitada. La mezcla de sílices está preferentemente a una concentración de 5 a 10% en peso de gel para asegurar un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C y una humedad relativa comprendida entre 20 y 70% de media de 2 a 5 horas. En efecto, esta mezcla ejerce una influencia de forma inesperada sobre el secado del gel y la granulometría del residuo obtenido.

En efecto, el gel seco se presenta en forma de partículas con un tamaño controlado 0,1 a 2 mm gracias particularmente a las composiciones previamente citadas de la presente invención.

Por ejemplo, la adición de 0,5% en peso de una sílice precipitada, por ejemplo, FK 310 (marca registrada) a un gel de 8% de sílice, por ejemplo, AEROSIL 380 (marca registrada), aumenta la granulometría del residuo seco y conduce a residuos con un tamaño milimétrico que facilita la eliminación o la recuperación, por cepillado o aspiración.

El agente activo de tratamiento puede ser un ácido o una mezcla de ácidos inorgánicos, preferentemente escogidos entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, o una mezcla de éstos. El ácido está presente preferentemente a una concentración de 0,1 a 7 mol/l, preferentemente incluso de 0,5 a 4 mol/l, para asegurar un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C y humedad relativa comprendida entre 20 y 70% de media en 2 a 5 horas.

El gel de tratamiento según la invención puede contener igualmente como agente activo de tratamiento una base, preferentemente base mineral escogida preferentemente entre sosa, potasa o sus mezclas.

La base está presentemente ventajosamente a una concentración inferior a 2 mol/l, preferentemente entre 0,5 y 2 mol/l, incluso preferentemente entre 1 y 2 mol/l para asegurar un secado del gel a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C y una humedad relativa comprendida entre 20 y 70% de media de 2 a 5 horas.

Finalmente, el gel de la invención puede contener un agente oxidante, por ejemplo, a una concentración de 0,5 a 1 mol/l, que presenta un potencial normal de oxido-reducción superior a 1400 mV en un medio ácido fuerte, es decir, un poder oxidante superior al del permanganato. Como ejemplo de estos agentes oxidantes se pueden citar el Ce(IV), el Co(III) y Ag(II).

Los agentes oxidantes, entre los que es preferido el cerio IV, están generalmente asociados a un ácido mineral, como preferentemente ácido nítrico, a una concentración moderada inferior a 2 mol/l, y permiten un secado rápido del gel. El cerio es generalmente introducido en forma de nitrato de cerio (IV) electrogenerado Ce(NO₃)₄ o hexanitratocerato de diamonio (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

Por tanto, un ejemplo típico de descontaminación oxidante según la invención está constituido por una solución coloidal que comprende 0,1 a 0,5 mol/l de Ce(NO₃)₄ o (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, de 0,5 a 2 mol/l de ácido nítrico y de 5 a 15% en peso de sílice.

Los geles de la invención pueden ser fácilmente preparados, a temperatura ambiente, añadiendo a una solución acuosa del agente mineral constituido por la mezcla de sílices, que presenta preferentemente una superficie específica elevada, por ejemplo, superior a 100 m²/g. Son preferidos una viscosidad al menos igual a 350 mPa.s y un tiempo de recuperación de la viscosidad inferior a un segundo para que el gel pueda ser pulverizado, a distancia o no, sobre la superficie que va a ser tratada, sin sumergirla.

ES 2 271 318 T3

El objetivo conseguido mediante la presente invención consistente, por tanto, en suministrar también geles con una duración de la acción controlada mediante un tiempo de secado rápido, suficiente para garantizar el tratamiento de la superficie, comprendido lo mas frecuentemente entre 2 y 5 horas, incluso entre 2 y 3 horas, a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C y una humedad relativa media comprendida entre 20 y 70%.

Además, debido a que los geles según la invención comprenden una mezcla de agentes de viscosidad y un agente activo de descontaminación a las concentraciones previamente citadas, el secado del gel conduce a un residuo seco que presenta una capacidad de desprenderse fácilmente del soporte. Por tanto, no es necesario ningún aclarado con agua y el procedimiento por tanto no genera ninguna materia efluente secundaria.

Los geles de la presente invención pueden ser descritos de manera general como soluciones coloidales que comprenden una mezcla de sílices y un agente activo de tratamiento, por ejemplo un ácido, una base, un agente oxidante, un agente reductor o un una mezcla de éstos, que es escogido particularmente en función de la naturaleza del tratamiento y de la superficie que va a ser tratada.

Por tanto, para un tratamiento que consiste en la eliminación de una contaminación no fijada, en forma de grasas sobre superficies de acero inoxidable y férreas, puede ser utilizado gel alcalino que presente propiedades desengrasantes.

La eliminación de una contaminación fijada en caliente y en frío sobre una superficie de acero inoxidable se puede hacer por medio de un gel oxidante. La disolución de las capas de óxidos se puede hacer por medio de un gel reductor que será utilizado preferentemente de forma complementaria al gel oxidante y de manera alternada.

Finalmente, una contaminación fijada en frío sobre un acero férreo puede ser eliminada, por ejemplo, por medio de un gel ácido.

El gel puede ser aplicado sobre la superficie que va a ser tratada mediante procedimientos clásicos, como mediante pulverización con pistola o por medio de un pincel, por ejemplo un pincel para descontaminar.

Para la aplicación mediante pulverización del gel sobre la superficie que va a ser tratada, la solución coloidal viscosa puede ser transportada, por ejemplo, por medio de una bomba de baja presión (<7 bares) y la aplicación de chorro de gel sobre la superficie puede ser obtenida con un aplicador de boquilla de chorro liso o de chorro redondo. El tiempo de recuperación de la viscosidad suficientemente corto permite que el gel pulverizado se adhiera a la pared.

Las cantidades de gel depositadas sobre la superficie que va a ser tratada son generalmente de 100 a 2000 g/m², preferentemente de 100 a 1000 g/m², preferentemente incluso de 300 a 700 g/m². Ejercen una influencia sobre la duración del secado del gel.

La duración del secado del gel de la presente invención depende principalmente de su composición en los intervalos de concentración definidos con anterioridad. Generalmente está comprendida entre 2 y 5 horas, más precisamente entre 2 y 3 horas, a una temperatura comprendida entre 20°C y 30°C y una humedad relativa media comprendida entre 20 y 70%.

El residuo seco obtenido después del secado puede ser fácilmente eliminado, por ejemplo, por cepillado y/o aspiración, pero también por chorro de gas, por ejemplo aire comprimido.

Es evidente que el tratamiento de la superficie podrá ser prolongado cada vez con el mismo gel o con geles de naturaleza diferente durante las diferentes etapas sucesivas, en que cada una de estas etapas comprende la aplicación de gel, el mantenimiento del gel sobre la superficie durante el tratamiento de la superficie y su secado, así como la eliminación del residuo seco obtenido.

La presente invención se aplica de manera general al tratamiento, por ejemplo, de descontaminación de superficies metálicas, importantes o no, que no son necesariamente horizontales, sino que pueden ser inclinadas o incluso verticales.

Por tratamiento se entiende cualquier tratamiento de la superficie destinado a limpiar, descontaminar o decapar dicha superficie. Se puede tratar, por ejemplo, de un tratamiento de descontaminación radioactiva u orgánica (por ejemplo, eliminación de microorganismos, parásitos, etc.) un tratamiento de decapado destinado a eliminar óxidos o un tratamiento de desengrasado de una superficie.

La presente invención puede ser utilizada para tratar cualquier clase de superficie como superficies metálicas, superficies de materias plásticas, superficies de materiales vítreos, etc.

El experto en la técnica sabrá adaptar las composiciones previamente citadas de geles de la presente invención según la superficie que vaya a ser tratada y el tratamiento que se vaya a efectuar.

La presente invención puede ser utilizada ventajosamente, por ejemplo, en el campo nuclear para descontaminar cubas, conductos de ventilación, piscinas de sedimentación, cámaras de manipulación con guantes, etc. Puede ser

utilizada también en el marco del mantenimiento periódico de instalaciones existentes, así como en el saneamiento de instalaciones.

5 En efecto, permite limitar la cantidad de materia efluente producida durante el tratamiento de los elementos previamente citados.

Encuentra igualmente una aplicación en el tratamiento de instalaciones en las que está vetada la introducción de líquido. Un ejemplo de esta aplicación es la descontaminación de conductos de ventilación de instalaciones nucleares.

10 La presente invención, por tanto, se refiere igualmente a un procedimiento de descontaminación de una instalación.

Según la invención, el procedimiento de descontaminación puede comprender una supresión de polvos de la instalación que va a ser tratada, seguido de un tratamiento de la instalación por medio de un procedimiento de tratamiento según la presente invención.

15 El desempolvado de la instalación que va a ser tratada puede ser realizado, por ejemplo, por cepillado, soplado o aspiración de los polvos con el fin de suprimir la contaminación sólida no fijada. Este tratamiento previo puede ser efectuado, por ejemplo, sobre los conductos de acero inoxidable de ventilación de instalaciones nucleares que contienen cantidades considerables de polvos.

20 El procedimiento de tratamiento de la presente invención puede ser seguidamente utilizado aplicando uno varios pasos de gel de la invención para eliminar la contaminación fijada a nivel de las paredes internas de los conductos. Los geles se secan totalmente después de ser aplicados sobre la superficie y se desprenden fácilmente de la pared por aspiración.

25 Otras características y ventajas de la invención se apreciarán por medio de la lectura de los ejemplos siguientes, en referencia a los dibujos ajenos, que debe entenderse que se proporcionan con carácter ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

30 - La figura 1 representa gráficos de secado de un gel según la presente invención a 30°C en función de la humedad relativa teniendo este gel una formulación de Aerosil 380 (marca de registrada) 8% + HNO₃ 7 M.

35 - La figura 2 representa gráficos de secado de un gel de la presente invención a 25° en función de la humedad relativa, teniendo este gel una formulación de Aerosil 380 (marca registrada) 8% + HNO₃ 7 M (en la curva -x- : T : 25°C - H₂ : 42% de SiO₃₈ solo).

40 - La figura 3 representa gráficos de secado de un gel de la presente invención a 22°C en función de la humedad relativa, teniendo este gel una formulación de Aerosil 380 (marca de registrada) 8% + HNO₃ 7 M.

- La figura 4 representa gráficos de secado de un gel de la presente invención a 20°C y 40% de humedad relativa en función de la cantidad de gel aplicado sobre una superficie, teniendo este gel una formulación de Aerosil 380 (maraca registrada) 8% + HNO₃ 7 M.

45 - La figura 5 es un gráfico que representa la influencia del grado de humedad sobre la cinética de secado a diferentes temperaturas de secado de un gel según la invención, teniendo este gel una formulación de Aerosil 380 (marca registrada) 8% + HNO₃ 7 M.

50 - La figura 6 es un gráfico que representa la influencia de la temperatura sobre la cinética de secado de un gel según la invención a un 42% de humedad relativa, teniendo este gel una formulación Aerosil 380 (marca registrada) 8% + HNO₃ 7 M.

55 - La figura 7 representa cuatro fotografías que muestran residuos secos de los geles obtenidos con la mezcla de Aerosil 380 (marca registrada) 8% y FK310 (marca registrada) 0,5% por una parte y la mezcla de Aerosil 380 (marca registrada) 8% y FK310 (marca registrada) 1% por otra parte, para dos modos de secado.

- La figura 8 es un gráfico que representa la pérdida de peso de dos geles de alúmina al 2,5 et 5 mol/l de sosa en función del tiempo (M = peso y t = tiempo).

60 En las figuras, Te representa el grado de evaporación en porcentaje de la cantidad inicial de disolvente, ts: tiempo de secado en minutos, T: temperaturas de secado para cada curva en grados centígrados y Hr: el grado de humedad relativa durante los diferentes ensayos, expresado en porcentaje.

65

Ejemplos

Ejemplo 1

5 (No reivindicado)

En este ejemplo se estudian las propiedades del secado de un gel basado en sílice AEROSIL 380, sílice de pirólisis con una superficie específica elevada de 380 m²/g.

10 Unos ensayos preliminares realizados por los inventores permitieron mostrar que en un medio de ácido nítrico concentrado 7 M, la utilización de una formulación basada en sílice de pirólisis, por ejemplo de tipo AEROSIL 380 (marca registrada) a una concentración comprendida entre 8 y 10% en peso permite obtener residuos secos que se desprenden fácilmente al cabo de varias horas (entre 2 y 5 horas aproximadamente). Por tanto, los tiempos de contacto son suficientes para tratar una superficie. Por tanto, un contenido de aproximadamente 8% en peso ha sido retenido
15 por los inventores.

La cantidad de gel depositado sobre la superficie sólo tubo una ligera influencia sobre las características de secado y, más particularmente, sobre la capacidad de desprendimiento. Fueron depositadas sobre las superficies cantidades diferentes de gel de 0,1 a 2 kg por m². Son preferidas cantidades de 0,3 kg.m⁻² a 0,7 kg.m⁻².
20

Las condiciones de secado constituyen los parámetros más importantes en el procedimiento de la presente invención; entre ellos, se encuentran la temperatura de secado y el grado de humedad del aire de secado. La existencia de una corriente de convección es igualmente importante. La influencia de estos parámetros fue apreciada cuantitativamente trazando gráficos de secado.
25

El campo de temperaturas que es retenido es de 20°C a 30°C y el campo de humedad relativa del aire de secado de 20% a 70%, siendo la humedad relativa definida como la relación de presión de vapor de agua a una temperatura dada respecto a la presión de vapor saturada de agua a la misma temperatura.

30 Piezas de acero inoxidable 304 L nuevas son recubiertas con gel. La cantidad de gel depositado es de 0,5 kg.m² (±5%) para los ensayos siguientes, cuando esto no sea precisado.

Las sílices son previamente mezcladas en un vaso cilíndrico a 800 rpm por medio de un agitador de hélice con el fin de asegurar una mezcla íntima de las sílices. Durante la preparación, el gel es agitado a 500 rpm mediante el mismo sistema de agitación.
35

Las muestras revestidas se colocan en un recinto climatizado a una temperatura y humedad controladas. El recinto climatizado es de la marca registrada KDF y tiene un volumen de 115 litros. La regulación de la humedad está asegurada mediante la inyección de vapor generado mediante el paso de una corriente eléctrica en el humidificador. La velocidad de la corriente de convección en la superficie de las muestras puede ser considerada igual para todos los casos y de muy baja intensidad. El peso del recubrimiento en el curso del tiempo es seguido para cada par de valores fijos temperatura/humedad.
40

45 1°) *Influencia de la temperatura*

Para tres temperaturas de 30°C, 25°C y 20°C los gráficos representados respectivamente en las figuras 1 a 3 son trazados para diversos valores de la humedad relativa.

Las curvas correspondientes a los gráficos a 30°C se presentan en la figura 1.
50

Las curvas obtenidas en esta figura presentan una parte lineal correspondiente a la fase de velocidad del secado constante. La velocidad de secado es más baja cuando la humedad es elevada, lo que es congruente. Para humedades bajas (20% y 35%) se aprecia la aparición de una plataforma a partir de 200 minutos aproximadamente. Esta plataforma corresponde a un 100% de disolvente evaporado, lo que indica que la fase de secado a velocidad decreciente es casi inexistente. Se deduce que el gel está totalmente seco al cabo de tres horas aproximadamente desde que la humedad es inferior a 35%. Por el contrario, para los valores superiores la plataforma no es alcanzada después del período de tiempo del experimento. Puede ser obtenida por extrapolación de la fase inicial del secado a velocidad constante. En estas condiciones, se aprecia que, en ausencia de una corriente de convección, una humedad de 50% conduce a un tiempo de secado extrapolado de 8 horas aproximadamente, lo que sigue siendo compatible con una operación de descontaminación. Una humedad relativa superior a 70% conduce en este caso a tiempos de secado excesivos.
55

Las curvas correspondientes a los gráficos a 25°C son presentadas en la figura 2. El ensayo a un 70% de humedad relativa fue suprimido, teniendo en cuenta las duraciones de secado más largas observadas a 30°C.
60

Las curvas obtenidas tienen el mismo trazado que a 30°C. No obstante, los tiempos de secado son alargados. El secado total es obtenido a un 35% de humedad en un tiempo de aproximadamente 5 horas. Teniendo en cuenta el ensayo realizado a 30°C, se determina por extrapolación que, con una humedad relativa del 20%, el tiempo de secado
65

ES 2 271 318 T3

total para este valor a 25°C está comprendido entre 3 horas y 5 horas. A un 50% de humedad, el tiempo de secado total extrapolado es de 9 horas, lo que continua siendo aceptable en un procedimiento de tratamiento de una superficie.

5 Gracias a los ensayos siguientes, fue posible deducir un valor práctico para una atmósfera de celda hermética. Se representó un gráfico de secado en una celda hermética de la marca registrada DEMETER, en la que la que la temperatura del aire de la celda era de 22°C. Las curvas correspondientes a este ensayo, así como otra realizada a 20°C en el recinto climatizado, se presentan en figura 3 aneja. En esta figura, la referencia “Celda” representa la celda DEMETER (marca registrada).

10 El ensayo realizado en la Celda DEMETER se superpone con el ensayo realizado a un 42% de humedad relativa en el recinto climatizado. Esto permite deducir un par de valores representativos de la atmósfera de una celda hermética, es decir, 20°C y 42% de humedad relativa aproximadamente. Esta analogía no es tenida en cuenta una eventual desviación de la convección entre el recinto climatizado y la celda hermética.

15 En lo que se refiere al tiempo de secado total a 20°C, teniendo en cuenta los resultados experimentales, se estimó que era de 7 horas aproximadamente a un 35% de humedad y de 8 horas aproximadamente a un 42% de humedad.

2º) Influencia de la cantidad de gel aplicado

20 La figura 4 aneja recoge las curvas realizadas para tres cantidades de gel depositadas de 20°C y a 42% de humedad relativa.

Esta figura muestra que la cinética de secado se ve poco afectada entre 0,33 kg.m⁻² y 0,42 kg. m⁻² de gel depositado. Es visible una diferencia más neta para 0,5 kg.m⁻². En estas condiciones, por tanto, parece que es preferible prever proporciones de aplicación relativamente bajas, de aproximadamente 0,3 kg.m⁻².

3º) Influencia de la humedad sobre la cinética de secado

30 Con el fin de evaluar la incidencia de la humedad, se trazaron curvas a partir de puntos característicos de las fases de secado a velocidad constante de gel, observados durante los ensayos anteriores realizados a temperatura fijada. Estas curvas se presentan en la figura 5 aneja. En esta figura, “L” representa una línea de secado a 30°C durante 120 minutos trazada a partir de los valores medios de la curva correspondiente. Esta línea tiene como ecuación $y = -1,6039x + 110,27$, en la que x es la humedad relativa en %, y es el grado de evaporación (% de la cantidad inicial de disolvente).

35 Los tiempos característicos han sido escogidos en el campo de secado a una velocidad constante, para una temperatura dada, y las proporciones de humedad en un orden variable proporcionadamente a la velocidad de secado. Por el contrario, la comparación directa de una temperatura con otra no es posible, ya que los tiempos característicos retenidos no son iguales para todas las temperaturas.

40 Esta figura muestra que la velocidad de secado disminuye de forma lineal cuando el grado de humedad relativa aumenta para todas las temperaturas en el campo experimental. La influencia del grado de humedad tiene una tendencia a aumentar ligeramente cuando disminuye la temperatura, lo cual es congruente.

45 El aumento de la humedad en un 10% se traduce en una disminución de la velocidad de secado de 16%. Esto muestra la importancia de conocer bien las condiciones de secado durante la aplicación del gel en el procedimiento de la presente invención.

4º) Influencia de la temperatura sobre la cinética de secado

50 Para los ensayos realizados con un 42% de humedad relativa, se efectuó una comparación de las cinéticas a diferentes temperaturas. Los resultados se recogen en la figura 6.

55 Como anteriormente, se puede comprobar que el aumento de la temperatura en un 10% conduce a un aumento de la velocidad de secado en un 13% aproximadamente. Por tanto, se comprueban los efectos contrarios del aumento de la humedad y de la temperatura.

60 Los gráficos de secado establecidos en este ejemplo permiten prever los tiempos de secado necesarios durante una aplicación del procedimiento de la presente invención, siempre que sea conocida la temperatura del aire del conducto y su humedad relativa.

El campo representativo de la atmósfera de una celda hermética se ha estimado que está centrado alrededor de los siguientes valores: temperatura: 20% y humedad relativa: 40%. Estos valores fueron obtenidos por analogía efectuando un ensayo de secado en la celda DEMETER (marca registrada).

65 En lo que se refiere a la compatibilidad de los tiempos del secado con una operación de descontaminación, los gráficos muestran una buena compatibilidad desde que la temperatura es superior a 20°C y la humedad relativa es inferior a 40% aproximadamente. Para temperaturas más bajas o humedades más elevadas, puede ser necesario aplicar un régimen de concepción en el conducto, lo que podrá ser realizado con un funcionamiento de semi-régimen.

ES 2 271 318 T3

Ejemplo 2

En este ejemplo, se estudian las propiedades de secado en un gel basado en una mezcla de sílices constituida por 8% en peso de AEROSIL 380 (marca registrada), que es una sílice de pirólisis con una superficie específica elevada de 380 m²/g, y de 0,5% a 1% en peso de sílice precipitada FK 310 (marca registrada).

El tamaño de los residuos obtenidos después del secado en el caso de la mezcla de AEROSIL 380 (marca registrada) y FK 310 fue comparado con el tamaño de los residuos recogidos en el caso de la sílice AEROSIL 380 (marca registrada) sola.

En la figura 7 aneja, las fotografías de residuos secos obtenidos con la mezcla de AEROSIL 380 (marca registrada) al 8% y FK 310 (marca registrada) a 0,5%, con la referencia "A", por una parte, y la mezcla de AEROSIL 380 (marca registrada) al 8% y FK 310 (marca registrada) al 1% por la referencia "B", por otra parte, son presentadas para dos modos de secado uno a 30°C y el otro a temperatura ambiente (25°C).

Estos resultados muestran que el tamaño de los residuos secos depende poco de las condiciones de secado lo que constituye una ventaja. En lo que respecta al tamaño de los residuos, se observa en todos los casos que es muy superior a lo obtenido en el caso de la sílice AEROSIL 380 sola. En este caso, el tamaño de los residuos más grandes es superior al milímetro, contrariamente a los 600.10⁻⁶ en el caso de la sílice AEROSIL 380 (marca registrada) sola. La proporción de los residuos de dimensión grande es mucho más considerable. Paralelamente, hay muchos menos residuos de dimensiones muy pequeñas susceptibles de no ser nuevamente arrastrados durante la eliminación de los residuos secos. Sin hacer un análisis cuantitativo preciso sobre las distribuciones de granulometría, se puede prever un orden de magnitud de 2 a 3 para el aumento del tamaño medio de los residuos secos, lo que es muy considerable teniendo la baja cantidad de sílice añadida. El resultado es observado desde la adición de 0,5 de sílice FK 310 (marca registrada).

Este resultado es muy importante ya que muestra que la presente invención suministra un gel que posee características próximas a las de un gel de descontaminación clásico, en cuanto que no es seco en términos de tiempo de contacto y de composición. Por el contrario, cuando el gel está seco sus residuos son de tamaño controlado de forma relativamente independiente de las características de secado, gracias a la adición de la sílice precipitada. Las ventajas son, particularmente, la ausencia de residuo pulverulento, en que los tamaños obtenidos son de aproximadamente de 0,1 a 3 mm, facilitando la capacidad de desprendimiento de residuo de la superficie y la recuperación por cepillado o aspiración.

Ejemplo 3

(No reivindicados)

Para descontaminar aluminio, se preparan geles basados en sílice AEROSIL 380 (marca registrada) a 8% en peso y una mezcla de ácido nítrico y ácido fosfórico. La concentración de cada uno de los dos ácidos es preferentemente inferior a 2 mol/l. Por encima de este valor el gel no se seca a una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 40%. Para una concentración de cada uno de los ácidos comprendidos entre 1 y 2 M, los tiempos de secado observados a una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 40% varían entre 2 y 4 horas.

Se preparó y se ensayó particularmente un gel (HNO₃ 1M/H₃PO₄ 1M) en términos de descontaminación sobre bridas de aluminio procedentes de una red de transferencia neumática de una instalación de regeneración de desechos nucleares. Se obtuvieron factores de descontaminación de aproximadamente 14 (Cs 137, Eu 154) después de una sola pasada de gel (Cs 137: de 1300 Bq/cm² a 110 Bq/cm²) y la actividad superficial pudo ser disminuida por debajo de 50 Bq/cm² con una pasada complementaria.

Ejemplo 4

Para descontaminar acero inoxidable o inconel (marca registrada), se preparó un gel oxidante según la invención utilizando ácido nítrico 3 M y 0,1 a 0,3 M de Ce (IV).

Los geles se secan rápidamente en menos de 3 horas y se desprenden fácilmente con un pincel. Los resultados de corrosión obtenidos por recubrimiento de 500g/m² sobre inconel son sumamente interesantes ya que la erosión generalizada está efectivamente comprendida entre 0,1 y 0,3 μm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de una superficie mediante un gel de tratamiento, en que dicho procedimiento comprende en este orden las etapas siguientes:
- aplicación de un gel de tratamiento sobre la superficie que va ser tratada, en que dicho gel de tratamiento está constituido por una solución coloidal que comprende:
 - 10 • 5 a 25% en peso con respecto al peso del gel de una mezcla de sílice de pirólisis y sílice precipitada,
 - 0,5 a 4 mol/l de un agente activo de tratamiento, y
 - 15 • eventualmente de 0,05 a 1 mol/l de un agente oxidante que tiene un potencial normal de oxido-reducción E_0 superior a 1,4 V en medio ácido fuerte o de la forma reducida de este agente oxidante.
 - mantenimiento del gel de tratamiento sobre la superficie que va a ser tratada a una temperatura y una humedad relativa tales que el gel se seque y que tenga tiempo de tratar la superficie antes de formar un residuo seco y sólido, y
 - 20 - eliminación del residuo seco y sólido de la superficie tratada.
2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que la temperatura de secado está comprendida entre 20 y 30°C, y la humedad relativa entre 20 y 70%.
- 25 3. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que la mezcla de las sílices representa de 5 a 15% en peso del gel.
4. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que la mezcla de las sílices representa de 5 a 10% en peso del gel.
- 30 5. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que la sílice precipitada representa de 0,5% en peso del gel y la sílice de pirólisis representa 8% en peso del gel.
6. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el agente activo de tratamiento es un ácido inorgánico o una mezcla de ácidos inorgánicos.
- 35 7. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 6, en que el ácido inorgánico es escogido entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o una mezcla de éstos.
- 40 8. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el gel comprende un agente activo de tratamiento que es una base inorgánica presente a una concentración de 0,5 a 2 moles por litro de gel.
9. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 8, en que la base inorgánica es escogida entre sosa, potasa o una mezcla de éstas.
- 45 10. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el gel de tratamiento comprende de 0,5 a 1 mol/l de un agente oxidante que tiene un potencial normal de oxido-reducción E_0 superior a 1,4 V en un medio ácido fuerte escogido entre Ce(IV), Co(III) o Ag(II).
- 50 11. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que el gel de tratamiento comprende 5% a 15% de sílice, de 0,5 a 2 mol/l de ácido nítrico y de 0,1 a 0,5 moles por litro de gel de $Ce(NO_3)_4$ o $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.
12. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en que el gel de tratamiento es aplicado sobre la superficie que va a ser tratada a razón de 100 a 2000 g de gel por m² de superficie.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo seco y sólido es eliminado de la superficie tratada por cepillado y/o por aspiración.
14. Utilización de procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para desengrasar una superficie, para retirar una capa de óxido, una superficie metálica o para descontaminar una superficie.
- 60 15. Procedimiento de descontaminación de una instalación, que comprende una supresión de polvos de la instalación que va a ser tratada y seguidamente un tratamiento de la instalación por medio de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 65 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la instalación es un conducto de ventilación de una instalación nuclear.

ES 2 271 318 T3

17. Gel de tratamiento de una superficie, constituido por una solución coloidal que comprende:

- 5 a 25% en peso con respecto al peso del gel de una mezcla de sílice de pirólisis y sílice precipitada,
- 0,5 a 4 mol/l de un agente activo de tratamiento, y
- eventualmente de 0,05 a 1 mol/l de un agente oxidante que tiene un potencial normal de oxido-reducción E_0 superior a 1,4 V en medio ácido fuerte o de la forma reducida de este agente oxidante.

5

18. Gel de tratamiento de una superficie según la reivindicación 17, en el que la mezcla de sílice representa de 5 a 15% en peso con respecto al peso del gel; y en que el agente activo de tratamiento es un ácido inorgánico o una mezcla de ácidos inorgánicos.

10

19. Gel de tratamiento según la reivindicación 17, en el que la mezcla de las sílices de pirólisis y precipitada representa de 5 a 10% en peso del gel.

15

20. Gel de tratamiento según la reivindicación 17, en el que la sílice precipitada representa de 0,5% en peso del gel y la sílice de pirólisis representa 8% en peso del gel.

20

21. Gel de tratamiento según la reivindicación 18, en el que el ácido inorgánico es escogido entre el ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o una mezcla de éstos.

22. Gel de tratamiento según la reivindicación 17 ó 20, en el que el agente oxidante que tiene un potencial normal de oxido-reducción E_0 superior a 1,4 V en un medio ácido fuerte es escogido entre Ce(IV), Co(III) o Ag(II).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

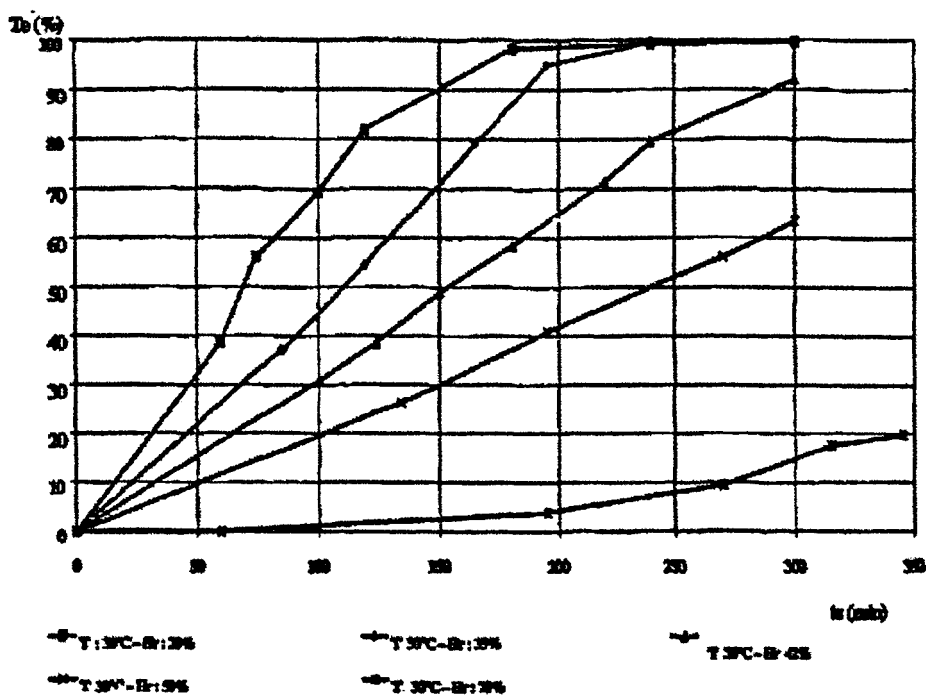


Fig. 1

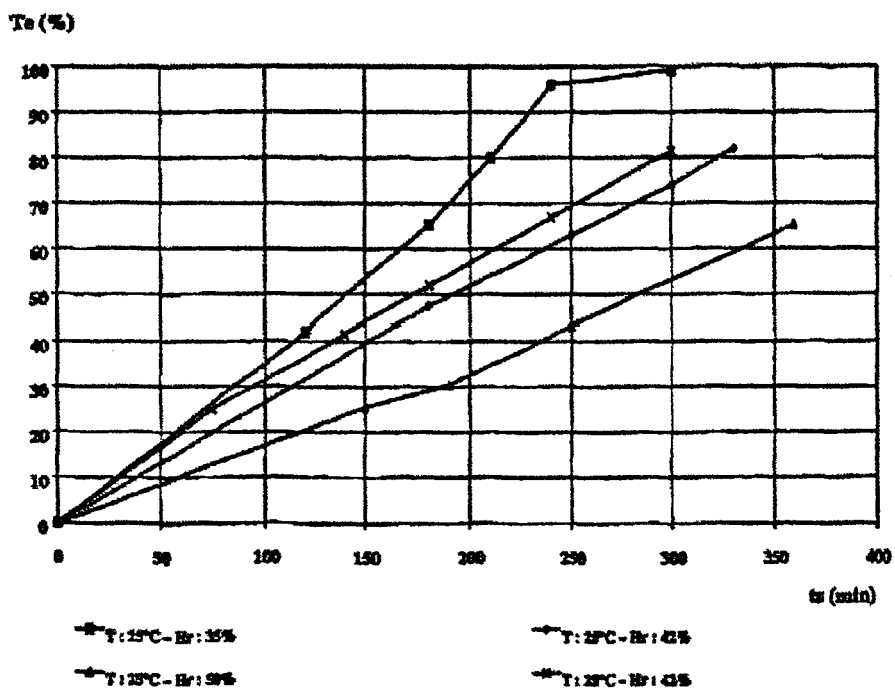


Fig. 2

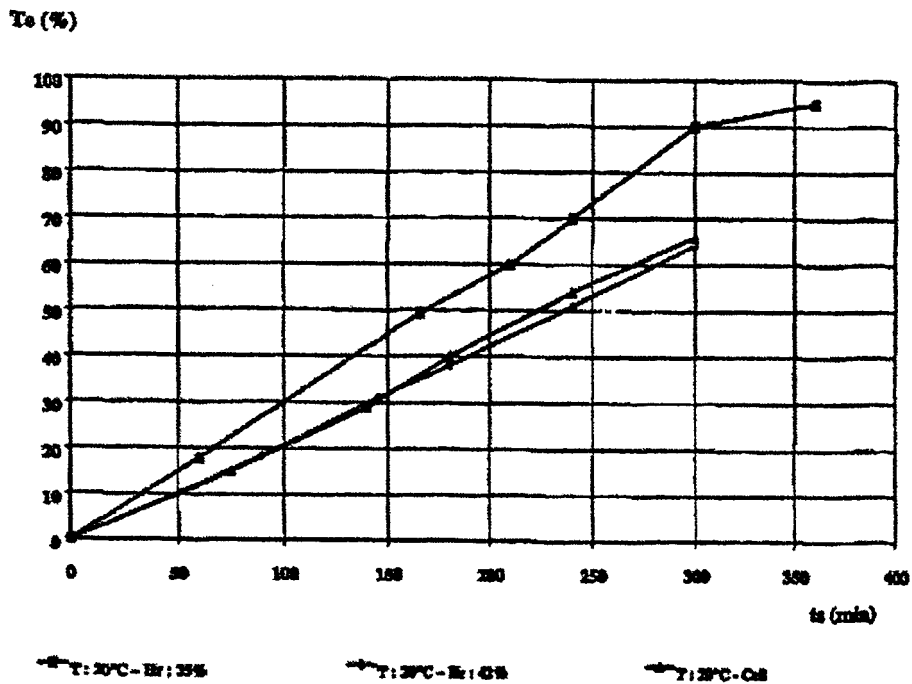


Fig. 3

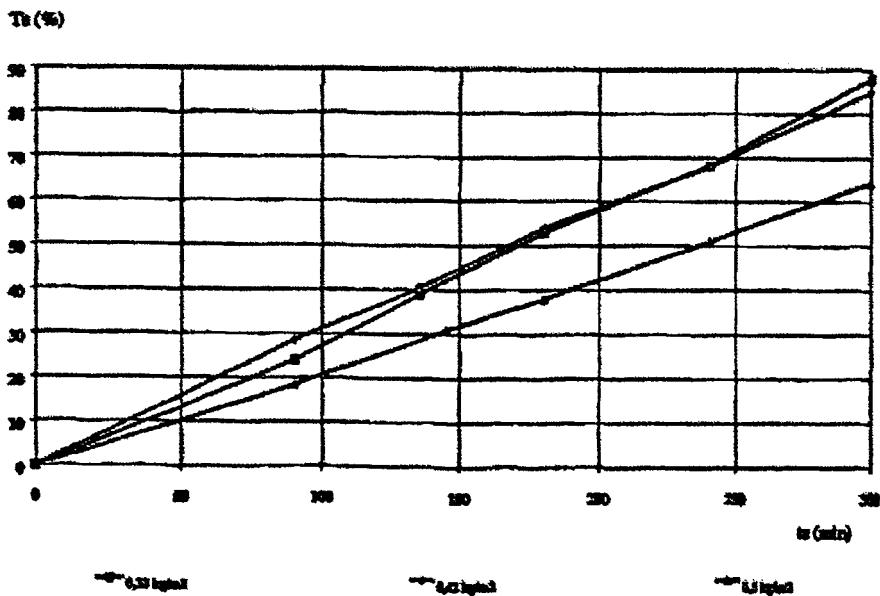


Fig. 4

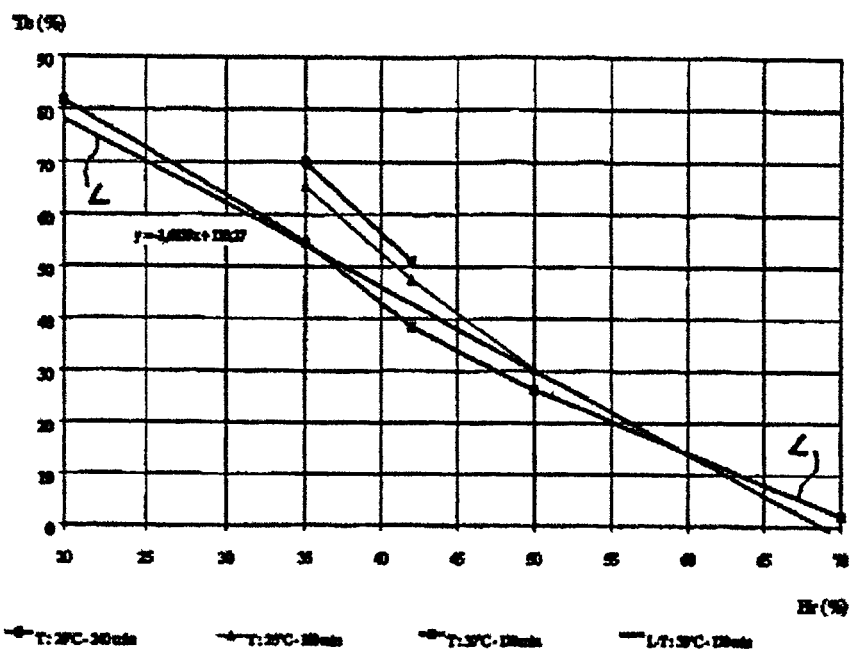


Fig. 5

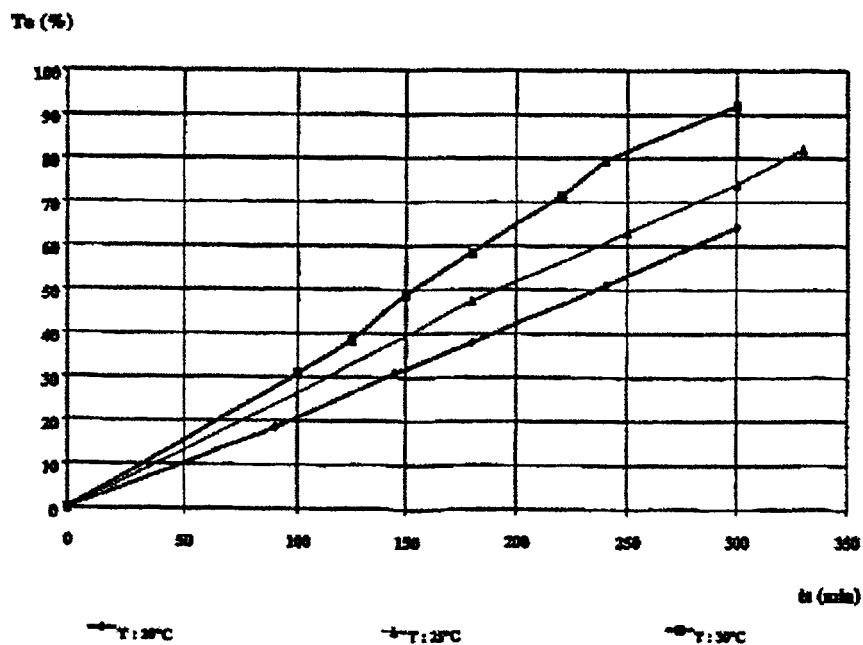


Fig. 6

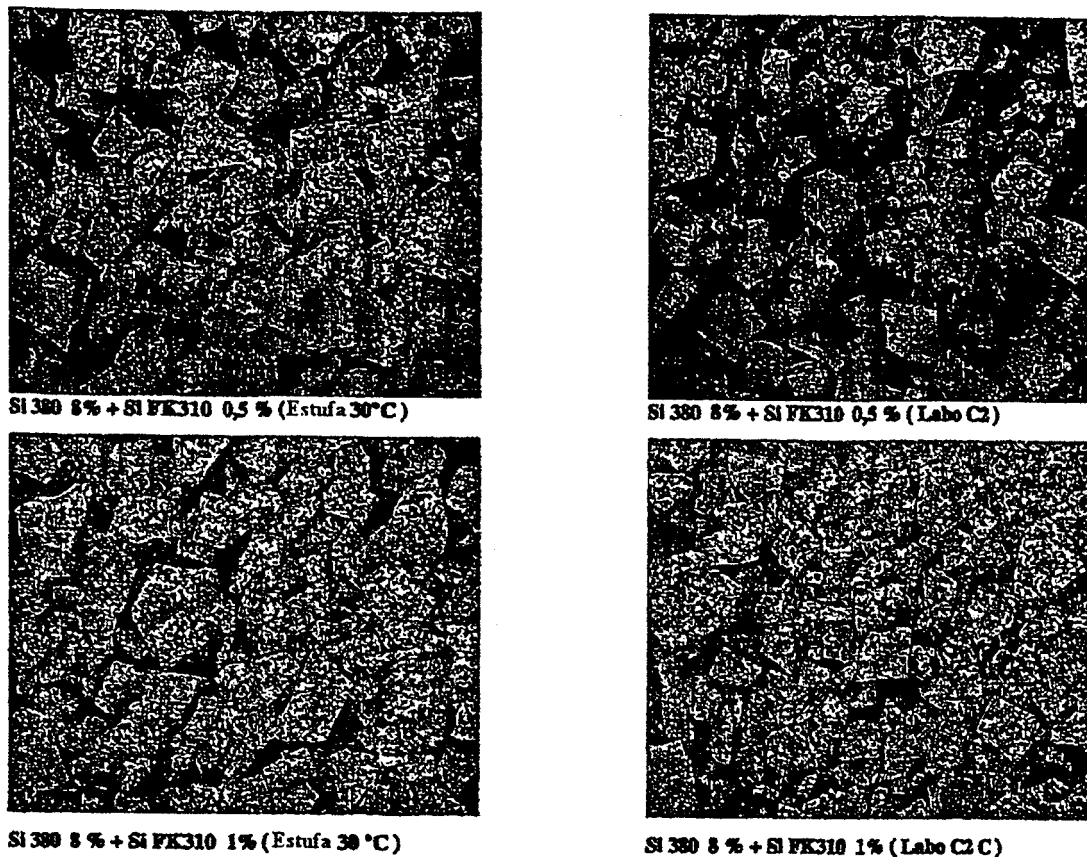


Fig. 7

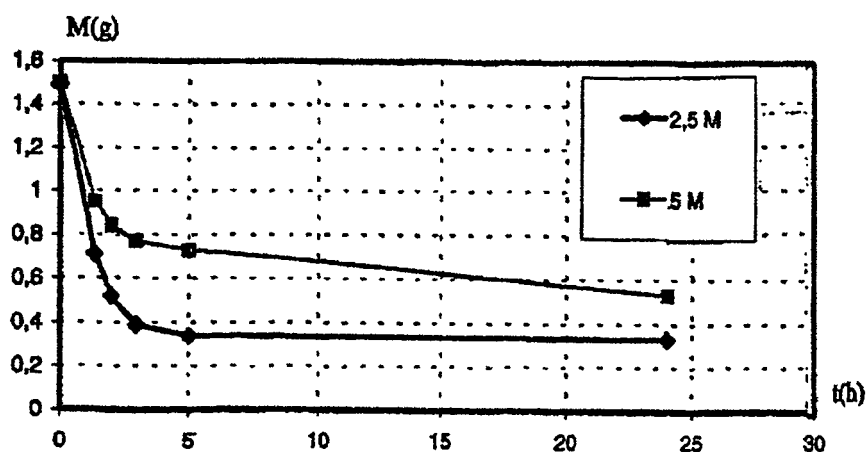


Fig. 8