



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	478.811		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20-3-79		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	78/08.085		21-3-78		FRANCIA

37	FECHA DE PUBLICIDAD	38	CLASIFICACION INTERNACIONAL	39	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09K 3/32, E02B 15/04		

34	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE SUPERFICIES CONTAMINADAS POR HIDROCARBUROS, GRASAS, ACEITES Y MATERIAS SIMILARES.

71	SOLICITANTE (S)
	INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	4, Avenue de Bois-Préau, 92502 RUEIL-MAIMAISON, FRANCIA.

72	INVENTOR (ES)
	CHRISTIAN BOCARD; CLAUDE GATELLIER; ANDREE PLESSIS y PHILIPPE RENAULT, todos ellos de nacionalidad francesa.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 La invención se refiere a la limpieza de superficies
contaminadas por hidrocarburos, grasas, aceites y materias
oleófilas similares, principalmente a la limpieza de las
5 aguas de mar o terrestres o suelos naturales (por ejemplo
peñascos, arena) o artificiales (por ejemplo suelos de ta-
lleres, carreteras, aparcamientos).

10 Se han propuesto ya la utilización, para este tipo
de limpieza, materiales adsorbentes y/o absorbentes que,
después de impregnarse con hidrocarburos, se recogen o
bien incluso se dejan en el lugar.

15 La utilización de estos materiales deja a menudo que
desear ya que no son capaces por si solos de desprender el
petróleo del soporte contaminado cuando se trata de un só-
lido (arena de playa, suelo de taller, etc...) Es por lo
que se prefiere a menudo limpiar las superficies contami-
nadas lavándolas con uno o varios agentes tensoactivos en
solución en agua o en un disolvente orgánico. Pero encon-
ces la fijación ulterior sobre un material adsorbente y/o
20 absorbente tal como espuma de poliuretano, serrín de madera
o turba ya no es posible, debido a la presencia en el medio
de un agente tensoactivo en proporción incontrolada, que
conserva su efecto de lavado con respecto al material.

25 Por otro lado, la utilización de productos tensoac-
tivos denominados dispersantes, si resulta eficaz bajo el
punto de vista de la limpieza con el parecer desfavorable
de los ecologistas que observan, en el momento de la dis-
persión del contaminante en forma de finas gotitas, un au-
mento de los efectos tóxicos con respecto a los organismos
acuáticos del medio natural. De ahí el interés evidente
30 por el descubrimiento de un procedimiento de limpieza, que

1 permita la utilización simultánea de un material adsorben-
te y/o absorbente y un agente detergente. Resulta además
indispensable que este procedimiento condicione al conta-
minante bajo una forma favorable para su biodegradación
5 ulterior cuando no sea posible asegurar la recogida.

La invención, que cumple con estos diversos objeti-
vos, consiste en esparcir sobre la superficie contaminada
una composición formada esencialmente por un polvo mineral
de silicato y por un agente tensoactivo, con una relación
10 hidrófila/lipófila igual o inferior a 12, en solución o en
emulsión. El tratamiento de la contaminación puede reali-
zarse mediante la aplicación de la composición preparada
de antemano o también esparciendo primeramente la solución
o emulsión del agente tensoactivo y seguidamente el polvo
15 mineral. Conviene sin embargo respetar una relación crítica
entre la proporción de agente tensoactivo y la del polvo de
silicato, como se indica más adelante.

Para realizar la solución o la emulsión del agente
tensoactivo, se puede utilizar un líquido no polar, como un
20 hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado, o un líquido
polar. Por líquido polar, se entiende el agua o un líquido
orgánico que incluye por lo menos una de las funciones quí-
micas siguientes: alcohol, ácido, éster, éter, lo que no
excluye la presencia adicional de otras funciones.

25 En algunas aplicaciones, la puesta en solución o
dispersión del agente tensoactivo puede realizarse directa-
mente en el medio acuoso contaminado del cual una parte
desempeña entonces el papel de líquido polar.

30 La composición, objeto de la invención, incluye
ventajosamente, en peso, de 0,5 al 50% de materia mineral,
de 0,1 al 2,5% de agente tensoactivo y el complemento de

1 líquido polar o no polar, representando el agente tensoactivo el mismo del 0,5 al 5% del peso de la materia mineral.

5 El polvo mineral incluye uno o varios silicatos, por ejemplo arcilla, bentonita, talco, montmorillonita, kaolinita y/o sepiolita.

10 El agente tensoactivo es preferentemente un compuesto orgánico oxietileno, por ejemplo un alcohol oxietileno o un ácido graso oxietileno; un éster de cadena larga de sorbitano, por ejemplo un laurato u oleato de sorbitano proporciona también buenos resultados. La elección del agente tensoactivo es, en cierta medida, función de la naturaleza del adsorbente: los agentes tensoactivos se caracterizan por su relación hidrófila/lipófila (HLB), definida por ejemplo por H.E. Garrett, Surface Active Chemicals, Pergamon Press, 1972, página 55.

15 La solubilidad del agente tensoactivo en agua es ventajosamente inferior a 50 g por litro y preferentemente inferior a 10 g por litro.

20 Las composiciones preferidas están formadas por:
- Talco y agente tensoactivo de HLB de 0,5 a 8, preferentemente de 1 a 3.
- Bentonita y agente tensoactivo de HLB de 5 a 12, preferentemente de 6 a 8.

25 Se utiliza preferentemente de un 0,5 a un 5% en peso de agente tensoactivo con relación al polvo mineral. En algunos casos, se puede sin embargo apartarse de estos valores.

30 Para una lista detallada de agentes tensoactivos, se puede hacer referencia por ejemplo, a la publicación: Detergents and Emulsifiers/International, 1977, páginas

1 200-203.

5 Por debajo de estos valores del HLB, la limpieza es insuficiente; más allá, el hidrocarburo se encuentra sin fijar por el adsorbente pero dispersado en estado de finas gotitas en la fase acuosa.

10 De acuerdo con la naturaleza del aceite contaminante, se utiliza habitualmente de un 10 a un 300% preferentemente, del 50 al 200%, en peso de una composición propuesta, con relación al aceite, pero generalmente basta con utilizar un peso igual al del aceite a tratar.

15 Desde el momento de la aplicación de la composición, los organismos vivos pueden quedar apartados de la acción tóxica de los hidrocarburos, lo que se puede poner en evidencia por ensayos de toxicidad, y además la biodegradación de los hidrocarburos se realiza rápidamente (ensayos de actividad microbiana por respirometría y medición de la degradación por extracción con disolvente y pesado (norma AFNOR T 90 202) o espectrofotometría (norma AFNOR T 90 203)).

20 Se ha comprobado, como lo muestra el ejemplo 6 dado a continuación, que la utilización de las composiciones descritas en la invención asegura una biodegradación de los hidrocarburos fijados tan eficaz, sino más, como la utilización simultánea de un agente tensoactivo y una agitación mecánica.

25 Además de la aplicación en la reducción de la contaminación del mar y en las costas, la composición de la invención puede utilizarse para proteger una estación de depuración urbana contra la llegada inesperada de productos petrolíferos tirados a la alcantarilla. Se evita así la

30

1 inhibición del sistema de depuración que puede traer consigo la detención completa de la estación. Una estación de depuración mediante lodos activados puede quedar así protegida.

5 Esta composición puede también ser utilizada para el tratamiento terciario de los efluentes de refinería cuya etapa biológica es muy sensible a las variaciones cualitativas y cuantitativas de la carga de hidrocarburos. Para asegurar a la masa biológica de depuración una buena capacidad de funcionamiento, se puede añadir la mencionada composición.

10 Otra aplicación de la invención permite la limpieza de las cubas de un barco petrolero y el tratamiento de sus aguas de lastrado con miras a su utilización y regado del suelo. Una vez descargada su carga de petróleo bruto, el petrolero puede ser lastrado con agua dulce, y durante su travesía hacia los países productores de petróleo efectuar la limpieza de sus cubas con ayuda de una de las composiciones propuestas cuyo agente tensoactivo puede seleccionarse entre los inhibidores de corrosión (aminas por ejemplo) o aceleradores de la biodegradación de los hidrocarburos o bien, incluso productos favorables para el crecimiento de vegetales. A la llegada, el barco petrolero puede descargar por una parte agua dulce no contaminada que se puede utilizar directamente para el regado, por otra parte un abono compuesto petrolífero varolizable para el tratamiento de suelos, por ejemplo para estabilizarlos (dunas) y favorecer su cultivo.

20 Ejemplo 1

25 Se ha esparcido sobre un suelo cimentado un litro de

1 fuel-oil No.2 calentado a 50°C para que pueda extenderse.
Se trata esta mancha pulverizándolo sobre el suelo 200 ml de
un producto de limpieza constituido por una solución al
5 15% de monolaurato de sorbitano (HLB = 6,8) en la trementina mineral. Se esparce seguidamente sobre el suelo un kilogramo de bentonita pulverizada. Un barrido bajo chorro de agua limpia totalmente el suelo cimentado.

Ejemplo 2

Se introduce en una estación piloto de depuración
10 mediante lodos activados un volumen reaccional de 500 l un litro de aceite de vaciado. Se trata esta contaminación accidental mediante la adición sucesiva de un litro de una emulsión acuosa al 2% de trioleato de sorbitano (HLB = 2,5) y de 800 gramos de bentonita. El aceite de vaciado se fija
15 sobre la composición que se mezcla con el conjunto de lodos cuyo índice de floculación no se modifica.

Ejemplo 3

Se introducen 50 gramos de petróleo bruto tipo Ligero de Arabia en un acuario de 10 litros lleno de agua de
20 mar donde se mantiene un ligero oleaje mediante un medio mecánico. Se trata la capa de petróleo de la cual una parte mancha las paredes del acuario mediante 1 ml de monolaurato de glicerol polioxietileno y se observa la dispersión del petróleo en el conjunto de la masa acuosa, lo cual le da
25 un color castaño oscuro. Se añaden 50 g de bentonita que permanece en suspensión en el agua sin que se disminuya por ello la coloración del agua.

Se vuelve a realizar de nuevo el ensayo sustituyendo
30 el producto tensoactivo anteriormente mencionado, de un HLB de 15,6 por un monooleato de polietilenglicol 300 con

1 un HLB de 9,5 y esta vez la bentonita fija el conjunto del petróleo bruto y el agua de mar pierde su coloración castaña mientras que las paredes del acuario se limpian.

Ejemplo 4

5 Se introducen 100 gramos de petróleo bruto separado por destilación (200°C^{+}) en un cubo llenado con 10 litros de agua y se realiza una agitación mediante un vórtice con ayuda de un agitador buzo; se vierten seguidamente 800 g de una mezcla de talco, agua y un monooleato de propilenglicol (HLB = 2,3) en la proporción ponderal 10/89/1. En 10 reposo se observa la coalescencia de todo el petróleo bruto fijado en la composición mientras que el agua queda clara y las paredes del cubo quedan limpias.

15 Un ensayo de toxicidad en dafnias muestra la ausencia de contaminación del agua.

Ejemplo 5

20 Se trata de medir la biodegradación de un petróleo bruto de Kuwait separado a 150°C tratado mediante una composición descrita en la presente invención en comparación con la del mismo petróleo no tratado. Para ello se introduce en frascos de 500 ml de agua de mar (200 ml), petróleo (150 mg) y se colocan abiertos en una cámara alumbrada a la temperatura de 15°C . Después de veinte días se extrae el 25 petróleo residual mediante tetracloruro de carbono y se dosifican los hidrocarburos residuales por espectrofotometría en infrarrojos.

30 El análisis de un testigo estéril pone en evidencia una pérdida de 30 mg atribuida a la evaporación. El frasco no tratado pierde 50 mg bajo el efecto de una colonización microbiana. El frasco tratado por un producto dispersante

1 solo (alcohol primario oxietilenado de C_{12} de HLB = 6,2) no
pierde más (48 mg). El frasco tratado por el mismo produc-
to dispersante mezclado con bentonita pierde 120 mg. Sin
5 agitación se pone así en evidencia una biodegradación del
60%.

Los agentes tensoactivos utilizados en los Ejemplos
anteriormente indicados presentan todos una solubilidad en
el agua inferior a 10 g/litro, lo cual corresponde al modo
de realización preferido de la invención.

10 Ejemplo 6

Se trata de medir la biodegradación de un petróleo
ligero de Arabia, que contamina el agua de mar, tratado
mediante una composición descrita en la presente invención,
en comparación con la del mismo petróleo tratado mediante
15 un dispersante del comercio tal como el producto BP 100 WD.

Para ello, se introducen en unos frascos volúmenes
idénticos de agua de mar (200 ml) y de petróleo separado a
180°C (150 mg) y se trata la contaminación por una parte
mediante adición del dispersante BP 1100 WD a la concen-
20 tración de un 3% con relación al petróleo y por otra parte
mediante 0,5 ml de una pasta constituida por una mezcla de
talco (33% en peso), agua (66%) y mono-oleato de polietilen
glicol 400 (1%). Los frascos se taponan pero se abren cada
día para renovar el aire y compensar el consumo de oxígeno.
25 Una mitad de los ensayos ha sido llevada a cabo bajo agi-
tación. Diez días después de la introducción simultánea de
un inóculo microbiano y de un medio mineral fuente de ni-
trógeno y fósforo, el contenido de todos los frascos se
extrae con disolvente para recuperar el petróleo residual
30 y poder apreciar la biodegradación:

- 1 - bajo la influencia del dispersante BP 1100 WD, en ausencia de agitación % biodegradación = 32
- bajo la influencia del dispersante BP 1100 WD y con agitación % biodegradación = 55.

- 5 - bajo la influencia de la pasta de talco de la invención, en ausencia de agitación % biodegradación = 55
- bajo la influencia de la pasta de talco de la invención y con agitación % biodegradación = 57

10 Se observa que una composición conforme a la invención asegura un acondicionamiento del petróleo suficiente para que la depuración del contaminante pueda asegurarse mediante una micro flora local incluso en ausencia de agitación.

15 El análisis del petróleo residual recogido al final de los diferentes tratamientos muestra que la evolución de sus constituyentes no se limita a los hidrocarburos saturados contrariamente a lo que pasa bajo la influencia de un producto dispersante del comercio:

20

Composición % en peso.	Petróleo testigo	Petróleo tratado por el dispersante	Petróleo tratado por la pasta de talco.
Resinas	23,18	40,87	34,13
Hidrocarburos de los cuales saturados	76,82	59,13	65,87
aromáticos	42,86	14,32	30,08
	33,96	44,81	35,79
relación saturados/aromáticos	1,26	0,32	0,84

25
30 Se observa que el residuo de degradación después de 10 días de depuración, está, en el caso del tratamiento por la pasta de talco, formado por constituyentes menos comple-

1 jos y por consiguiente menos resistentes a una biodegradación ulterior.

 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de limpieza de superficies contaminadas por hidrocarburos, grasas, aceites y materias similares, que consiste en esparcir sobre la superficie contaminada;

10

- a) por lo menos un polvo mineral de silicato, y
- b) por lo menos un agente tensoactivo de relación hidrófila/lipófila inferior o igual a 12, en forma de una solución o de una emulsión en un líquido polar o no polar, siendo la proporción de agente tensoactivo de 0,5 a 5% del peso del polvo mineral.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el agente tensoactivo presenta una solubilidad en el agua inferior a 10 g/litro.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo mineral y el agente tensoactivo en solución o emulsión se esparcen en forma de mezcla preformada.

25

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se esparce primeramente el agente tensoactivo y seguidamente el polvo mineral.

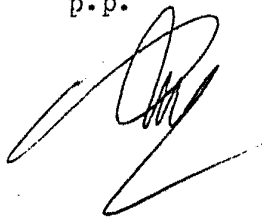
30

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, para 100 partes (en peso) de material esparcido, de 0,5 a 50 partes de polvo mineral, de 0,1 a 2,5 partes de agente tensoactivo y el complemento de

- 1 líquido polar o no polar.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el silicato de polvo mineral es arcilla, bentonita, talco, montmorillonita, kaolinita y/o sepiolita.
- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el agente tensoactivo es un alcohol oxietilenado, un ácido graso oxietilenado o un laurato u oleato de sorbitano.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se esparce talco y un agente tensoactivo con una relación hidrófila/lipófila de 0,5 a 8.
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual se esparce talco y un agente tensoactivo con una relación hidrófila/lipófila de 1 a 3.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se esparce la bentonita y un agente tensoactivo con una relación hidrófila/lipófila de 5 a 12.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual se esparce bentonita y un agente tensoactivo con una
- 20 relación hidrófila/lipófila de 6 a 8.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica a una superficie manchada por una capa de petróleo bruto derramada en el mar.
- 25 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE SUPERFICIES CONTAMINADAS POR HIDROCARBUROS, GRASAS, ACEITES Y MATERIAS SIMILARES.
- 30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de trece páginas
mecanografiadas.

Madrid 20 de marzo de 1979
BERNARDO UNGRIA
p.p.



5

10

15

20

25

30

**POOR
QUALITY**