

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 537**

51 Int. Cl.:

**C22B 60/02** (2006.01)

**G21F 9/12** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

**B09C 1/02** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2017 PCT/EP2017/052740**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.08.2017 WO17137432**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2017 E 17709913 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021 EP 3414024**

54 Título: **Procedimiento de disolución selectiva utilizando un tensioactivo no iónico**

30 Prioridad:

**10.02.2016 FR 1651058**

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

**11.04.2022**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)**

**Bat le Ponant 25 rue Leblanc  
75015 Paris, FR y**

**ORANO CYCLE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MAGNALDO, ALASTAIR;  
MARC, PHILIPPE y  
OLIVIER, PIERRE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 905 537 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de disolución selectiva utilizando un tensioactivo no iónico

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo general de la disolución de sólidos y, en particular, al campo de la disolución selectiva de sólidos, implementada normalmente en el contexto del reciclaje de materiales y residuos y en el campo del reciclaje de materiales nucleares, más particularmente el reciclaje de combustibles nucleares gastados.

10 En efecto, la presente invención propone un procedimiento para aumentar, acelerar y favorecer la disolución de un compuesto generador de gas cuando se pone en contacto con una solución de disolución, y esto, con respecto a la disolución de otro compuesto que no genera ningún gas cuando se pone en contacto con la misma solución de disolución. El procedimiento según la invención se basa en la presencia de al menos un tensioactivo no iónico en esta  
15 solución de disolución.

**Estado de la técnica anterior**

20 Muchos procedimientos de reciclaje implementan una etapa inicial durante la cual los compuestos que se presentan en forma sólida se someten a un ataque químico, lo que provoca su disolución. Las etapas realizadas tras esta disolución pueden consistir en una extracción, tal como una extracción líquido-líquido, utilizando extractores adaptados al compuesto o compuestos que se van a recuperar.

25 Como ejemplos de dichos procedimientos de reciclaje, se puede mencionar el reciclaje del cobre a partir de una mezcla triturada de acero y cobre mediante la disolución del cobre en un medio nítrico (HNO<sub>3</sub>) o incluso el reciclaje de uranio mediante la disolución de dióxido de uranio (UO<sub>2</sub>) también en un medio nítrico, y esto, a la vanguardia del procedimiento de reciclaje de los combustibles nucleares usados.

30 Como recordatorio, la reacción de disolución del uranio (ecuaciones 1) convierte el dióxido de uranio (UO<sub>2</sub>, sólido) en nitrato de uranio (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, el soluto), lo que implica la oxidación del uranio +IV a uranio +VI por parte del ácido nítrico. Por consiguiente, la producción de nitrato de uranio va acompañada de la producción de productos procedentes de la reducción del ácido nítrico, constituidos mayoritariamente por monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Estas dos especies químicas se encuentran en estado gaseoso en condiciones convencionales de presión y temperatura y, por extensión, en las condiciones de realización de la etapa de disolución. También  
35 presentan una solubilidad muy baja en el medio de disolución.



Ecuaciones 1

40 Por lo tanto, estas etapas preliminares de la disolución son objeto de investigación de los mecanismos subyacentes. En efecto, los compuestos de interés como el cobre o el uranio pueden presentarse, antes del proceso de reciclaje, en una mezcla con otros compuestos de menor interés, especialmente en términos de aprovechamiento. Por esta razón, es interesante favorecer las etapas de ataque químico durante las cuales se favorece la disolución de los compuestos de interés frente a la disolución de otros compuestos también presentes en los productos y residuos que se van a reciclar.

45 Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en el contexto de la investigación efectuada sobre las etapas de disolución, la nucleación de burbujas en superficies sólidas impulsada por una fuerza química, lo que es el caso durante una disolución, ha sido poco estudiada. Cuando ha sido objeto de estudio, se ha propuesto una posible acción sobre ella por parte de los contaminantes en la solución [1]. En efecto, en este trabajo, se consideró que la presencia de cristales de carbonato de calcio en las botellas podría explicar la expulsión de parte de la bebida arrastrada por la espuma, es decir, el apilamiento de las bebidas carbonatadas. Otros estudios que tratan sobre la nucleación de gas sin el aporte de agentes externos muestran que el propio gas podría ser su propio tensioactivo [2].

50 Por el contrario, la utilización de un tensioactivo está bien documentada en el campo de las transferencias de calor y de la ebullición del vapor de agua en superficies calientes. Sin embargo, este campo técnico no es comparable en absoluto con el de la presente invención, que se refiere a la disolución de sólidos y, por tanto, a la transferencia y el transporte de materia.

60 Asimismo, los experimentos clásicos de electrolisis del agua, que consiste en una reacción que produce gases sobre un soporte sólido en un medio acuoso, se realizan añadiendo un tensioactivo catiónico, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, sin conocer realmente la física de su influencia [3]. Además, y principalmente, las reacciones estudiadas, a saber, la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER, de "Hydrogen Evolution Reaction") y la

reacción de desprendimiento de oxígeno (OER, de "Oxygen Evolution Reaction"), no constituyen reacciones de disolución.

5 Taha describe el papel de los tensioactivos no iónicos (Triton X-100®) o catiónicos (bromuro de cetiltrimetilamonio) en la transferencia de masa durante las reacciones electroquímicas [4]. Estas reacciones son reacciones electroquímicas en una superficie sólida con producción de gas y, por tanto, se distinguen claramente de una reacción de disolución.

10 Varias patentes o solicitudes de patente hacen referencia al aporte de agentes de control de la disolución [5] o [6]. Así, en la solicitud internacional WO 2008/130592 [5], dicho agente puede ser un tensioactivo, tal como un tensioactivo no iónico, utilizado para controlar la disolución de un compuesto de reacción. En particular, cuando ese compuesto está en forma de partículas, el tensioactivo facilita la dispersión de estas últimas en la solución reactiva. Así, el objetivo buscado en la solicitud internacional WO 2008/130592 [5] es la producción de gas mediante la dispersión del sólido que se va a disolver, esto es con el fin de aumentar la superficie de ataque, o la dispersión de otros sólidos para promover la nucleación del gas en un lugar distinto al de los sólidos que se van a disolver. La solicitud de patente GB 2 264 112 [6] propone una composición que comprende un material a base de litio o calcio que se presenta en forma de partículas compactadas, siendo dicha composición capaz de reaccionar con el agua para generar hidrógeno. En esta composición, también puede haber un tensioactivo, y en particular un tensioactivo aniónico como dodecilsulfato de sodio o dodecilsulfonato de sodio. Dicho tensioactivo se utiliza para modificar el tamaño y la densidad de las burbujas de hidrógeno. El documento EP 2 653 573 se refiere a un procedimiento para recuperar metales valiosos de las baterías de litio que comprende la disolución en una solución alcalina, donde se disuelve al menos un compuesto sólido generando un compuesto gaseoso, y la adición de una solución de tensioactivo que contiene un tensioactivo no iónico.

25 Debido al creciente interés por la recuperación de compuestos de interés en el contexto del reciclaje, los inventores se han fijado por tanto como objetivo proponer un procedimiento que permita facilitar o incluso acelerar la disolución de compuestos de interés, y esto, particularmente en el contexto del ataque químico de los residuos y de los productos que comprenden dichos compuestos de interés.

### 30 **Exposición de la invención**

Este e incluso otros objetivos se consiguen mediante la presente invención, que propone un procedimiento para acelerar la disolución de compuestos sólidos de interés como el uranio o el cobre, y favorecer así su disolución frente a la de otros compuestos sólidos menos interesantes, mediante la utilización de un aditivo particular, a saber, un tensioactivo no iónico.

35 En efecto, mientras que, según el estado de la técnica, la formación de burbujas de gas en los procedimientos que implican disolución es la única consecuencia de esta última, los inventores han demostrado, a través de su trabajo experimental y de cálculos numéricos, que la formación de burbujas de gas es también una condición necesaria para la disolución y, más particularmente, que las cinéticas de disolución se rigen, de manera importante, por la desgasificación de las especies gaseosas.

40 Sin querer estar limitados a ninguna teoría y basándonos en el caso de la disolución del  $UO_2$  en medio nítrico, los inventores han demostrado que esta última está acompañada de una reacción catalizada y, por tanto, requiere la presencia de un catalizador en forma de una especie química cerca de la superficie que se va a disolver. Esta especie catalítica es también un producto de la reacción de disolución. Para que la reacción catalítica pueda ser predominante, es necesario que se acumule en fisuras de la disolución; la capa límite de difusión que se establece de forma natural entre la superficie que se está disolviendo y la solución no es suficiente para acumular el catalizador. No obstante, sin renovar la solución en estas fisuras, el ácido, que también es necesario para cualquier reacción, se consume rápidamente y la reacción se sofoca a sí misma. Cuando las condiciones geométricas de la fisura son suficientes, se puede producir una burbuja de gas compuesta por los productos de la reacción. Su nucleación, crecimiento y desgasificación permiten así la renovación de las soluciones en la fisura para iniciar un nuevo ciclo de disolución.

45 La demostración experimental de este proceso condujo a los inventores a proponer un método para dirigir las burbujas de gas de forma muy específica y promover su posterior crecimiento con, como consecuencia directa, una aceleración de la cinética de disolución. Más particularmente, los inventores investigaron cómo influir en la reacción de disolución que produce los gases influyendo en el crecimiento de las burbujas de gas, particularmente, cambiando las tensiones superficiales entre las burbujas de gas, la solución líquida y los sólidos, y esto, sin ningún efecto sobre las demás reacciones de disolución que no producen gas.

50 Con este objetivo, los trabajos de los inventores han demostrado que los tensioactivos no iónicos constituyen buenos candidatos para actuar sobre la disolución de sólidos produciendo gases de disolución. Un tensioactivo no iónico adsorbe, de una manera específica, por interacciones hidrófobas, en las burbujas que presentan las superficies más hidrófobas de la solución. En el estado actual de conocimiento de los inventores, esta adsorción modifica más particularmente las tensiones superficiales gas-líquido o gas-sólido sin excluir una reducción de la tensión superficial líquido-sólido.

En otras palabras, durante una etapa de disolución, la solución de disolución (solución A) disuelve el primer compuesto sólido, es decir, el compuesto de interés (compuesto B), en una mezcla que comprende el compuesto B y al menos otro compuesto sólido (compuesto C). La disolución del compuesto B en la solución A produce o libera al menos un gas (gas G), lo que no es el caso del compuesto C. Dependiendo de la naturaleza del gas G, particularmente de su solubilidad en la solución A, el gas G está llamado a nuclearse para salir de la solución A en forma de burbujas. La invención consiste en añadir, a la solución A, un tensioactivo no iónico (agente H) que reduce más particularmente la tensión superficial líquido-gas, las concentraciones limitantes de la nucleación del gas G en la solución A se reducen. La adición del agente H a la solución A promueve entonces la producción de burbujas. Los trabajos de los inventores han demostrado que esta promoción del burbujeo se consigue aumentando el número de sitios de disolución activos, lo que implica un aumento de la cinética de disolución sin ninguna consecuencia en el comportamiento de disolución del compuesto C en la solución A.

Además, cuando el compuesto B se disuelve en otra solución diferente a la solución A según un mecanismo de reacción que no implica ninguna producción de gas, la adición del agente H no tiene ningún efecto particular. Cuando el compuesto C se incrementa proporcionalmente con respecto al compuesto B en la solución A, se mantiene el efecto de la adición del agente H. Así, el efecto del agente H es específico de una disolución que produce burbujas de gas.

A partir de las explicaciones anteriores y de los siguientes resultados experimentales, es evidente que la presente invención no debe limitarse a la disolución de residuos nucleares que contengan dióxido de uranio, sino que puede generalizarse a cualquier procedimiento de disolución que implemente una mezcla que comprenda elementos sólidos cuya disolución genere o no gases de disolución.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento de disolución selectiva de un primer compuesto sólido presente en una mezcla con respecto a un segundo compuesto sólido diferente de dicho primer compuesto sólido también presente en dicha mezcla, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa que consiste en poner en contacto dicha mezcla con una solución de disolución en la que dicho primer compuesto sólido se disuelve generando al menos un compuesto gaseoso y en la que dicho segundo compuesto sólido se disuelve sin generar ningún compuesto gaseoso, comprendiendo dicha solución de disolución al menos un tensioactivo no iónico.

Por "disolución selectiva" se entiende, en el contexto de la presente invención, que la disolución del primer compuesto (o compuesto B) se ve favorecida con respecto a la del segundo compuesto (o compuesto C).

También, en unas condiciones idénticas, en particular en lo que respecta a la naturaleza (los mismos compuestos contenidos en la mezcla en las mismas cantidades) y la cantidad de mezcla sometida a disolución y la naturaleza de la solución de disolución, la cantidad de primer compuesto disuelto en el tiempo  $t$  de contacto con la solución de disolución en presencia de al menos un tensioactivo no iónico es mayor que la cantidad disuelta en el mismo tiempo  $t$  en ausencia de dicho tensioactivo no iónico, mientras que la cantidad de segundo compuesto disuelto en el tiempo  $t$  de contacto es idéntica o al menos no significativamente diferente en presencia y ausencia de dicho tensioactivo no iónico. Es evidente que el tiempo  $t$  debe elegirse cuidadosamente para optimizar las cantidades relativas disueltas.

En otras palabras, en unas condiciones idénticas, particularmente tales como las definidas anteriormente, el tiempo necesario para obtener una disolución total o máxima del primer compuesto en presencia de un tensioactivo no iónico es inferior al tiempo necesario para obtener una disolución total o máxima del mismo compuesto sin un tensioactivo no iónico, mientras que el tiempo necesario para obtener una disolución total o máxima del segundo compuesto es idéntico en presencia y en ausencia de dicho tensioactivo no iónico.

Incluso en otras palabras, en unas condiciones idénticas, particularmente tales como las definidas anteriormente, la velocidad de disolución inicial del primer compuesto en presencia de un tensioactivo no iónico es mayor que la velocidad de disolución inicial del mismo compuesto sin el tensioactivo no iónico, mientras que la velocidad de disolución inicial del segundo compuesto es idéntica o al menos no significativamente diferente en presencia y en ausencia de dicho tensioactivo no iónico.

El experto en la materia sabrá determinar, sin esfuerzo inventivo, mediante las técnicas clásicas del campo de la disolución, tales como las implementadas en la siguiente sección experimental, la cantidad de un compuesto disuelto, el tiempo necesario para obtener una disolución total o máxima de un compuesto y la velocidad de disolución inicial de un compuesto.

La característica esencial de la presente invención reside en la utilización de al menos un tensioactivo no iónico. Así, puede utilizarse un único tensioactivo no iónico o una mezcla de al menos dos tensioactivos no iónicos diferentes. Cuando se utiliza una mezcla de varios tensioactivos no iónicos diferentes, esta mezcla puede contener normalmente dos, tres, cuatro o cinco tensioactivos no iónicos diferentes.

Por "tensioactivo" se entiende una molécula orgánica que comprende al menos una parte lipófila (apolar) y al menos una parte hidrófila (polar).

Por "tensioactivo no iónico" se entiende un compuesto con propiedades tensioactivas, particularmente hidrofilia, que

son proporcionadas por grupos funcionales no cargados, tales como un alcohol, un éter, un éster o incluso una amida, que contienen heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno. Debido a la baja contribución hidrófila de estas funciones, los tensioactivos no iónicos suelen ser polifuncionales. En el contexto de la presente invención, los tensioactivos no iónicos se eligen particularmente entre alcoxilatos de alquilo; alcoxilatos de alcoholes grasos; alcoxilatos de aminas grasas; alcoxilatos de ácidos grasos; alcoxilatos de oxoalcoholes; alcoxilatos de alquilfenoles; etoxilatos de alquilo; etoxilatos de alcoholes grasos; etoxilatos de aminas grasas; etoxilatos de ácidos grasos; etoxilatos de oxoalcoholes; etoxilatos de alquilfenol tales como, por ejemplo, etoxilatos de octilfenol y de nonilfenol; alcoholes,  $\alpha$ -dioles, alquilfenoles polietoxilados y polipropoxilados con una cadena grasa que comprende, por ejemplo, de 8 a 18 átomos de carbono, pudiendo ser el número de grupos de óxido de etileno o de óxido de propileno particularmente de 2 a 50; polímeros complejos de óxidos de polietileno y de polipropileno; copolímeros de óxido de etileno y de propileno; copolímeros en bloque de óxidos de polietileno y de polipropileno como, por ejemplo, copolímeros tribloque de POE-POP-POE; condensados de óxido de etileno y de propileno con alcoholes grasos; amidas grasas polietoxiladas que tienen, preferentemente, de 2 a 30 moles de óxido de etileno; éteres polietoxilados que tienen, preferentemente, de 2 a 30 moles de óxido de etileno; monoésteres (monolaurato, monomiristato, monoestearato, monopalmitato, monooleato, etc.) y poliésteres de ácidos grasos y de glicerol; amidas grasas de poliglicerol que comprenden una media de 1 a 5 y, más especialmente, de 1,5 a 4 grupos glicerol; ésteres de ácidos grasos de sorbitán oxietilenados que comprenden de 2 a 30 moles de óxido de etileno; monoésteres (monolaurato, monomiristato, monoestearato, monopalmitato, monooleato, etc.) y poliésteres de ácidos grasos y de sorbitán, monoésteres de polioxietilensorbitán; ésteres de ácidos grasos de sacarosa; ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol; alquilpoliglucósidos y alquilpolieterglucósidos; derivados de N-alquilglucamina y óxidos de amina, tales como óxidos de alquilamina (C10-C14) u óxidos de N-acilaminopropilmorfolina; polioles (tensioactivos derivados de azúcares), en particular alquilatos de glucosa, tales como hexanato de glucosa; tensioactivos derivados de glucósidos (laurato de sorbitol) o de polioles, tales como éteres de alcoholes de glicerina; alcanolamidas y sus mezclas.

Cabe señalar que los procedimientos responsables de la aceleración de la disolución son de origen fisicoquímico, lo que permite ampliar juiciosamente la invención a una amplia gama de tensioactivos. Así, los tensioactivos no iónicos utilizables en el contexto de la presente invención no se limitan a un grupo cualquiera de tensioactivos no iónicos, particularmente los elegidos entre tensioactivos no iónicos espumantes, tensioactivos no iónicos humectantes, tensioactivos no iónicos emulsionantes, tensioactivos no iónicos detergentes y tensioactivos no iónicos solubilizantes. Así, el o los tensioactivos no iónicos utilizables en el contexto de la presente invención pueden presentar cualquier equilibrio hidrófilo-lipófilo (o HLB, de "Hydrophilic-Lipophilic Balance"), como se ilustra en la siguiente sección experimental.

Ventajosamente, el o los tensioactivos no iónicos utilizables en el contexto de la presente invención se eligen de la familia de los alquilpoliglucósidos o de los alquilpolieterglucósidos, derivados naturales de la glucosa y biodegradables, de la familia de los éteres polietoxilados o de la familia de los copolímeros en bloque de óxidos de polietileno y de polipropileno como, por ejemplo, copolímeros tribloque POE-POP-POE o copolímeros tribloque POP-POE-POP con POE = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  y POP = $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-$ . Estos son, por ejemplo, "ORAMIX CG-110" de la compañía SEPPIC, "Glucopon 215 CS" de la compañía COGNIS, los tensioactivos conocidos con el nombre comercial Pluronic® de la compañía BASF, como, por ejemplo, Pluronic® P123, Pluronic® L35, Pluronic® L31, Pluronic® L64, Pluronic® 31R1, Pluronic® F108 y Pluronic® F127, y P8020 - Simulsol 98 de la compañía SEPPIC.

El o los tensioactivos no iónicos se utilizan en el contexto de la presente invención en una cantidad total comprendida entre 0,1 y 50 g por litro de solución de disolución, particularmente, comprendida entre 0,2 y 40 g por litro de solución de disolución y, en particular, entre 0,25 y 30 g por litro de solución de disolución.

La solución de disolución implementada en el contexto de la presente invención es una solución adaptada para reducir u oxidar y poner en solución al menos dos compuestos diferentes presentes en la mezcla que se han puesto en contacto con ésta última, implicando la disolución de uno solo de estos dos compuestos un desprendimiento gaseoso. La invención puede limitarse a añadir un tensioactivo no iónico a una reacción conocida por acelerar la disolución. En el caso de mezclas, el experto en la materia sabrá elegir, sobre la base de sus conocimientos y sin esfuerzo inventivo, la solución de disolución y los tiempos de disolución mejor adaptados en función de la mezcla sometida a una disolución y de la naturaleza del compuesto o compuestos cuya disolución se quiere favorecer a expensas de la de otro u otros compuestos.

Así, la solución de disolución susceptible de implementarse en el contexto de la presente invención puede ser una solución acuosa ácida o incluso muy ácida o una solución acuosa alcalina o incluso muy alcalina.

Por "muy ácida" se entiende una solución de disolución acuosa cuyo pH es inferior o igual a 5, particularmente inferior a 4 y, en particular, inferior a 3. Una solución de disolución ácida comprende uno o varios ácidos minerales. A modo de ejemplos, una solución de disolución acuosa ácida se elige particularmente entre soluciones acuosas de ácido clorhídrico (HCl), de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), de ácido fluorhídrico (HF), de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), y sus mezclas. Los ácidos o sus mezclas utilizados en la solución de disolución ácida o muy ácida pueden presentarse en forma de ácidos concentrados. Como variante, una solución de disolución ácida puede ser una solución cuya acidez está proporcionada por los compuestos que se van a disolver.

Además, como ejemplos particulares de mezclas de disolución ácidas, pueden mencionarse (i) una mezcla de HNO<sub>3</sub> opcionalmente concentrado y HF o (ii) una mezcla de HNO<sub>3</sub> opcionalmente concentrado y HCl, siendo las proporciones aleatorias en estas diferentes mezclas.

5 Por "muy alcalina" se entiende una solución acuosa cuyo pH es superior o igual a 9, particularmente superior a 10 y, en particular, superior a 11. La expresión "muy alcalina" es equivalente e intercambiable con la expresión "muy básica". Una solución de disolución acuosa alcalina comprende una o varias bases minerales. A modo de ejemplos, una solución de disolución acuosa alcalina se elige particularmente entre soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH), de hidróxido de potasio (KOH), de hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), de hidróxido de litio (LiOH), de hidróxido de cesio (CsOH), y sus mezclas.

15 La solución de disolución puede ser una solución, particularmente acuosa, oxidante o reductora, y esto, en función de los compuestos que se van a disolver. Así, puede contener al menos un agente oxidante o al menos un agente reductor. Hay que tener en cuenta que los ácidos y las bases minerales contenidos en la solución de disolución pueden actuar como agentes oxidantes o agentes reductores. Como variante, puede ser necesario añadir otros agentes oxidantes o reductores a la solución de disolución implementada.

20 El experto en la materia conoce diferentes formas de preparar dichas soluciones de disolución, ya sea diluyendo o mezclando composiciones comerciales existentes, o preparándolas extemporáneamente. El experto en la materia también conoce diferentes formas de ajustar el pH al valor deseado, si fuera necesario, particularmente utilizando aditivos que permiten tamponar la solución o soluciones.

25 En el contexto del procedimiento según la presente invención, la adición del o de los tensioactivos no iónicos a la solución de disolución se realiza antes de que esta solución se ponga en contacto con la mezcla que se va a disolver.

30 Cuando se implementan varios tensioactivos no iónicos, pueden añadirse a la solución de disolución uno tras otro, en grupo o incluso de una sola vez. Tras la adición del o de los tensioactivos no iónicos a la solución de disolución, esta última puede someterse a una agitación para homogeneizar la solución resultante. La agitación puede realizarse de la forma clásica, por ejemplo, con la ayuda de un agitador, de un agitador magnético, de una barra magnética, de un baño ultrasónico o de un homogeneizador.

35 La mezcla sólida sometida a disolución durante el procedimiento según la presente invención puede ser cualquier mezcla que comprenda al menos un primer compuesto cuya disolución en la solución de disolución tal como se ha definido anteriormente genere al menos un compuesto gaseoso, y al menos un segundo compuesto que no produzca ningún compuesto gaseoso cuando se disuelva en dicha solución de disolución.

40 En el contexto de la invención, la disolución de la mezcla sólida tras el procedimiento según la invención puede ser total: el conjunto de los constituyentes de la mezcla están en solución tras la implementación de este procedimiento. Como variante, la disolución puede ser parcial: al final del procedimiento, algunos de los constituyentes de esta mezcla no se disuelven o se disuelven parcialmente y permanecen en forma sólida, mientras que otros constituyentes se disuelven completamente.

45 Esta mezcla puede presentar otros compuestos además del primer y el segundo compuesto, tal y como se define en el presente documento. Entre estos otros compuestos, pueden encontrarse uno o varios compuestos que no se disuelven en la solución de disolución implementada, uno o varios compuestos que se disuelven en esta solución de disolución sin generar gas y/o uno o varios compuestos cuya disolución en esta solución de disolución produce al menos un gas. Así, si la mezcla implementada comprende varios compuestos cuya disolución en la solución de disolución produce compuestos gaseosos, la presencia de uno o varios tensioactivos no iónicos de acuerdo con el procedimiento según la invención favorecerá selectivamente la disolución del conjunto de dichos compuestos.

50 La mezcla que se va a disolver puede presentarse en forma compacta, tal como un depósito o una capa en la que están presentes el primer y el segundo compuesto, y opcionalmente uno o varios compuestos más. Como variante, la mezcla que se va a disolver puede presentarse en forma de partículas constituidas esencialmente por el primer compuesto, opcionalmente con al menos otro compuesto, y partículas constituidas esencialmente por el segundo compuesto, opcionalmente con al menos otro compuesto, y/o partículas que comprenden el primer compuesto y el segundo compuesto opcionalmente con al menos otro compuesto. Por partículas no deben entenderse únicamente los elementos de pequeño tamaño, es decir, con un tamaño del orden de un milímetro o menos, sino también los elementos con un tamaño más grande, como fragmentos de varios centímetros. La mezcla que se va a disolver, que se presenta en forma de partículas, puede ser el resultado de una etapa previa de molienda de un material compacto.

60 Ventajosamente, la mezcla sometida a una disolución en el contexto de la presente invención es un residuo de fabricación o un producto sólido procedente de la fabricación de elementos combustibles nucleares, un producto sólido procedente del procesamiento de combustibles nucleares irradiados, tierra contaminada, un residuo sólido de equipos eléctricos o electrónicos, un residuo industrial, compuestos sólidos procedentes del procesamiento de pilas y baterías usadas, del procesamiento de imanes o del procesamiento minero, o incluso un mineral.

65

En estos casos, el primer y el segundo compuesto, tales como los definidos anteriormente y presentes en la mezcla que se va a disolver, son elementos metálicos. Como ejemplos de dichos elementos metálicos se puede mencionar un elemento elegido entre mercurio, oro, platino, plomo, indio, galio, aluminio, bismuto, estaño, cadmio, cobre, arsénico, níquel, cinc, titanio, cobalto, manganeso, paladio, radio, rutenio, torio, uranio, plutonio, actinio, iterbio, erbio, 5 terbio, gadolinio, europio, neodimio, praseodimio, cerio, cesio, estroncio y lantano. En la mezcla que se va a disolver según el procedimiento de la invención, este elemento metálico puede estar en forma metálica (estado de oxidación cero), en una forma oxidada o incluso en forma de una aleación. En función de la solución de disolución implementada, cualquier elemento metálico elegido de la lista anterior podrá comportarse bien como un primer compuesto tal como se ha definido anteriormente o bien como un segundo compuesto tal como se ha definido anteriormente.

10 Como ejemplos más particulares de mezcla y de primer compuesto tales como los definidos anteriormente a los que se aplica el procedimiento según la presente invención, pueden mencionarse:

- 15 - óxido de uranio (primer compuesto de interés) en un producto sólido procedente de la fabricación de elementos combustibles nucleares o un producto sólido procedente del procesamiento de combustibles nucleares irradiados (mezcla) con, como segundo(s) compuesto(s), por ejemplo, óxido de plutonio, óxidos mixtos de uranio y plutonio o incluso productos de fisión no necesariamente en forma de óxido. La solución de disolución ventajosamente implementada es una solución acuosa que contiene de 3 M a 8 M, y en particular, aproximadamente 5 M, de ácido nítrico;
- 20 - cobre en forma metálica (primer compuesto) en un residuo industrial que contiene una mezcla de acero y cobre (mezcla) con, como segundo compuesto, hierro, una aleación de hierro-níquel-cromo o acero, siendo la solución de disolución ventajosamente implementada una solución acuosa que contiene de 3 M a 8 M, y en particular, aproximadamente 5 M, de ácido nítrico;
- 25 - la mezcla que se va a disolver comprende compuestos sólidos procedentes del reciclaje de baterías o pilas usadas que contienen unos primeros compuestos tales como metales, óxidos metálicos o compuestos intermetálicos constituidos por níquel, tierras raras (lantano, cerio, neodimio, praseodimio) y cobalto, manganeso y aluminio, que pueden disolverse produciendo gases de disolución. Los segundos compuestos contienen el electrolito y los materiales estructurales, incluidos los electrodos, los divisores y las rejillas, a menudo compuestos por metales y aleaciones no solubles. La solución de disolución ventajosamente implementada es una solución acuosa que 30 contiene de 1 M a 5 M y, en particular, aproximadamente 3 M, de ácido sulfúrico o nítrico;
- la mezcla que se va a disolver comprende compuestos sólidos procedentes del procesamiento de imanes permanentes a base de tierras raras, a menudo compuestos por aleaciones metálicas, que comprenden metales, oxidables en ciertas condiciones, en medio acuoso ácido. Los primeros compuestos son metales o aleaciones metálicas de tierras raras, solubles por oxidación. Los segundos compuestos son los elementos estructurales y los 35 compuestos que conforman la composición global de los imanes, cuya matriz metálica actúa como aglutinante entre los granos de las aleaciones metálicas. La solución de disolución ventajosamente implementada es una solución acuosa que contiene de 1 M a 8 M y, en particular, aproximadamente 3 M, de ácido nítrico o sulfúrico, o una mezcla de los mismos, con un agente oxidante; y
- 40 - la mezcla que se va a disolver comprende minerales y residuos de minería constituidos por mezclas de compuestos de óxidos metálicos. Los primeros compuestos contienen elementos metálicos oxidables en un medio acuoso oxidante, los segundos compuestos, elementos metálicos no oxidables. La solución de disolución ventajosamente implementada es una solución acuosa que contiene de 1 M a 8 M y, en particular, aproximadamente 3 M, de ácido nítrico o sulfúrico, o una mezcla de los mismos, con un agente oxidante.

45 En el contexto del procedimiento según la invención, el contacto entre la mezcla que se va a disolver, la solución de disolución y el o los tensioactivos no iónicos puede realizarse de diferentes formas en modo continuo o por lotes ("batch"). Por ejemplo, se puede hacer circular de forma continua una solución de disolución que contenga el o los tensioactivos no iónicos sobre los depósitos y/o capas que se van a disolver, enjuagando las paredes de los aparatos y las tuberías con esta solución. En el caso de los depósitos situados en el fondo de las estructuras, tales como 50 aparatos, estas estructuras pueden llenarse con la solución de disolución que contiene el o los tensioactivos no iónicos, y dejar actuar durante el tiempo necesario para disolver los sólidos. Igualmente, se puede introducir la mezcla que se va a disolver en un recipiente, de tipo cuba, llenado previamente con una solución de disolución que contenga el o los tensioactivos no iónicos.

55 Tras el contacto, la solución de disolución que contiene el o los tensioactivos no iónicos puede someterse a una agitación utilizando un medio clásico conocido por el experto en la materia.

60 Cabe señalar que el experto en la materia conoce la temperatura a la que debe producirse el contacto entre la solución de disolución que contiene el o los tensioactivos no iónicos y la mezcla que se va a disolver, y esto, en función de los compuestos que se van a disolver y de la solución de disolución utilizada.

Otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para el experto en la materia tras la lectura de los siguientes ejemplos, que se proporcionan como ilustración y no como limitación, con referencia a las 65 figuras adjuntas.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 presenta los efectos de la adición de diferentes tensioactivos sobre las cinéticas de disolución de bolas de cobre en HNO<sub>3</sub> 5 M y esto, sin agitación.

La figura 2 presenta los efectos de la adición de diferentes tensioactivos sobre las cinéticas de disolución de bolas de cobre en HNO<sub>3</sub> 5 M y esto, con agitación.

La figura 3 presenta los estados superficiales de las bolas de cobre después de la disolución en HNO<sub>3</sub> 5 M, sin tensioactivo (figura 3A) o en presencia de un tensioactivo (Glucopon) (figura 3B).

La figura 4 presenta un contraejemplo en el que la adición de un tensioactivo (L64) no tiene efecto sobre la cinética de disolución de bolas de cobre en una solución de ácido clorhídrico (pH = 0,3) y FeCl<sub>3</sub> 0,1 M, es decir, sin producción de burbujas.

La figura 5 muestra la velocidad de disolución de polvo de UO<sub>2</sub> con o sin tensioactivo (L64), determinando la velocidad de disolución el tiempo de finalización de la disolución.

**Exposición detallada de los modos de realización particulares**

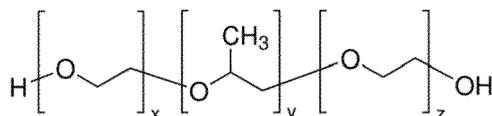
**I. Disolución de cobre metálico en ácido nítrico.**

Todos los experimentos se realizaron en un vaso de precipitados, sin agitación o con una agitación vigorosa, de manera que la disolución no esté controlada por la difusión del material disuelto o el suministro de ácido de la solución al sólido, y a la temperatura ambiente.

En los siguientes ensayos se disolvieron 0,5 g de Cu metálico en 40 ml de ácido nítrico 5 M, en presencia o no de cantidades variables de tensioactivos. Normalmente, las cantidades de tensioactivos son de 0,01 a 1 g en 40 ml.

La siguiente tabla 1 presenta los diferentes tensioactivos implementados y su efecto acelerador de la disolución. Entre éstos, encontramos:

- Glucopon 215 CS UP, que es un tensioactivo de la familia de los "alquilpoliglucósidos" conocido por ser no iónico en un medio muy ácido, y que actúa intensamente sobre la tensión superficial gas-líquido en dicho medio;
- los agentes P123, F127, L64, L35, L31 y F108, que forman parte de la familia de los poloxámeros o copolímeros tribloque no iónicos, que son polímeros en bloque de polipropilenglicol y polietilenglicol, véase la siguiente fórmula:



- 31R1, que es un poloxámero denominado "inverso", ya que los grupos de polipropileno y polietileno están intercambiados;
- p8020 - Simulsol 98, que es un ejemplo de ácido graso, es decir, un éter de un alcohol oleico y polietilenglicol según la siguiente fórmula:



Tabla 1: Resumen de los tensioactivos no iónicos utilizados con su índice HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo)

Nombre	N °CAS	MW	HLB
Pluronic P123	9003116	5800	de 7 a 9
Pluronic L35	9003116	1900	de 18 a 23
Pluronic L31	9003116	1100	de 1 a 7
Pluronic L64	9003116	2900	de 12 a 18
Pluronic 31R1	9003116	3300	de 2 a 7
Pluronic F108	9003116	14600	>24
Pluronic F127	9003116	12600	18-23
Glucopon 215 CS UP	68515731		13
P8020 - SIMULSOL 98			15,6

Esta tabla muestra que se estudió casi toda la gama de índices de HLB. Así, según el índice HLB, encontramos agentes espumantes, humectantes, emulsionantes, detergentes y solubilizantes.

El experto en la materia sabe que para el UO<sub>2</sub>, el cobre metálico y otros metales y óxidos, la disolución se produce por mecanismos químicos catalíticos o autocatalíticos. En este último caso, es el catalizador el que se produce por la

reacción de disolución. Así, la importancia de la presencia, o no, de catalizador en la superficie inmediata de los sólidos que se van a disolver es conocida por el experto en la materia. Este último actúa entonces sobre parámetros como la agitación o la carga sólida de la solución para optimizar la disolución. Esto también es particularmente cierto cuando esto implica la producción de gases de solución. De nuevo, la capacidad de nucleación de los gases, en la fracción de la solución en contacto inmediato con los sólidos, es muy sensible a la agitación del medio. Así, los resultados obtenidos sobre la disolución se presentan en las figuras 1 y 2 en función de la agitación aplicada a la solución. La figura 1 muestra los resultados sin agitación, y la figura 2 con agitación fuerte.

En ambos casos, aunque los mejores resultados no se obtengan necesariamente con los mismos tensioactivos, se observa muy claramente el aumento de las cinéticas en presencia de tensioactivos desde el momento en que se disuelven en comparación con las cinéticas obtenidas en ausencia de cualquier tensioactivo (curvas "de referencia").

En particular, en el caso con una agitación vigorosa, la disolución de control, es decir, sin tensioactivo, muestra una curva clásica que comprende un periodo denominado "de inducción" de aproximadamente 25 min. Tomando como base el trabajo de los inventores, este periodo corresponde al de una activación progresiva de los sitios de nucleación de las burbujas de gas, y por tanto, de los sitios de disolución, por la acumulación progresiva de gas disuelto. Este periodo desaparece por completo mediante la adición de tensioactivos: la nucleación de burbujas de gas se ve claramente favorecida, probablemente por una importante disminución de las tensiones superficiales.

La observación microscópica permitió comparar el estado de la superficie de las partículas en el transcurso de la disolución (figura 3). La disolución en presencia de tensioactivos, como en el caso del Glucopon 215, da lugar a un crecimiento más pronunciado de las fisuras. Esto se explica por el fomento de la disolución que produce gases desde las fisuras, particularmente por el aumento en el número de sitios de disolución activos.

Como contraejemplo, la figura 4 muestra las cinéticas de disolución de los mismos sólidos en una solución en la que no se produce gas de disolución. Esta solución está compuesta por ácido clorhídrico (pH = 0,3) y  $\text{FeCl}_3$  0,1 M. El cobre se disuelve entonces por su oxidación por parte del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en solución, produciendo  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pero sin la producción de burbujas de gas. En este caso, la adición de tensioactivos no modifica la cinética de disolución.

## II. Disolución de dióxido de uranio en ácido nítrico.

En dos vasos de precipitados que contienen 20 ml de ácido nítrico 5 M se añaden 0,01 g del tensioactivo Pluronic L64 en uno, y nada al otro.

Se introduce un gramo de polvo de dióxido de uranio ( $\text{UO}_2$ ) en cada uno de los vasos de precipitados (es decir, una concentración final objetivo de uranio de 45 g/l). En ambos casos, este polvo se dispersa inmediatamente para formar una solución opaca. Se aplica una agitación suave durante algunos segundos para dispersar el polvo en los dos vasos de precipitados.

En el caso del vaso de precipitados con el tensioactivo L64, el burbujeo comienza inmediatamente, mientras que en el vaso de precipitados sin tensioactivo (vaso de precipitados de referencia), el burbujeo tarda al menos 3 minutos en comenzar. En el vaso de precipitados con tensioactivo se constata el final de la reacción de disolución (todo el polvo se ha disuelto) después de 7 minutos: en ausencia de partículas, la solución conserva únicamente el color amarillo del nitrato de uranio; en el vaso de precipitados de referencia, sin tensioactivo, la disolución total no es efectiva hasta pasados 14 minutos. El tiempo de disolución total representado en la figura 5 es un buen indicador de la velocidad de disolución. En este caso, es dos veces superior para la solución con L64.

Los resultados de este experimento fueron reproducibles dos veces, con unas masas iniciales de  $\text{UO}_2$  variables (entre 1 g/l y 45 g/l).

## REFERENCIAS

[1] VALANT, "Hétéronucléation des bulles dans des liquides sursaturés en  $\text{CO}_2$ ", Resumen de la tesis de la Universidad de Marne-la-Vallée, 7 de octubre de 2005.

[2] LUBETKIN, "Why is it Much Easier To Nucleate Gas Bubbles than Theory Predicts?", Langmuir, vol. 19, n.º 7, 2003, págs. 2575-2587.

[3] WEI et al, "Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant", Electrochimica Acta, vol. 52, n.º 9, 2007, págs. 3323-3329.

[4] TAHA, "Effect of surfactants on the rate of solid-liquid mass transfer with gas generation at the interface", Journal of colloid and interface science, vol. 275, n.º 1, 2004, págs. 235-242.

[5] Solicitud internacional WO 2008/130592, "Process for producing hydrogen gas from sustainable biofuels or from other carbon based fuels", publicada el 30 de octubre de 2008.

[6] Solicitud de patente GB 2 264 112, "Hydrogen generating composition and method of production thereof", publicada el 22 de marzo de 1995.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de disolución selectiva de un primer compuesto sólido presente en una mezcla con respecto a al menos un segundo compuesto sólido diferente de dicho primer compuesto sólido presente también en dicha mezcla,
- 5 comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa que consiste en poner en contacto dicha mezcla con una solución de disolución en la que dicho primer compuesto sólido se disuelve generando al menos un compuesto gaseoso y en la que dicho segundo compuesto sólido se disuelve sin generar ningún compuesto gaseoso,
- 10 **caracterizado por que** dicha solución de disolución comprende al menos un tensioactivo no iónico y **por que** dicho al menos tensioactivo no iónico se añade a dicha solución de disolución antes de poner en contacto dicha solución con dicha mezcla que se va a disolver.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho o dichos tensioactivos no iónicos utilizables se eligen de la familia de los alquilpoliglucósidos o de los alquilpolieterglucósidos, de la familia de los éteres polietoxilados o de la familia de los copolímeros en bloque de óxidos de polietileno y de polipropileno.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** dicho o dichos tensioactivos no iónicos se utilizan en una cantidad total comprendida entre 0,1 y 50 g por litro de solución de disolución, particularmente, comprendida entre 0,2 y 40 g por litro de solución de disolución y, en particular, entre 0,25 y 30 g por litro de solución de disolución.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicha solución de disolución es una solución acuosa ácida o incluso muy ácida o una solución acuosa alcalina o incluso muy alcalina.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** dicha solución de disolución se elige entre soluciones acuosas de ácido clorhídrico (HCl), de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), de ácido fluorhídrico (HF), de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), y sus mezclas.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicha solución de disolución se elige entre soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH), de hidróxido de potasio (KOH), de hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), de hidróxido de litio (LiOH), de hidróxido de cesio (CsOH), y sus mezclas.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** dicha mezcla que se va a disolver se presenta en forma compacta o en forma de partículas.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** dicha mezcla que se va a disolver es un residuo de fabricación o un producto sólido procedente de la fabricación de elementos combustibles nucleares, un producto sólido procedente del procesamiento de combustibles nucleares irradiados, tierra contaminada, un residuo sólido de equipos eléctricos o electrónicos, un residuo industrial, compuestos sólidos procedentes del procesamiento de pilas y baterías usadas, del procesamiento de imanes o del procesamiento minero, o incluso un mineral.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** dicho primer compuesto es óxido de uranio en un producto sólido procedente de la fabricación de elementos combustibles nucleares o un producto sólido procedente del procesamiento de combustibles nucleares irradiados con, como segundo(s) compuesto(s), óxido de plutonio, óxidos mixtos de uranio y plutonio o incluso productos de fisión no necesariamente en forma de óxido, siendo la solución de disolución una solución acuosa que contiene ácido nítrico de 3 M a 8 M.
- 50 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** dicho primer compuesto es cobre en forma metálica en un residuo industrial que contiene una mezcla de acero y cobre con, como segundo compuesto, hierro, una aleación de hierro-níquel-cromo o acero, siendo la solución de disolución una solución acuosa que contiene ácido nítrico de 3 M a 8 M.
- 55 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la mezcla que se va a disolver comprende compuestos sólidos procedentes del reciclaje de baterías o pilas usadas, siendo los primeros compuestos metales, óxidos metálicos o compuestos intermetálicos constituidos por níquel, tierras raras, cobalto, manganeso y aluminio, conteniendo los segundos componentes el electrolito y los materiales estructurales, incluidos los electrodos, los separadores y las rejillas, y siendo la solución de disolución una solución acuosa que contiene de 1 M a 5 M de ácido sulfúrico o nítrico.
- 60 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la mezcla que se va a disolver comprende compuestos sólidos procedentes del procesamiento de imanes permanentes, siendo los primeros compuestos metales o aleaciones metálicas de tierras raras, solubles por oxidación, siendo los segundos compuestos los elementos estructurales y los compuestos que conforman la composición global de los imanes, cuya matriz metálica actúa como aglutinante entre los granos de las aleaciones metálicas, y siendo la solución de disolución una solución acuosa que contiene de 1 M a 8 M de ácido nítrico o sulfúrico, o su mezcla, con un agente oxidante.
- 65

5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la mezcla que se va a disolver comprende minerales y residuos de minería constituidos por mezclas de compuestos de óxidos metálicos, conteniendo los primeros compuestos elementos metálicos oxidables en un medio acuoso oxidante, los segundos compuestos de los elementos metálicos no oxidables, y siendo la solución de disolución una solución acuosa que contiene de 1 M a 8 M de ácido nítrico o sulfúrico, o su mezcla, con un agente oxidante.

10 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** tras dicho contacto, dicha solución de disolución que contiene dicho o dichos tensioactivos no iónicos se somete a una agitación.

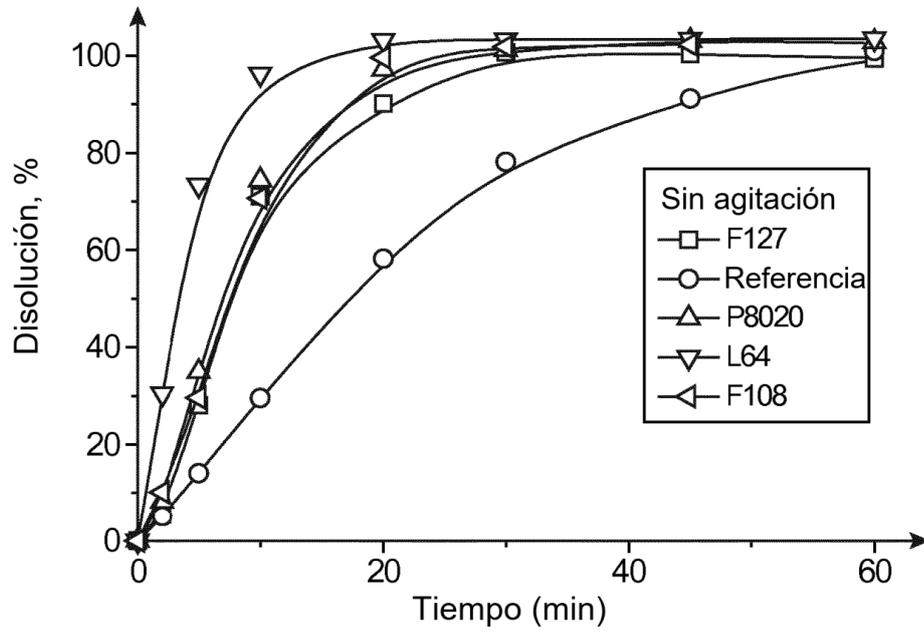


FIG.1

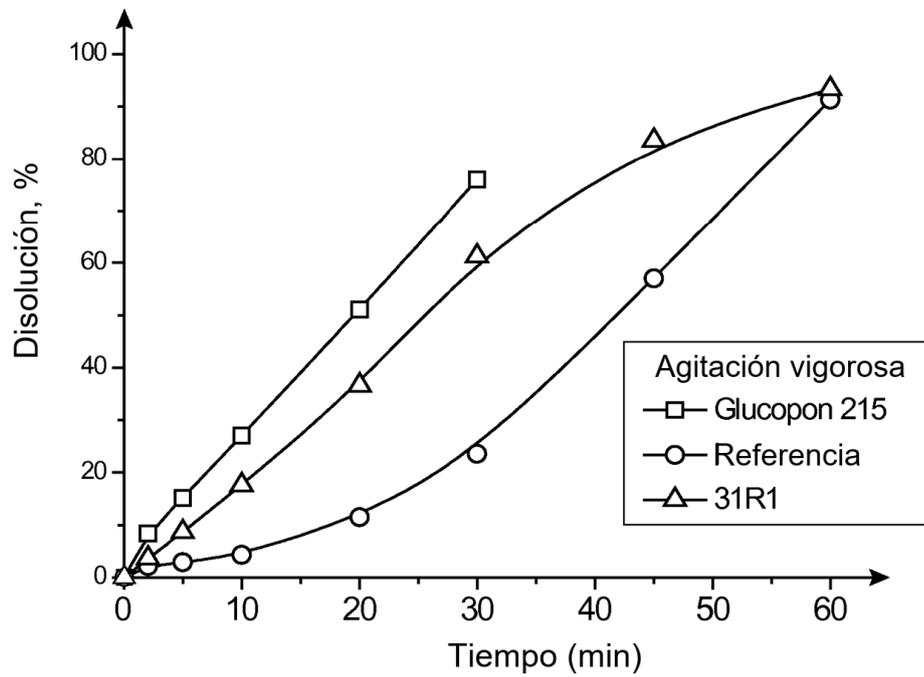


FIG.2

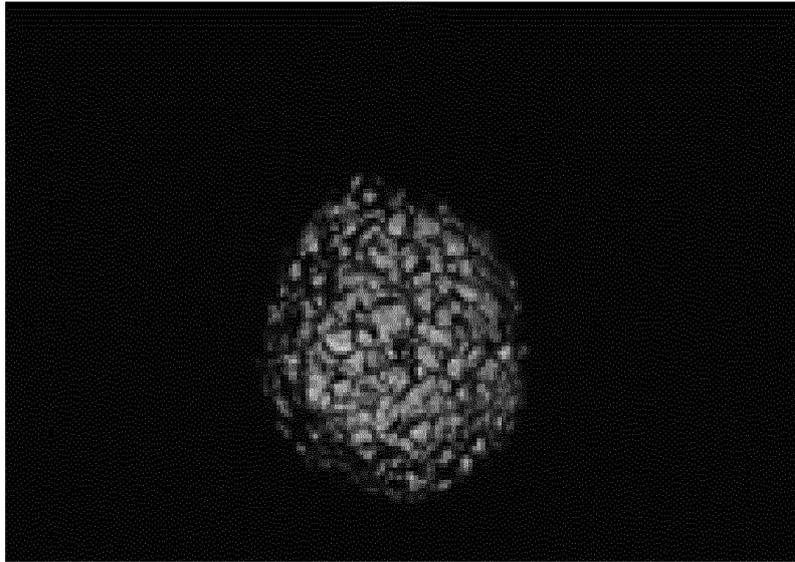


FIG.3A

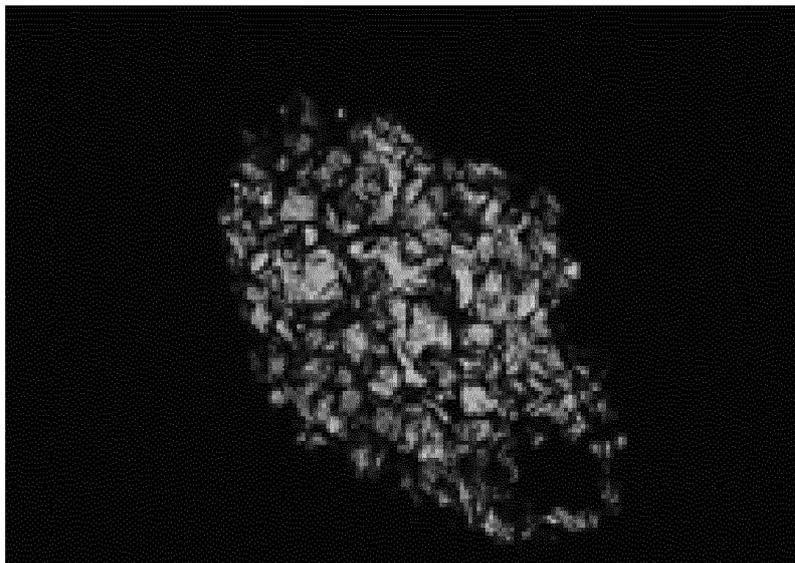


FIG.3B

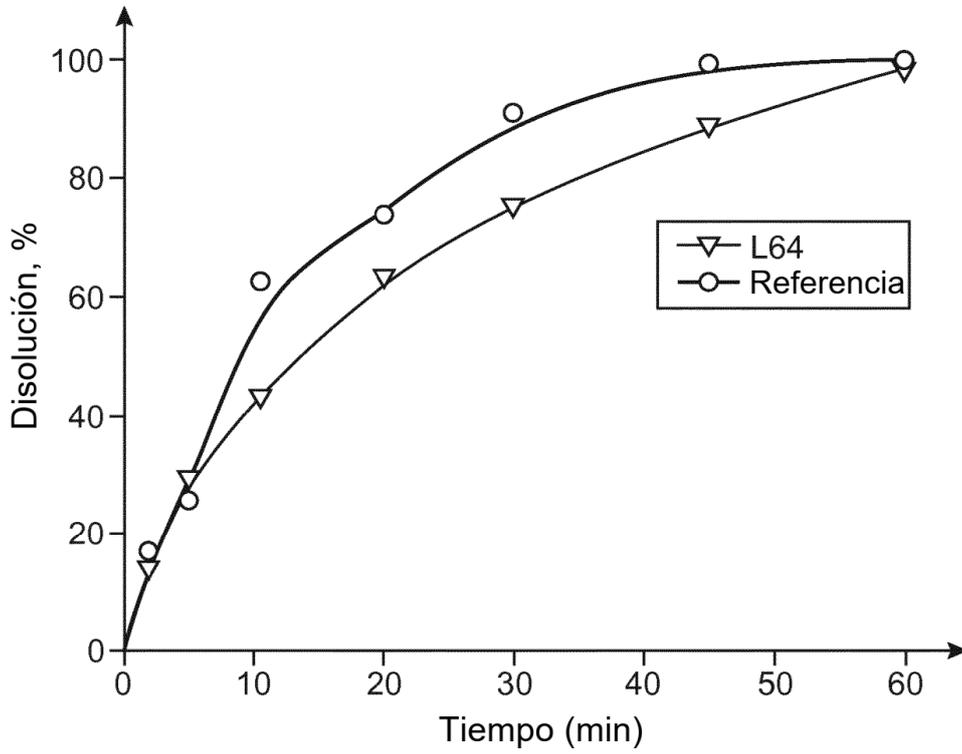


FIG.4

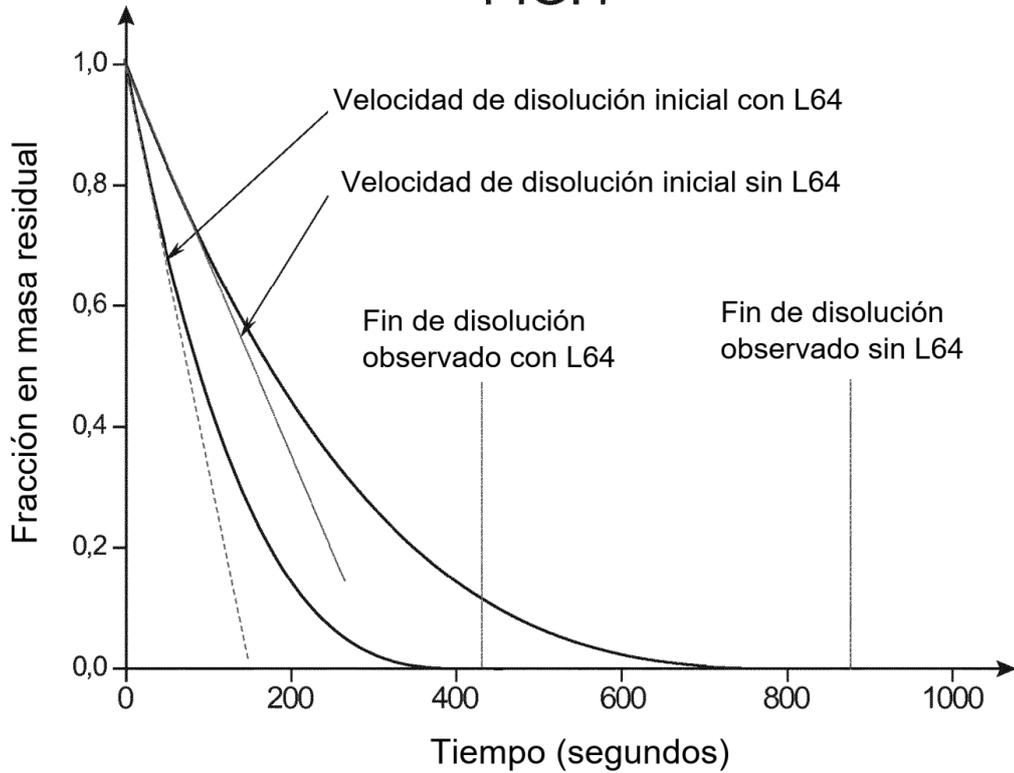


FIG.5